

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»

А.В. ШУЛЬГА

КОМПОЗИТЫ

Часть 1

**Основы материаловедения
композиционных материалов**

Рекомендовано к изданию
УМО «Ядерные физика и технологии»

Москва 2013

УДК 620.22 —419(075.8)
ББК 30.36я7
Ш 95

Шульга А.В. **КОМПОЗИТЫ. Ч. 1. Основы материаловедения композиционных материалов.** М.: НИЯУ МИФИ, 2013. 96 с.

Рассмотрены основные вопросы классификации композитов, их структуры и свойств, определяющие материаловедческий подход к освещению этого перспективного направления развития современных материалов. Особое внимание уделено анализу стабильности структуры конструкционных композиционных материалов с точки зрения совместимости компонентов и свойств границ раздела. Приведены основные способы получения композитов, а также перспективные методы, в частности, с использованием быстрозакаленных сплавов и порошковой металлургии, преимущественно для конструкционных композитов. Используются результаты многолетней научной работы автора по исследованию быстрозакаленных жаропрочных суперсплавов и сталей для энергонапряженной техники. Представлены новые типы композиционных материалов, их служебные свойства, а также области применения композитов.

Книга предназначена для студентов старших курсов, специализирующихся в области физического материаловедения и технологии получения материалов.

Подготовлена в рамках Программы создания и развития НИЯУ МИФИ.

Рецензент д-р физ.-мат. наук, проф. ИМЕТ РАН В.Ф. Шамрай

ISBN 978-5-7262-1836-6

© *Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», 2013*

Редактор М.В. Макарова

Подписано в печать 15.11.2013. Формат 60х84 1/16.

Печ.л. 6,0. Уч.-изд.л. 6,0. Тираж 110 экз.

Изд. № 1/6. Заказ № 26.

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».
115409, Москва, Каширское ш., 31.*

*ООО «Полиграфический комплекс «Курчатовский».
144000, Московская область, г. Электросталь, ул. Красная, д. 42.*

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. КОМПОЗИТЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	8
2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	11
2.1. Полимерные композиты (углепластики, стеклопластики)	15
2.2. Металлические композиты.....	29
2.3. Керамические композиты.....	48
2.4. Углерод-углеродные композиты.....	51
3. УПРУГИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ.....	54
4. СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ.....	58
4.1. Совместимость компонентов композита.....	58
4.2. Стабильность границ раздела композита.....	76
5. ПРОИЗВОДСТВО ПОРОШКОВ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ ..	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	96

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы определяют как материалы, сочетающие разнородные по составу, структуре, форме и свойствам компоненты с отчетливо выраженной границей раздела между ними.

Современные композиционные материалы представляют собой результат развития материаловедения в направлении создания гетерогенных материалов, основанный на реализации сочетания уникальности свойств компонентов, в том числе и синергетического эффекта, с использованием специальных методов получения и обработки.

Следует отметить неразрывную связь материаловедения и технологии получения материалов, поскольку в само понятие «материаловедение» входят вопросы не только связанные с влиянием различного вида воздействий на материал, его структурно-фазовое состояние и свойства, их взаимосвязь, но и с использованием этих воздействий при получении изделий. Выделение технологии как самостоятельного раздела обусловлено необходимостью научного обоснования высоких технологий и технологическими достижениями в получении уникальных свойств новых материалов.

Создание современных композиционных материалов является примером определяющего влияния разработки новых технологий.

Уникальные свойства современных углепластиков и углерод-углеродных композитов в значительной мере достигнуты благодаря разработке методов получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон.

В условиях работы конструкционных энергонапряженных материалов, близких к исчерпанию возможностей дальнейшего повышения свойств, применяемых традиционных сплавов, создание композитов является решением проблемы достижения комплекса уникальных свойств, в частности сочетания высокой прочности и малой плотности, т. е. высокой удельной прочности. Характерным примером является *создание углепластиков*.

Следует отметить, что использование композиционных материалов имеет весьма продолжительную историю. С давних времен в строительстве и быту применялись композиты, накоплен богатый опыт получения и применения таких материалов. Однако научный подход к созданию композитов и интенсивное развитие материаловедения композитов характерны для начала космической эры и развития ядерной энергетики во второй половине XX в.

В области жаропрочных материалов для энергонапряженной техники уже классическим примером **дисперсных композиционных материалов (ДКМ)** являются дисперсно-упрочненные «сплавы» на основе алюминия и никеля: САП-, ДУ-материалы. Дисперсно-упрочненный «сплав» САП (спеченный алюминиевый порошок) был создан в 1947 году (SAP – Sinter Aluminium Pulver в Германии) и позже получил международное распространение под маркой SAP – Sintered Aluminum Powder) путем холодного прессования и последующего спекания дисперсного порошка алюминия и его оксида Al_2O_3 , т. е. методом порошковой металлургии (без плавления), являющейся одним из основных методов получения композитов.

Следует отметить, что в материаловедении под термином сплавы понимают материалы, полученные сплавлением (т. е. путем нагрева до температур, превышающих температуру плавления компонентов), структурно-фазовое состояние которых определяется процессами кристаллизации, а также реакциями в твердофазной области, в частности полиморфными превращениями, распадом пересыщенных твердых растворов и др.

Методы порошковой металлургии принципиально отличаются тем, что позволяют получить материалы и готовые изделия без плавления компонентов. В связи с этим их относят к методам получения композиционных материалов.

Следует отметить, что современные методы порошковой металлургии с применением высокоэнергетических шаровых мельниц позволяют из исходных порошков чистых элементов получить порошки соединений, например из порошков титана и алюминия – алюминид титана. Это обусловлено протеканием процессов межатомного взаимодействия наночастиц обрабатываемых порошков без перевода их в жидкую фазу. В связи с этим метод получил на-

звание *механического легирования (mechanical alloying)* и полученные композиты – соответствующую марку, например МА6000.

Дисперсно-упрочненные материалы на основе алюминия, никеля, вольфрама, молибдена и др., полученные порошковой металлургии характеризуются наличием эффекта упрочнения высокодисперсными, высокопрочными и термодинамически устойчивыми частицами оксидов алюминия, гафния, тория, введенными в матрицу либо технологическим путем, либо внутренним окислением.

Отличительной особенностью этих гетерогенных материалов – дисперсно-упрочненных композитов (ДКМ) – является то, что они получены не в результате распада пересыщенного твердого раствора, как в случае дисперсионно-твердеющих (дисперсионно-упрочненных) сплавов, и поэтому характеризуются более **высокой стабильностью структурно-фазового состояния**.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по созданию ДУО-, ODS-коррозионно-стойких сталей (Oxide Dispersion Strengthened stainless steels) для ядерной энергетики, ДУО-, ODS-никелевых суперсплавов для авиационно-космической техники.

Эвтектические композиционные материалы (ЭКМ) или «естественные» композиты, полученные методом направленной кристаллизации, в основном, никелевых жаропрочных сплавов эвтектического состава, имеют высокую стабильность структурно-фазового состояния вследствие высокой степени совершенства межфазных границ. Структура «естественных» композитов в отличие от традиционных литейных эвтектических сплавов характеризуется направленной ориентацией пластинчатых или волокнистых эвтектических фаз, дисперсность которых в перпендикулярном направлении зависит от скорости направленной кристаллизации и может быть весьма высокой. В связи с этим уровень прочностных свойств ЭКМ существенно превышает уровень свойств традиционных эвтектических сплавов.

Развитие традиционного металловедения в области создания новых высокопрочных сплавов обусловлено, в основном, повышением эффективности твердорастворного и дисперсионного упрочнения в результате совершенствования состава сплавов, а также технологии термомеханической и термической обработки слитков и полуфабрикатов.

Металловедение быстрозакаленных сплавов, получаемых методами высокоскоростного охлаждения расплава при полном или частичном подавлении нормального фазового превращения – кристаллизации (сущность процесса быстрой закалки), открывает перспективы создания аморфных, квазикристаллических, нано- и микрокристаллических сплавов, **нанокмпозитов** с уникальными свойствами. Быстрозакаленные сплавы рассматриваются как перспективные упрочняющие компоненты и матрицы при создании композитов.

Материаловедение композиционных материалов в значительной мере основывается на изучении вопросов совместимости компонентов с точки зрения их физико-химического взаимодействия, а также структуры границ раздела и свойств композитов при использовании различных методов получения.

Классификация композиционных материалов является фундаментом, позволяющим систематизировать весьма обширный научно-технический опыт по разработке и применению композитов, изучению их структуры и свойств, способствует обоснованию критериев выбора компонентов и принципов создания композиционных материалов. Разработка новых высокотемпературных композиционных материалов для энергонапряженной техники в значительной степени основывается на применении быстрозакаленных сплавов и решении проблем совместимости компонентов, что нашло отражение в приведенных результатах многолетней научно-исследовательской работы автора по изучению их структуры и свойств. Защитные композиты являются актуальным направлением получения уникальных теплозащитных и радиационно-стойких композиционных материалов. Композиционные покрытия с высокими износостойкими, гидроизоляционными, вибропоглощающими свойствами находят все более широкое применение в строительстве, судостроении, авиации, машиностроении и других отраслях. Активное применение композитов в медицине определяется в значительной степени их биосовместимостью, высокой удельной прочностью, износостойкостью, долговечностью.

1. КОМПОЗИТЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Композиты представляют собой искусственное объемное сочетание разнородных по форме и свойствам компонентов с границей раздела между ними, характеризующееся реализацией преимуществ каждого из компонентов.

Существуют композиты на базе пластиков, металлов, керамики, стекол, углерода, и других материалов. Следует подчеркнуть, что наука о композиционных материалах (раздел материаловедения) сформировалась на рубеже 60-х годов, и разрабатывалась главным образом для решения проблемы улучшения механических характеристик конструктивных композитов. В последние годы в связи с расширением комплекса свойств, реализуемых с помощью полимерных композиционных материалов, значительно расширились исследования по созданию функциональных композиционных материалов медицинского и биологического назначения, газонаполненных композиционных материалов, тепло-, электропроводных КМ и др.

В этой связи следует отметить, что современное определение композиционных материалов предполагает выполнение следующих условий:

- композиция должна представлять собой сочетание разнородных материалов, состав, форма и распределение которых могут быть определены заранее;

- компоненты композиции образуют ее при объемном сочетании с четкой границей раздела;

- композиция характеризуется свойствами, которыми не обладают компоненты в отдельности.

Обычно в гетерогенной структуре композиционного материала выделяют матрицу и наполнитель (армирующий компонент).

Матрицей называют компонент, непрерывный по объему, а **армирующим (упрочняющим)** – компонент, введенный с целью достижения заданного уровня свойств.

В качестве примера можно привести железобетон. В этом случае матрица – бетон, характеризующийся высокой прочностью на сжатие, а армирующий компонент – стальная арматура, которая

изготавливается из прочной (арматурной) стали и имеет рельеф, получаемый определенным способом прокатки. Рельеф на поверхности арматуры обеспечивает прочную механическую связь на границе и, соответственно, прочность бетона при приложении растягивающих нагрузок.

Современные композиционные материалы по характеристикам удельной прочности и жесткости, прочности при высокой температуре, сопротивлению усталостному разрушению и другим свойствам значительно превосходят конструкционные сплавы.

Матрица обычно является компонентом, несущим нагрузку, а роль упрочняющего компонента заключается в формировании оптимальной дислокационной структуры в процессе обработки давлением и при термообработке. Широко применяются композиты, армированные высокопрочными и высокомодульными непрерывными волокнами.

При создании композитов одновременно конструируется материал и изделие с учетом влияния ориентации и формы наполнителя, технологии изготовления (порошковая металлургия, пропитка, газofазные технологии и др.).

Критерии конструирования композитов можно определить следующим образом:

- определение требуемых свойств материала и изделия, выбор компонентов;

- определение физико-химической, механической, технологической совместимости;

- определение геометрии расположения компонентов и технологии изготовления композита.

Таким образом, при создании композитов обычно осуществляется выбор компонентов:

- совместимых в максимально широком интервале температур;

- стойких к окислению;

- с оптимальными технологическими свойствами.

Образование прочного соединения между матрицей и армирующими компонентами является одной из основных задач при создании композита. Решение данной проблемы осуществляется на основе анализа межфазного взаимодействия матрицы и армирующего компонента.

Равновесные диаграммы состояний и анализ кинетики взаимодействия компонентов являются эффективным средством при выяснении вопросов совместимости, выборе оптимальных способов повышения стабильности структурно-фазового состояния и свойств композитов.

Разные классы композиционных материалов обычно обладают одним или несколькими преимуществами по таким свойствам, как:

- высокая удельная прочность,
- высокая жесткость;
- высокая износостойкость;
- высокая усталостная прочность;
- размерная стабильность;
- коррозионная стойкость и др.

Обычно не удается добиться одновременно универсального выполнения набора требований.

К недостаткам композиционных материалов можно отнести некоторые их характеристики:

- высокую стоимость;
- анизотропию свойств;
- высокую наукоемкость производства;
- необходимость специального оборудования;
- необходимость специальных видов сырья;
- необходимость развитого высокотехнологичного производства.

Указанные недостатки не снижают актуальности и интенсивности работ по созданию новых перспективных композиционных материалов на основе развития материаловедения композитов.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Свойства композитов определяются не только химическим составом, структурой компонентов, но также формой (геометрией), размерами, количеством и характером распределения наполнителя (схемой армирования).

В связи с этим композиционные материалы классифицируют по следующим критериям:

- форма (геометрия) наполнителя;
- схема армирования (расположение) его в матрице;
- природа компонентов;
- механизм упрочнения.

Существующие композиционные материалы по форме (геометрии) наполнителя разделяют на три основные группы: дисперсно-упрочненные, упрочненные частицами, нульмерные (1); армированные волокном одномерные (2) и двумерные (3), в которых используется наполнитель в виде листов, слоев (рис. 2.1).

Для улучшения комплекса свойств или повышения какого-либо свойства при армировании композиционных материалов одновременно используют наполнители различной формы. Например, для увеличения прочности связи между одномерными наполнителями (стеклянным или углеродным волокном) и полимерной матрицей в нее вводят нульмерный наполнитель (частицы карбида кремния и др.). С этой же целью применяют армирование наполнителями одной формы, но разного состава. Так, для повышения модуля упругости композиционных материалов с полимерной матрицей, армированной стеклянным волокном, дополнительно вводят волокна бора.

На рис. 2.1 приведены примеры некоторых типов общей классификации композитов по форме (геометрии) наполнителя, а также по схеме армирования.

Нульмерными называют наполнители в виде дисперсных частиц, имеющие в трех измерениях весьма малые соизмеримые размеры.

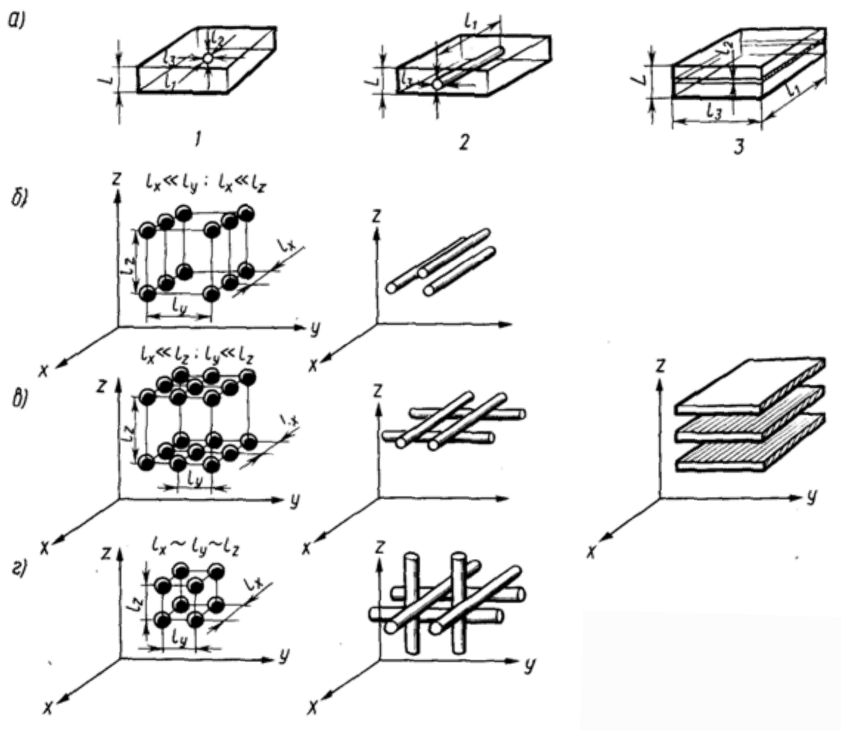


Рис. 2.1. Классификация композиционных материалов по форме наполнителя (а) и схеме армирования (б, в, г)

Одномерные наполнители – волокна, нити, проволоки – имеют малые размеры в двух направлениях и значительно превосходящий их размер в третьем измерении. **Двумерные** наполнители, представляющие собой листы, слои, пластины, ткань, характеризуются двумя размерами, соизмеримыми с размером композиционного материала и значительно превосходящие третий размер.

По форме наполнителя композиционные материалы в основном разделяют на дисперсно-упрочненные (ДКУ) и волокнистые (ВКУ). **Дисперсно-упрочненными** называют композиционные материалы, упрочненные нульмерными наполнителями. К **волокнистым** относят композиционные материалы, упрочненные одно-

мерными армирующими компонентами. Слойные композиты имеют двумерные наполнители.

По схеме армирования композиционные материалы подразделяют на три группы: с одно-, двух- и трехосным армированием (см. рис. 2.1, б – г). Для одноосного (линейного) армирования используют нуль- и одномерные наполнители (см. рис. 2.1, б). Нульмерные располагаются так, что расстояние между ними вдоль одного направления значительно меньше, чем по двум другим. В этом случае объемное содержание наполнителя составляет 1 – 5 %. Одномерные наполнители при этом располагаются параллельно друг другу. При двухосном (плоскостном) армировании используют нуль-, одно- и двумерные наполнители (см. рис. 2.1, в). Нульмерные и одномерные наполнители располагаются в плоскостях, параллельных друг другу. При этом расстояние между ними в пределах плоскости значительно меньше, чем между плоскостями. При таком расположении нульмерного наполнителя его содержание достигает до 15 %. Одномерные наполнители расположены также в параллельных плоскостях. При этом в пределах каждой плоскости они расположены параллельно, а по отношению к другим плоскостям обычно под разными углами. Двумерные наполнители расположены параллельно друг другу. Трехосное (объемное) армирование характеризуется отсутствием преимущественного направления в распределении наполнителя. Для армирования используют нуль- и одномерные наполнители (см. рис. 2.1, г). Расстояние между нульмерными наполнителями одного порядка. В этом случае их объемное содержание может превышать 15 %. Одномерные наполнители размещают в трех взаимно перпендикулярных плоскостях.

Композиционные материалы, которые содержат два и более различных наполнителя, называют *полиармированными*.

По природе компонентов композиционные материалы классифицируют на следующие типы композитов:

- содержащие компоненты-металлы;
- содержащие компоненты-неметаллы;
- углеродные композиты;
- органические композиты.

По механизму упрочнения выделяют два основных наиболее распространенных типа композитов:

композиты с матрицей, армированной высокопрочными элементами: волокнами (ВКМ), листами, слоями (роль матрицы состоит в перераспределении нагрузки);

дисперсно-упрочненные композиты (ДКМ), в которых матрица представляет собой основной компонент, несущий нагрузку, а роль армирующего компонента, упрочняющей фазы, состоит в формировании субструктуры в процессе изготовления, термообработки материала и стабилизации структурно-фазового состояния в условиях эксплуатации.

По природе матрицы композиционные материалы классифицируют на следующие основные типы:

полимерные композиты, в том числе стеклопластики, углепластики;

металлические композиты, в том числе ДКМ типа дисперсно-упрочненных сплавов, волокнистых и др.;

керамические композиты, на основе керамик с дисперсным или армированием или упрочнением волокнами;

углерод-углеродные композиты, представляющие собой углеродную матрицу в аморфном или частично кристаллическом состоянии, армированную высокопрочными или высокомодульными углеродными волокнами.

Существенное влияние на структурно-фазовое состояние композиционных материалов оказывает метод получения, поскольку это определяет, например, интенсивность взаимодействия компонентов, прочность связи на границе раздела и, следовательно, свойства композита.

Основные методы получения можно классифицировать как **твердофазные** (например, порошковая металлургия, обработка давлением), **жидкофазные** (в частности, методы пропитки и направленной кристаллизации), **газофазные** и **электрохимические** (методы осаждения-напыления). При получении металлических композитов методами осаждения-напыления матричный металл наносят на волокна из парогазовой фазы, с помощью плазмы, из растворов солей или других химических соединений и т.д.

2.1. Полимерные композиты (углепластики, стеклопластики)

Полимерные композиты имеют весьма продолжительную историю. В конце первой половины XX в. на базе современного материаловедения были разработаны прочные и легкие стеклопластики и из них производство широкого спектра изделий. Современную авиацию, ракетно-космическую технику, судостроение, машиностроение трудно представить без полимерных композитов. Все большее развитие этих отраслей техники приводит к все более широкому применению в них композитов и достижению высокого качества этих материалов. Для полимеров характерна широкая возможность регулирования состава, структуры и свойств.

Основными достоинствами полимеров, которые во многом определяют преимущества полимерных композитов, являются:

- низкая стоимость;
- простота изготовления;
- малая энергоемкость;
- малая отходность методов получения и обработки;
- невысокая плотность;
- высокая стойкость к агрессивным средам;
- высокая стойкость к ударным нагрузкам;
- низкая теплоемкость;
- высокие радио- и электротехнические свойства.

К недостаткам полимерных композитов относятся:

- низкая термо- и теплостойкость;
- большое тепловое расширение;
- склонность к ползучести и релаксации;
- горючесть.

Многие из ПКМ легче и прочнее алюминиевых и титановых сплавов, их применение позволяет снизить вес изделия (самолета, ракеты, космического аппарата) и, соответственно, сократить расход топлива, стоимость конструкции и ее эксплуатации. В настоящее время в авиации используют от 7 до 25 % по массе полимерных композитов, что снижает вес изделия на 5–30 %. Многообразие армирующих волокон и полимерных связующих, а также схем

армирования позволяет направленно регулировать прочность, жесткость, уровень рабочих температур и другие свойства ПКМ.

Эффективными средствами достижения уникальных свойств является сочетание волокон с различными упруго-прочностными свойствами (например, борных, стеклянных, углеродных и органических), а также нитевидных кристаллов и дискретных волокон в полимерной матрице. Важнейшее достоинство ПКМ, как и большинства композитов, – возможность создавать изделия с заранее заданными свойствами, наиболее полно отвечающими характеру и условиям их работы. С использованием ПКМ изготавливают однослойные изделия или многослойные конструкции. Комбинированные конструкции могут обеспечивать снижение массы до 50% по сравнению с массой металлической конструкции равной прочности, а также повышение жесткости, демпфирующей способности и увеличение срока службы. Более четверти мирового объема производства полимерных композитов (1–5 млн т) используются в строительной отрасли, широкое применение ПКМ находят в производстве бытовой техники, спортивного инвентаря и др.

Компонентами ПКМ – армированного пластика – являются **наполнитель** (волокна, частицы) и **полимерная матрица**. В качестве матрицы используются широкий спектр полимерных материалов (полимерных связующих – смол), а в качестве наполнителей – различные по природе, структуре и размерам материалы. В основном наполнители вводят в полимеры с целью повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик, без значительного увеличения стоимости.

Основную механическую нагрузку ПКМ несут армирующие волокна, именно они определяют прочность и жесткость (модуль упругости) материала.

Полимерные волокна, высокопрочные и высокомодульные, широко используют в качестве армирующих волокон. Для них характерны низкая плотность, высокая удельная прочность при растяжении, достаточная прочность при сжатии и изгибе, высокое сопротивление динамическим нагрузкам. Полимеры для изготовления таких волокон делятся на жесткоцепные (полипарафенилентерфталамид – кевлар и полибензоатиазол) и гибкоцепные (полиэтилен и поливиниловый спирт). Полиэтиленовые волокна могут

иметь высокие прочность и модуль упругости при весьма низкой плотности, но их недостатки заключаются в низких рабочих температурах (до 100 °С) и в плохой адгезии к большинству полимерных смол – матриц. Среди композитов этого типа можно выделить **органопластики** (ПКМ, армированные органическими природными и синтетическими полимерными волокнами, нитями, жгутами, тканями и др).

Полимерные матрицы – связующие (смолы) – делятся на два основных класса: **термореактивные и -пластичные**. Первые обычно представляют собой сравнительно низковязкие жидкости (при температуре переработки), которые после пропитки армирующего компонента (волокон, нитей, лент, тканей) за счет химических реакций превращаются в твердую полимерную матрицу. Этот химический процесс называется отверждением. Вторая группа – линейные полимеры, которые могут при повышении температуры многократно переходить в жидкое расплавленное состояние.

К материалам матриц полимерных композиционных материалов существует ряд требований по следующим основным свойствам:

- прочность, жесткость, теплостойкость;
- пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость;
- технологичность и перерабатываемость.

К преимуществам термореактивных матриц относятся хорошая технологичность, сравнительно низкие температуры отверждения, хорошая адгезия. К недостаткам можно отнести низкую вязкость разрушения, невозможность вторичной обработки, длительность отверждения, значительную химическую усадку. Достоинствами термопластичных матриц являются возможность вторичной обработки, небольшое время отверждения, пластичность и технологичность. К недостаткам относится возможность перехода в жидкое состояние с повышением температуры. В настоящее время имеет место тенденция перехода от термореактивных матриц к термопластичным.

Граница раздела между армирующим компонентом (волокном) и матрицей в значительной степени определяет уровень свойств композитов. В связи с этим при изготовлении ПКМ обычно проводят специальную обработку волокон для улучшения адгезии:

на стеклянные волокна наносят специальные химические вещества (так называемые аппреты);

углеродные волокна подвергают окислению;

полиэтиленовые волокна обрабатывают в плазме.

Для наиболее распространенных ПКМ, армированных стеклянными, углеродными и полимерными волокнами, в табл. 2.1 приведены основные их свойства. Углепластики, как следует из таблицы имеют максимальные значения удельной прочности при различных схемах нагружения, а также удельного модуля при растяжении, сдвиге, что в сочетании с уникальной размерной стабильностью этих композитов при неравномерном нагреве обеспечило их интенсивное применение в конструкциях установок газофазного обогащения урана с использованием центрифуг и в конструкциях телескопов для аэрокосмической техники.

Таблица 2.1. Свойства волокнистых полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидной матрицы

Характеристика	Стеклопластики	Углепластики	Арамидные волокна
Плотность, г/см ³	2,07	1,52	1,38
Прочность при растяжении вдоль волокон, МПа	1080	1670	1370
Прочность при растяжении поперек волокон, МПа	34,3	41,2	27,5
Модуль упругости при рас- тяжении вдоль волокон, ГПа	39,2	130,0	75,5
Модуль упругости при рас- тяжении поперек волокон, ГПа	8,9	6,2	5,5
Прочность при сжатии вдоль волокон, МПа	590	1100	275
Прочность при сжатии по- перек волокон, МПа	137	137	137
Прочность при внутри слое- вом сдвиге, МПа	62	62	44
Прочность при межслойном сдвиге, МПа	78	98	69
Модуль сдвига, ГПа	3,4	4,8	2,1
Коэффициент Пуассона	0,30	0,25	0,34

Полимерные композиционные материалы, армированные волокнами, классифицируют, в частности, согласно схеме на рис. 2.2. Следует отметить, что часто используют вместо CFRTS обозначение CFRP и буква Р соответствует всем пластмассам, а не только термореактивным смолам. Обозначение CFRP первоначально соответствовало армированным пластмассам на основе термореактивной матрицы. В настоящее время в качестве связующего по-прежнему чаще используются термореактивные смолы. Поэтому в большинстве случаев обозначения CFRP и CFRTS считают идентичными.

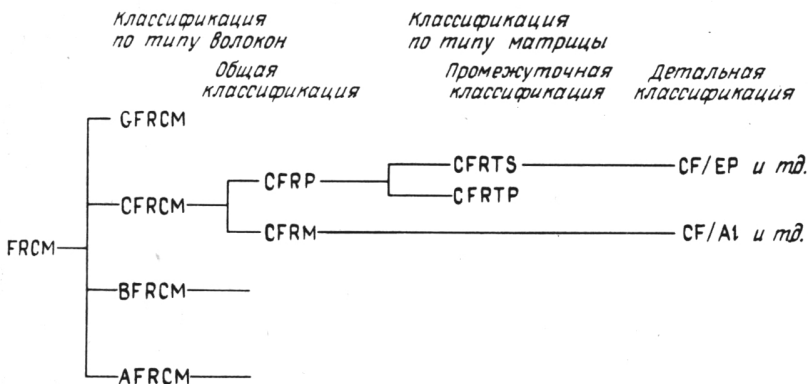


Рис. 2.2. Классификация композиционных материалов, армированных волокнами. FRCM – композиционные материалы, армированные волокнами; GFRCM – композиционные материалы, армированные стеклянными волокнами; CFRCM – композиционные материалы, армированные углеродными волокнами; BFRCM – композиционные материалы, армированные борными волокнами; AFRCM – композиционные материалы, армированные арамидными волокнами; CFRP – углепластики; CFRTS – термореактивные смолы, армированные углеродными волокнами; CFRTF – термопласты, армированные углеродными волокнами; CF/EP – эпоксидные углепластики; CF/Al – композиционные материалы на основе алюминия и углеродных волокон

Полимерные композиционные материалы создают также путем диспергирования газообразной фазы в полимерной матрице. К таким материалам относятся газонаполненные пластмассы и резины.

Газонаполненные полимеры подразделяются на пенопласты, поропласты, интегральные и синтактные пены. Схема структуры этих ПКМ показана на рис. 2.3.

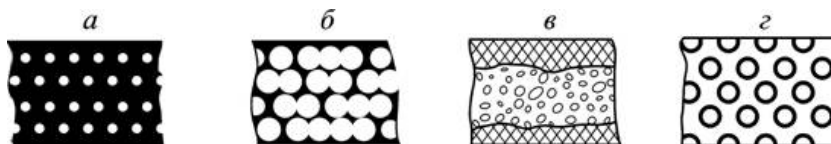


Рис. 2.3. Схемы типов структур газосодержащих полимеров: *а* – закрытая пористая; *б* – открытая пористая; *в* – интегральная; *г* – синтактная пена

Пенопласты имеют газовые ячейки, не сообщающиеся между собой, т.е. материал имеет закрытую пористую структуру (рис. 2.3, *а*). **Поропласты** имеют открытую пористую структуру (рис. 2.3, *б*), поскольку газовые пузырьки сообщаются между собой. В реальных газонаполненных полимерах обычно присутствуют в определенной степени и сообщающиеся, и замкнутые ячейки.

У интегральных пен наружные слои материала являются монолитными, а внутренние имеют ячеистую структуру (рис. 2.3, *в*). Особое место занимают синтактные пены (рис. 2.3, *г*). Они имеют закрытую пористую структуру, но газовые пузырьки созданы не путем вспенивания полимера, выделяющимся в процессе формирования газом, а с помощью мелких газонаполненных шариков (стеклянных или полимерных), которые связываются жидкой полимерной матрицей, сохраняя форму и размеры.

Существуют также пористые резины, которые могут иметь закрытую и открытую пористую структуру. Особенностью пористых резин является их способность к объемной деформации сжатия.

Под воздействием сжимающей нагрузки пористые резины благодаря эластичной матрице и газообразному наполнителю могут уменьшаться в объеме, а после ее снятия – восстанавливаться. Некоторые вспененные пластмассы – пенополиэтилен, пенополиуретан, пенополивинилхлорид и другие – обладают аналогичными свойствами.

Газонаполненные полимерные композиты вследствие наличия газообразной фазы характеризуются высокими тепло- и звукоизо-

ляционными свойствами, способностью к демпфированию, низкой плотностью и другими уникальными характеристиками.

Стеклопластики представляют собой вид композиционных материалов, состоящих из стекловолокнуистого наполнителя (стеклянное волокно, волокно из кварца и др.) и связующего вещества (термореактивные и термопластичные полимеры).

Стеклопластики имеют малую плотность, высокую прочность и удельную прочность, низкую теплопроводность, биологическую стойкость, влагостойкость, характерную для полимеров. Они являются наиболее дешевыми полимерными композитами.

Временное сопротивление стекловолокнуитов (ВКМ) повышается приблизительно в три раза по мере увеличения объемного содержания наполнителя до 80 % и достигает 700 МПа при армировании непрерывными волокнами (нитеями) (рис. 2.4).

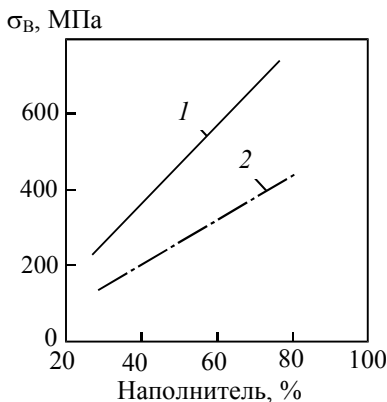


Рис. 2.4. Зависимость прочности стекловолокнуитов от содержания и вида наполнителя: 1 – непрерывное ориентированное волокно; 2 – дискретное (короткое) неориентированное волокно

Упрочнение дискретными волокнами менее эффективно (см. рис. 2.4). Уменьшение диаметра волокон, специальная обработка поверхности аппретами, дополнительное введение в матрицу монокристаллов оксида алюминия способствуют повышению временного сопротивления стекловолокнуитов до 2000–2400 МПа. Они обладают хладостойкостью (до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) и хорошей теплостой-

костью. Стекловолокниты используют для длительной работы в диапазоне температур 200–400 °С. Кроме того, благодаря демпфирующей способности они применяются в условиях вибрационных нагрузок.

Достоинствами стекловолокнитов являются недефицитность и низкая стоимость упрочнителя, недостатком – сравнительно низкий модуль упругости. Однако по удельной жесткости они превосходят легированные стали и сплавы алюминия, магния и титана (2500–2800 км).

Углепластики представляют собой полимерные композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителя высокопрочные и высокомодульные углеродные волокна.

Разработка методов получения углеродных волокон соответствует периоду поиска материалов, пригодных для использования в качестве компонентов композитов для изготовления ракетных двигателей, и других изделий авиационно-космической и ракетной техники. Углеродные волокна по своим свойствам оказались одними из наиболее подходящих для такой роли армирующих материалов, поскольку они обладают высокими удельными прочностью и жесткостью, высокой термостойкостью, хорошими теплоизоляционными свойствами.

Использование углепластиков в космических аппаратах обусловлено не только низкой плотностью. Высокая разрешающая способность космического телескопа определяется главным образом высокой стабильностью его размеров и ориентации в пространстве. Поскольку в условиях космического вакуума сторона конструкции, обращенная к Солнцу, нагревается до температуры превышающей 100 °С, а противоположная сторона охлаждается до температуры ниже минус 200 °С, существенной является тепловая деформация материала. В связи с тем, что в направлении армирующих волокон углепластики имеют отрицательное значение коэффициента теплового расширения $(-1 \div -2) \cdot 10^{-7}/\text{К}$, то при рациональном проектировании конструкции можно добиться, чтобы коэффициент теплового расширения был близок к нулю.

Углеродные волокна имеют сложную поликристаллическую структуру, содержат неупорядоченные участки, дефекты, и вслед-

ствие этого величину модуля упругости для промышленных УВ на основе полиакрилонитрильных волокон ~ 600 ГПа, что составляет ~ 60 % от теоретического значения для идеального монокристалла.

Обычно углеродные волокна получают термической обработкой химических или природных органических волокон, при которой в материале волокна остаются главным образом атомы углерода. Температурная обработка состоит из нескольких этапов.

Первый из них представляет собой окисление исходного (обычно полиакрилонитрильного или вискозного) волокна на воздухе при температуре 250 °С в течение 24 ч. В результате окисления образуются лестничные структуры. После окисления следует стадия карбонизации – нагрева волокна в среде азота или аргона при температурах 800 – 1500 °С. В результате карбонизации происходит образование графитоподобных структур. Процесс термической обработки заканчивается графитацией при температуре 1600 – 3000 °С, которая также осуществляется в инертной среде. В результате графитации количество углерода в волокне доводится до 99 %. Помимо обычных органических волокон (чаще всего полиакрилонитрильных и вискозных), для получения УВ могут быть использованы специальные волокна из фенольных смол, каменноугольных и нефтяных пеков.

Модуль упругости углеродных волокон определяют два основных фактора – жесткость углеграфитовой структуры и ее ориентация вдоль продольной оси волокна. Жесткость структуры зависит от двух структурных характеристик: степени кристалличности волокна и от размеров кристаллитов. Обе эти характеристики растут при увеличении конечной температуры термообработки волокна, пропорционально этому росту увеличивается модуль упругости. Так размер кристаллитов в структуре УВ с конечной температуре обработки 1500 °С составляет 3 – 5 нм, при этом модуль упругости равен 220 – 230 ГПа. При нагреве до 3200 °С размер кристаллита возрастает до 10 нм, а модуль упругости УВ повышается до 500 ГПа.

Получение современных углеродных волокон обычно осуществляется путем термохимического превращения полиакрилонитрильного волокна (ПАН-волокна), протекающего в твердой фазе, что приводит к сохранению в структуре УВ ряда особенностей

структуры ПАН-волокна. В частности, сохраняются фибриллы, что характерно для волокон с линейными макромолекулами, в то время как для графита типична чешуйчатая структура.

Схема углеродного волокна и его современной модели показана на рис. 2.5. Поверхность волокна является наиболее ориентированной его частью. В волокне могут быть обнаружены: фибриллярная микроструктура, микропоры, границы кристаллитов, посторонние включения, трещины на границе соседних кристаллитов, микро- и макродефекты. Все эти факторы могут вносить свой вклад в величину прочности, жесткости и адгезии с матрицей.

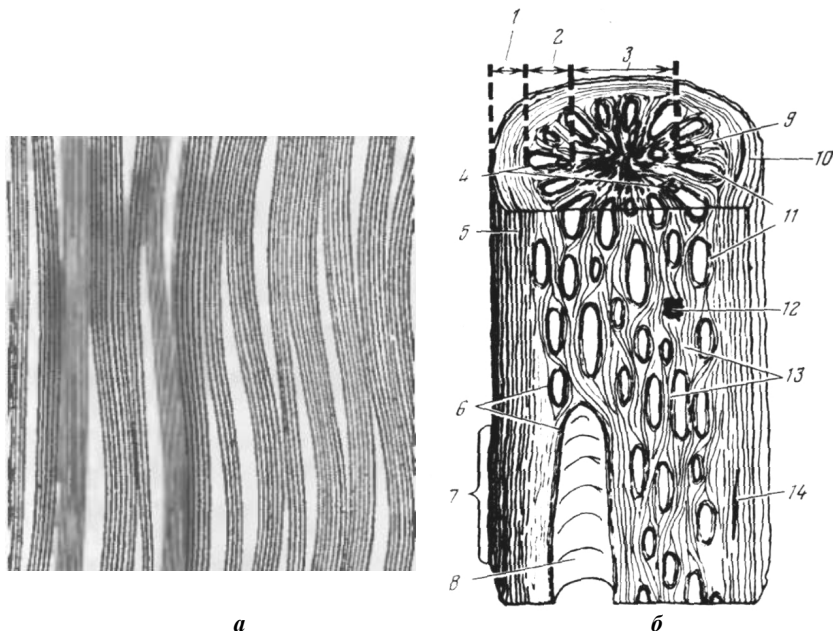


Рис. 2.5. Схема углеродного волокна: *a* – ленточная структура углеродного волокна; *б* – структурная модель углеродного волокна, где 1 – внешняя оболочка волокна; 2 – средняя часть волокна; 3 – ядро; 4 – концентраторы напряжения – поры и трещины; 5 – микротрещины; 6 – ламеллярная оболочка трещин и пор; 7 – выпуклость на волокне; 8 – крупная пора; 9 – мелкая пора; 10 – микротрещина; 11 – микровключения кристаллического графита; 12 – крупный кристалл графита; 13 – межфибриллярные прослойки средней части волокна; 14 – микротрещина

Фибриллы в УВ имеют поперечный размер ~ 6 нм; они ориентированы вдоль продольной оси волокна и построены из регулярно чередующихся вдоль их оси кристаллитов и аморфных прослоек.

Сохранение фибриллярного строения показывает, что возникающие углеграфитовые плоскости растут внутри объема фибрилл, способствуя, таким образом, ориентации растущих плоскостей вдоль оси волокна. Ориентация фибрилл достигается путем контролируемой продольной деформации волокна при его термообработке. Проведенные исследования показали, что увеличение деформации волокна при высокотемпературной обработке на 1–2 % обеспечивает рост модуля упругости УВ на 10–15 %.

При изготовлении углеродных волокон на основе гидратцеллюлозных (ГТЦ) волокон применяется ступенчатая высокотемпературная обработка (900 °С, 2500 °С), что позволяет достичь значений предела прочности при растяжении 330–1030 МПа и модуля упругости 40 ГПа.

Следует отметить, что существует также технология производства коротких монокристаллических волокон «усов» графита с прочностью 20 ГПа и модулем упругости 690 ГПа. «Усы» выращиваются в электрической дуге при температуре 3600 °С и давлении 0,27 МПа.

УВ имеют исключительно высокую теплостойкость: при тепловом воздействии вплоть до 1600–2000 °С в отсутствии кислорода механические свойства волокна практически не изменяются. Это обуславливает возможность их применения в качестве тепловых экранов и теплоизоляционного материала в ракетно-космической технике. На основе УВ изготавливают углерод-углеродные композиты, которые отличаются, в частности, высокой абляционной стойкостью, важной характеристикой теплозащитных материалов.

Вследствие высокой стоимости углеродных волокон применяют частичную замену стеклянных волокон на углеродные с увеличением доли последних вплоть до полной замены при общем постоянном содержании наполнителя для повышения жесткости ПКМ. При полной замене модуль упругости увеличивается приблизительно в 3 раза и у карбоволоконитов достигает 200 ГПа.

На рис. 2.6 приведены диаграммы растяжения для основных видов волокон, применяемых при армировании полимерных композитов.

Следует отметить, что повышение уровня свойств ПКМ достигают, в частности, путем увеличения модуля упругости углеродных волокон за счет их термообработки при повышенной температуре, улучшением адгезии к полимерным связующим в результате обработки поверхности волокон или их травления.

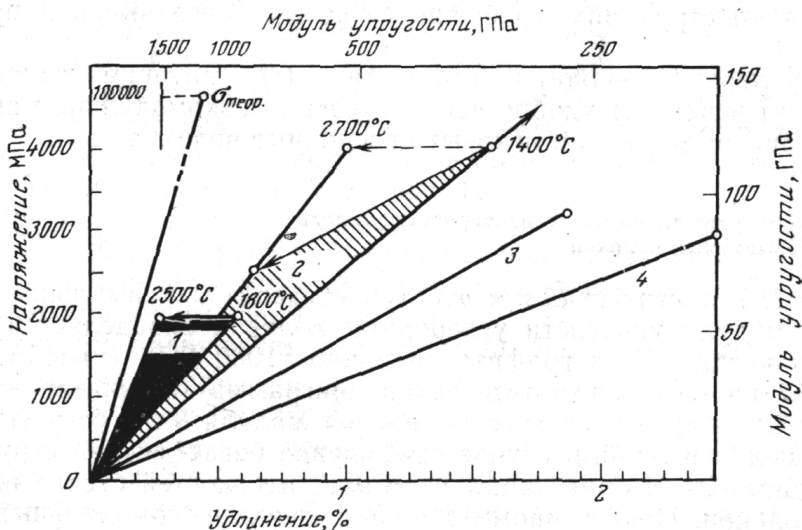


Рис. 2.6. Диаграммы напряжение-деформация для волокон некоторых типов: 1 — пексовые углеродные волокна; 2 — ПАН-углеродные волокна; 3 — полиамидные волокна; 4 — стеклянные волокна

УВ устойчивы к агрессивным химическим средам, однако окисляются при нагревании в присутствии кислорода. Их предельная температура эксплуатации в воздушной среде составляет 300–350 °С. Нанесение на УВ тонкого слоя карбидов, в частности SiC, или нитрида бора позволяет в значительной мере устранить этот недостаток. Благодаря высокой химической стойкости УВ применяют для фильтрации агрессивных сред, очистки газов и др. Изменяя условия термообработки, можно получить УВ с различными

электрофизическими свойствами (удельное объемное электрическое сопротивление от $2 \cdot 10^{-3}$ до 10^6 ом/см) и использовать их в качестве разнообразных по назначению электронагревательных элементов и др.

Путем пиролиза полимерных волокон могут быть получены волокна углерода карбида кремния и оксида алюминия.

Большинство углеродных волокон изготавливается из волокон полиакрилонитрила (ПАН) (рис. 2.7, а).

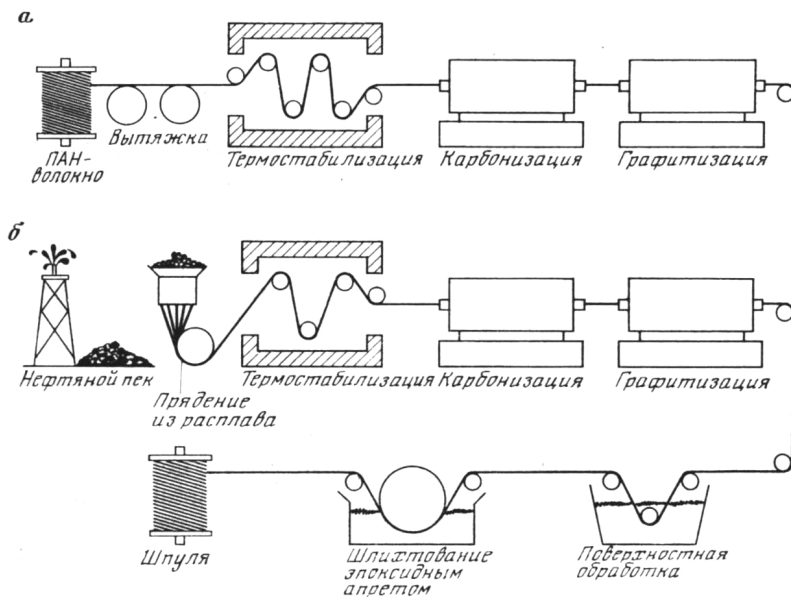


Рис. 2.7. Схема процесса производства углеродных волокон. Полиакрилонитрильное волокно (а) или нефтяной пек (б) используются для получения углеродных волокон

При реализации второго основного технологического процесса производства углеродных волокон (рис. 2.7, б) в качестве основы используются жидкокристаллические фракции каменноугольной смолы или нефтяного пека. Плоские углеводородные структуры легко ориентируются вдоль оси волокна при их вытяжке в расплав-

ленном состоянии. Пековые волокна переходят в твердое состояние на стадии термоокисления, а затем карбонизируются. Аналогично технологии получения ПАН-волокон термообработка позволяет увеличить модуль упругости пековых волокон.

Обычно УВ имеют прочность порядка 0,5–1 ГПа и модуль 20–70 ГПа, а при ориентационной вытяжке в процессе изготовления – прочность 2,5–3,5 ГПа и модуль 200–450 ГПа. Благодаря низкой плотности (1,7–1,9 г/см³) по удельному значению механических свойств углеродные волокна превосходят все известные жаростойкие волокнистые материалы.

Материалы с большой активной поверхностью (300–1500 м²/г), являющиеся прекрасными сорбентами, получают активацией УВ.

Каталитические системы с развитой поверхностью создают нанесением катализаторов на углеродные волокна.

Наряду с использованием высокопрочных и высокомодульных УВ и полимерных связующих при получении конструкционных углепластиков, существуют также композиционные материалы на основе УВ и керамических связующих, УВ и углеродной матрицы, а также УВ и металлов, способные выдерживать жесткие температурные воздействия.

Авиационная промышленность представляет наиболее емкий рынок углепластиков при производстве первичных и вторичных структур в самолетах различных производителей, в том числе таких компаний, как «Боинг» и «Эрбас» (до 30 т на один самолет).

В настоящее время УВК используют при изготовлении изделий для электро- и радиотехники, электродов, термодар, экранов, поглощающих электромагнитное излучение. На основе УВ получают жесткие и гибкие электронагреватели, в том числе «карбоновые нагреватели», обогреваемую одежду и обувь. Благодаря химической инертности углеволоконистые композиты используют в качестве фильтрующих слоев для очистки агрессивных жидкостей и газов от дисперсных примесей, а также в качестве уплотнителей. Углеволоконистые материалы применяются для очистки воздуха, а также технологических газов и жидкостей, изготовления средств индивидуальной защиты органов дыхания.

2.2. Металлические композиты

Дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДКМ) относятся к классу нульмерных порошковых композиционных материалов. Структура ДКМ представляет собой матрицу из чистого металла или сплава, в которой равномерно распределены тонкодисперсные частицы упрочняющей фазы субмикронного размера, искусственно введенные в материал на одной из технологических стадий. Объемная доля этих частиц составляет 0,1–15 %. В качестве упрочняющей фазы используют дисперсные частицы оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других тугоплавких соединений, а также интерметаллических соединений, характеризующихся высокой термодинамической прочностью и стабильностью.

Дисперсно-упрочненные композиты на основе алюминия типа САП содержат оксиды, являющиеся наиболее распространенными соединениями, применяемыми в качестве упрочняющей фазы.

Зарубежным аналогом САП-1 является SAP-930, САП-2 – SAP-895, САП-3 – SAP-865.

В табл. 2.2 приведены механические свойства ДКМ САП и высокопрочного алюминиевого сплава Д20 при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 2.2. Механические свойства ДКМ САП и высокопрочного алюминиевого сплава Д20 при $T = 20^{\circ}\text{C}$

Марка	Содержание Al_2O_3 , %	σ_B , МПа	$\frac{\sigma_B}{\rho g}$, км	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	E , ГПа	$\frac{E}{\rho g}$, 10^3 км
САП1	6–8	300	11	220	7	67	2,1
САП2	9–12	320	13	250	4	71	2,6
САП3	13–17	400	15	270	3	76	2,8
Д20	–	420	–	300	11	69	–

При температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ предел прочности σ_B высокопрочных сплавов алюминия резко снижается и составляет для сплава

Д20 ~ 1÷5 МПа, тогда как для ДКМ САП-1 достигает 80 МПа, САП-2 ~ 90 МПа, САП-3 ~ 120 МПа.

Технология получения ДКМ типа САП включает операции компактирования и горячей экструзии. Все три типа САП могут обрабатываться методами горячей пластической деформации при температурах 723–793 К с охлаждением на воздухе.

Структура САП представляет собой алюминиевую матрицу с равномерно распределенными дисперсными включениями частиц оксида Al_2O_3 . С увеличением содержания Al_2O_3 повышаются прочность, твердость, жаропрочность САП и уменьшается его пластичность. Оптимальное соотношение прочности и пластичности САП обеспечивается при концентрации оксида алюминия 6–16 %.

Высокая прочность САП объясняется большой дисперсностью оксидной фазы и малым расстоянием между частицами. Отсутствие растворимости в алюминии и низкая склонность к коагуляции тонкодисперсных частиц Al_2O_3 обеспечивают стабильность структуры и высокую прочность при температурах до 500 °С.

ДКМ типа САП сохраняют стабильную структуру после нагрева до 773 К в течение 10 000–100 000 ч. Поставляются в виде листов, фольги, полос, профилей, труб, прутков, проволоки, штамповок.

ДКМ на основе алюминия при температурах 573–773 К превосходят по прочности все промышленные алюминиевые сплавы. Отличительной особенностью этих ДКМ являются высокие показатели длительной прочности и ползучести, а также стабильность механических характеристик после высокотемпературных отжигов.

Дисперсно-упрочненные оксидами жаропрочные коррозионно-стойкие стали (ДУО- или ODS-стали) представляют собой композиты типа ДКМ, отличаются повышенной жаропрочностью и радиационной стойкостью, обладают высоким уровнем механических свойств и рассматриваются как класс материалов, который способен обеспечить работу реакторов на новых перспективных видах топлива при высоких выгораниях и высоких температурах эксплуатации. В настоящее время в атомной промышленности ведутся широкие исследования по разработке и применению ДУО-сталей.

Основу разрабатываемых материалов составляет матрица, содержащая 9, 12, 13 или около 20 % Cr. Упрочняющей дисперсной фазой служит высокостабильный оксид иттрия Y_2O_3 . Объемная доля оксидной фазы составляет от 0,2 до 0,4 %. В табл. 2.3 приведены для сравнения результаты испытаний сталей ЭП450 (1Х13М2БФР) и ЭП450–ДУО на термическую ползучесть.

Таблица 2.3. Результаты испытаний на термическую ползучесть образцов сталей ЭП450 – ДУО и ЭП450 при 650, 700 °С

Материал	Температура испытания, °С	Напряжение, МПа	Скорость ползучести, %/ч	Время до разрушения
ЭП450	650	140	$1,18 \cdot 10^{-2}$	392
ЭП450 – ДУО	650	140	$2,38 \cdot 10^{-4}$	> 1300
ЭП450	700	120	9,1	2,3
ЭП450 – ДУО	700	120	$1,82 \cdot 10^{-3}$	187

Очевидно, что ДУО-сталь по жаропрочности значительно превосходит матричную сталь того же химического состава, полученную по традиционной технологии выплавки слитков. Также следует отметить, что легирование ДУО-сталей небольшим количеством Ti приводит к образованию мелкодисперсных кластеров Y-Ti-O различного стехиометрического состава. По результатам дифракционной электронной микроскопии в ДКМ типа 12Y1 (Fe – 12%Cr – 0,25% Y_2O_3) частицы Y_2O_3 имеют диаметр 10–40 нм и плотность $10^{20}–10^{21} \text{ м}^{-3}$. Тогда как в ДКМ 12YWT (Fe – 12%Cr – 2,5%W – 0,35%Ti – 0,25% Y_2O_3) частицы представляют собой кластеры Y-Ti-O и имеют размер 3–5 нм при плотности $1–2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Такая структура позволяет добиться повышения прочностных свойств при высоких температурах. Дисперсно-упрочненные оксидами стали являются сложным композиционным материалом. Схема технологии изготовления таких ДКМ материалов, основанная на применении метода порошковой металлургии, представлена на рис. 2.8.

Быстрозакаленный порошок матричной стали и дисперсный порошок оксида Y_2O_3 служат исходными компонентами производства ДКМ типа ДУО-сталей. Быстрозакаленные порошки коррози-

онно-стойких сталей, используемые в качестве матрицы, получают методами распыления расплава высокоскоростной газовой струей.

Методом «механического легирования» с применением высокоэнергетических шаровых мельниц обеспечивается достижение однородного распределения высокодисперсных частиц оксидной фазы. Компактирование быстрозакаленных порошков коррозионно-стойких сталей и никелевых суперсплавов осуществляется методом горячего изостатического прессования.

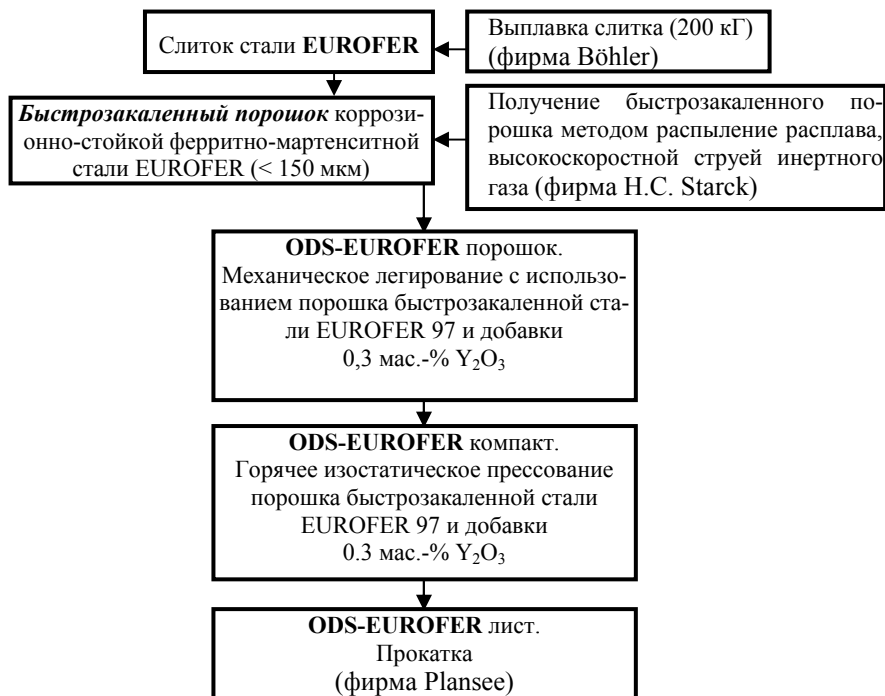


Рис. 2.8. Схема получения дисперсно-упрочненного композита (ДКМ – ODS-EUROFER) на основе коррозионно-стойкой жаропрочной ферритно-мартенситной стали

Следует отметить, что переход от традиционной технологии получения жаропрочных коррозионно-стойких сталей, включающей выплавку слитка и последующую термомеханическую обработку, к методу порошковой металлургии с использованием быстрозака-

ленных порошков оказывает существенное положительное влияние на структуру металла, уровень физико-механических свойств.

Весьма продолжительный опыт промышленного производства быстрорежущих сталей ледебуритного класса метом порошковой металлургии с использованием быстрозакаленных порошков демонстрирует более высокий уровень свойств по сравнению с традиционной технологией за счет значительного повышения дисперсности структуры и однородности состава.

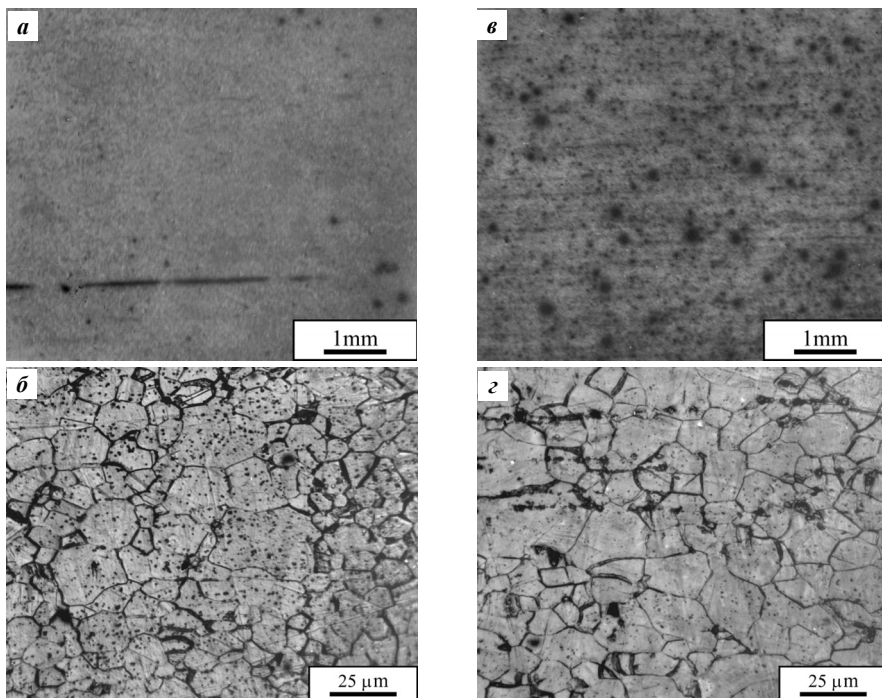


Рис. 2.9. Авторадиограммы распределения углерода и микроструктура образцов твэльных трубок из быстрозакаленной (а, б) и традиционной (в, г) стали коррозионно-стойкой жаропрочной аустенитной стали ЭП172 соответственно

Для коррозионно-стойких жаропрочных сталей аустенитного и ферритно-мартенситного классов установлены положительные изменения характеристик прочности и пластичности по сравнению с традиционными сталями, которые коррелируют с особенностями

структурно-фазового состояния и определяются применением технологии быстрой заковки расплава (рис. 2.9).

Характерной особенностью быстрозакаленных сплавов, обусловленной высокоскоростным охлаждением расплава, определяемым критической скоростью заковки и устойчивостью расплава к переохлаждению в соответствии Т-Т-Т-диаграммой, является высокая дисперсность структурно-фазовых составляющих, наличие метастабильных состояний – аномально пересыщенных твердых растворов, метастабильных промежуточных фаз и структурных составляющих.

Авторадиографическое исследование по углероду позволило выявить, что образцы изделий – твэльных трубок быстрозакаленной аустенитной стали ЭП172 – характеризуются практически однородным распределением углерода, а образцы, полученные методом традиционной технологии – неоднородным распределением углерода и строчечным выделением фаз внедрения (см. рис. 2.9).

По результатам механических испытаний кольцевых образцов выявлен существенно более высокий уровень прочности быстрозакаленной аустенитной стали ЭП172 (предел прочности $\sigma_B \sim 730$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} \sim 640$ МПа) по сравнению с традиционной технологией ($\sigma_B \sim 590$ МПа, $\sigma_{0,2} \sim 430$ МПа) (рис. 2.10).

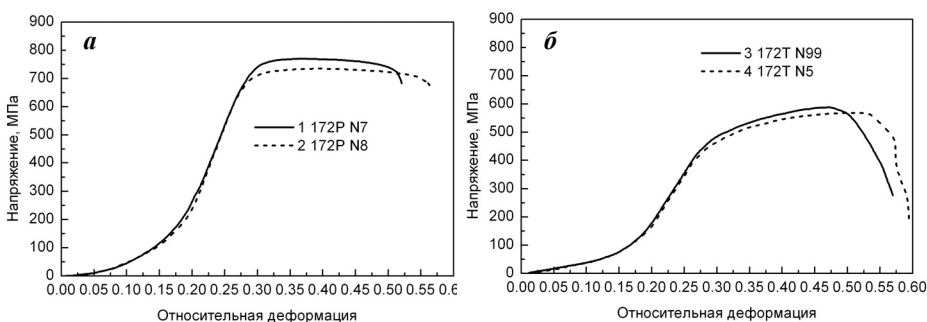


Рис. 2.10. Диаграммы растяжения кольцевых образцов твэльных трубок быстрозакаленной коррозионно-стойкой стали ЭП172 (а – образцы 1, 2 – 172Р) и полученной по традиционной технологии (б – образцы 3, 4 – 172Т)

В случае стали ЭП450, имеющей при использовании традиционной технологии более высокую прочность ($\sigma_B \sim 750$ МПа, $\sigma_{0,2} \sim 630$ МПа) и невысокую пластичность по сравнению с ЭП172, эффект перехода к технологии закалки расплава проявляется в существенном повышении пластичности при сохранении уровня характеристик прочности.

Таким образом, применение при создании ДКМ типа ДУО-сталей метода порошковой металлургии с использованием быстрозакаленных порошков обеспечивает повышение уровня механических свойств не только за счет введения частиц оксидной фазы, но также благодаря высокодисперсному и однородному структурно-фазовому состоянию быстрозакаленной матрицы.

Дисперсно-упрочненные композиты на основе жаропрочных никелевых сплавов в качестве матрицы обычно содержат никель и его сплавы с хромом, имеющие структуру твердых растворов, а также никелевые суперсплавы. Упрочнителями служат частицы термодинамически прочных оксидов тория, гафния, и др.

Дисперсные частицы высокостабильных диоксида тория (ThO_2) или диоксида гафния (HfO_2) являются упрочняющим компонентом в композиционных материалах с никелевой матрицей ВДУ-1 и ВДУ-2 соответственно. В ДКМ типа ВДУ-3 матрицей служит никелево-хромовый твердый раствор, а упрочнителем – диоксид гафния. Оксиды гафния и тория имеют высокие значения твердости и прочности, а также высокую стабильность в матрице.

Промышленным ДКМ на основе никелевых сплавов является также TD-нихром (сплав 80 % Ni, 20 % Cr, упрочненный 2 % ThO_2). Следует отметить, что экструдированные прутки из ДКМ имеют более высокие показатели длительной прочности и ползучести при высоких температурах, чем холоднокатаные листы.

Жаропрочные свойства ДКМ на основе никелевых сплавов зависят как от количества и размеров оксидных частиц, так и от размеров, формы и совершенства структуры зерен и субзерен матрицы, формируемых при оптимальных режимах обработки давлением и термической обработки.

Предел прочности в зависимости от объемного содержания упрочняющей фазы изменяется по кривой с максимумом. Наиболь-

шее упрочнение достигается при содержании 3,5–4 % HfO_2 ; $\sigma_b = 750\text{--}850$ МПа; удельная прочность 9–10 км; относительное удлинение 8–12 %.

Композиционные материалы ВДУ-1, ВДУ-2 и ВДУ-3 при умеренных температурах по прочности уступают жаропрочным никелевым сплавам. При комнатной температуре временное сопротивление разрыву сплавов ВДУ-1 и ВДУ-2 составляет 540–570 и 450–500 МПа соответственно, а у сплава ВДУ-3 – 800–850 МПа. Большая прочность сплава ВДУ-3 по сравнению с остальными двумя связана с легированием матрицы хромом. При высоких температурах по характеристике жаропрочности дисперсно-упрочненные сплавы превосходят стареющие деформируемые никелевые сплавы (см. табл. 2.4).

Таблица 2.4. Длительная прочность ДКМ типа ВДУ и жаропрочного никелевого сплава Ж6К при температурах 900–1200 °С

Марка	$\sigma_{\text{дл}, 1000 \text{ ч}}, \text{ МПа}$			
	$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$
ВДУ-1	140	120	100	65
ВДУ-2	95	80	65	40
ВДУ-3	105	85	65	40
Ж6К	170	70	20	–

Согласно данным таблицы ДКМ типа ВДУ существенно превосходят традиционный литейный жаропрочный никелевый сплав при температурах выше 1000 °С.

Преимущество ДКМ с упрочняющим компонентом в виде дисперсных частиц оксидной фазы по сравнению с обычными суперсплавами обусловлено наличием равномерно распределенных, стабильных оксидных частиц, которые являются эффективными барьерами, препятствующими движению дислокаций, миграции границ. Установлено также повышение характеристик жаропрочности, обусловленное заторможенностью процессов коагуляции частиц, рекристаллизации и роста зерна.

Оксид иттрия является одним из наиболее прочных оксидов и характеризуется высокой отрицательной свободной энергией образования, высокой термической стабильностью, что определяет ни-

чтожно малую склонность к коагуляции дисперсных частиц оксидов в ДКМ типа МА6000 с матрицей из быстрозакаленного жаропрочного никелевого суперсплава типа IN738.

Жаропрочные никелевые суперсплавы, в частности типа IN738, являются сложнелегированными системами и содержат порядка десяти легирующих элементов, что приводит к интенсивному развитию ликвации при выплавке слитков и снижению технологической пластичности. В связи с этим интенсивное развитие получили быстрозакаленные сплавы на их основе, характеризующиеся высокой однородностью состава, отсутствием ликвации, высокой дисперсностью структуры и рядом других эффектов быстрой закалки, которые определяют высокий уровень механических свойств.

В ДКМ типа МА6000 оксидные частицы сферической формы имеют средний диаметр около 30 нм (рис. 2.11).

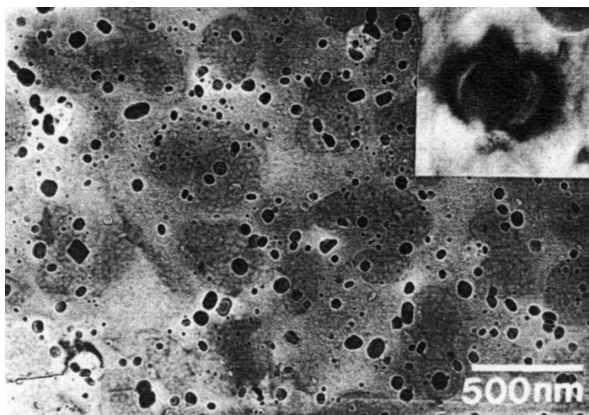


Рис. 2.11. Тонкая структура (метод дифракционной электронной микроскопии) жаропрочного никелевого ДКМ типа МА6000 с дисперсными оксидными частицами; вставка с дополнительным увеличением (x15) демонстрирует наличие деформационного контраста

Среднее расстояние между частицами составляет примерно 100 нм. Методом дифракционной электронной микроскопии подтверждается высокая степень равномерности распределения частиц, а также выявлен характерный деформационный контраст, который обусловлен сжатием дисперсных оксидных частиц и нали-

чением компенсирующих локальных напряжений в матрице вблизи поверхности частицы. Этот эффект влияет на прочность ДКМ МА6000, однако при повышенных температурах его роль очевидно несущественна.

ДКМ ВДУ-1, ВДУ-2, ТД-никель обладают хорошей технологической пластичностью, обрабатываются ковкой, штамповкой, подвергаются холодной прокатке и вытяжке. ДКМ на основе легированных сплавов имеют ограниченную технологическую пластичность. Так, максимальная степень обжата для ТД-нихром при холодной деформации не превышает 10–15 %.

Преимуществами рассмотренных выше ДКМ являются:

высокая жаропрочность и жаростойкость;

повышенная твердость и прочность;

высокая износостойкость;

хорошая механическая обрабатываемость.

ДКМ на основе никеля и его сплавов применяются в авиационном и ракетно-космической технике для изготовления камер сгорания и лопаток газовых турбин, стабилизаторов пламени и других деталей, эксплуатируемых при температурах выше 1373 К.

Высокая термодинамическая прочность оксидов определяется высоким сродством к кислороду и, соответственно, высоким значением по модулю и отрицательной по знаку энергии образования оксидов. Для выбора оксида в качестве компонента композита удобно использовать диаграмму Эллингхема, представляющую зависимость стандартной молярной свободной энергии образования этих веществ от температуры (рис. 2.12). При заданной температуре является неустойчивым и будет восстанавливаться тот оксид, линия свободной энергии которого расположена выше, и, соответственно, линия стандартной свободной энергии более устойчивого оксида расположена ниже. На рис. 2.12 видно, что оксиды иттрия, тория, гафния используемые в качестве упрочняющего компонента ДКМ типа ДУО- (ОДС-) материалах представляют собой наиболее термодинамически высокопрочные соединения.

Изломы линий на диаграмме Эллингхема связаны с фазовыми превращениями (плавлением) металлов. При этих фазовых превращениях происходит резкое возрастание энтропии и соответственное изменение наклона линий стандартной свободной энергии.

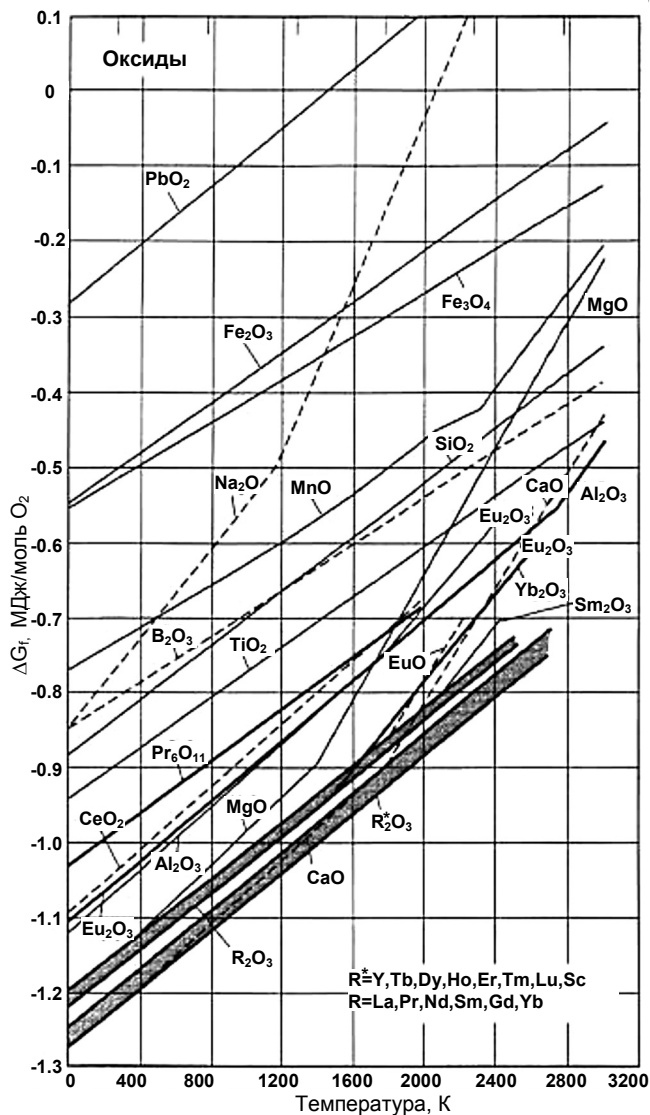


Рис. 2.12. Зависимость стандартной молярной свободной энергии образования оксидов от температуры – диаграмма Эллингема

Волокнистые металлические композиционные материалы (ВКМ) в качестве упрочняющего компонента содержат волокна или нитевидные кристаллы бора, углерода и тугоплавких соединений (В, С, Al_2O_3 , SiC и др.), а также проволоку из металлов и сплавов (Мо, W, Ве, высокопрочная сталь и др.). Для армирования композиционных материалов используют непрерывные и дискретные волокна диаметром от долей до сотен микрометров.

Упрочнение волокнами конечной длины осуществляется за счет передачи на них нагрузки через матрицу с помощью касательных напряжений. В условиях прочного (без проскальзывания) соединения волокна с матрицей нагрузка на волокна при растяжении определяется выражением

$$P_v = \tau \pi d l,$$

где τ – касательное напряжение, возникающее в матрице на поверхности контакта с волокном; d – диаметр волокна; l – длина волокна.

С увеличением длины волокна повышается действующее в нем напряжение. При определенной **критической длине** напряжение достигает максимального значения и не меняется при дальнейшем увеличении длины волокна. Длина $l_{\text{кр}}$ определяется равенством усилий в матрице на границе с волокном и в волокне с учетом симметричного распределения в нем напряжений:

$$\tau \pi d l / 2 = \sigma_v \pi d^2 / 4;$$

$$l_{\text{кр}} = \sigma_v d / (2\tau).$$

При увеличении длины дискретных волокон и уменьшении диаметра, а точнее, чем больше отношение длины к диаметру, выше степень упрочнения композиционного материала. В качестве матриц металлических композиционных материалов используют металлы: алюминий, магний и титан, жаропрочный никель и сплавы на их основе; для неметаллических – полимерные, углеродистые, керамические материалы.

Композиционные материалы на алюминиевой основе, армированные углеродными волокнами (ВКУ), дешевле и легче, чем материалы с борными волокнами, хотя уступают последним по прочности. Однако изготовление композиционных материалов с углеродным упрочнителем связано с технологическими трудностями вследствие взаимодействия углерода с металлическими матрицами

при нагреве. С целью преодоления этого недостатка применяют специальные покрытия углеродных волокон

Промышленное применение нашел материал, содержащий 50 об. % непрерывных высокопрочных и высокомодульных волокон бора (ВКА-1, табл. 2.5). По модулю упругости и временному сопротивлению в интервале температур 20–500 °С он превосходит высокопрочные алюминиевые сплавы. Высокая демпфирующая способность материала обеспечивает вибропрочность изготовленных из него конструкций. Плотность сплава и удельная прочность значительно выше, чем у высокопрочных сталей и титановых сплавов.

Таблица 2.5. Механические свойства волокнистых композиционных материалов (ВКМ) с металлической матрицей

Ком- позит	Мат- рица	Напол- нитель	Коли- чество напол- ните- ля, %	ρ , $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$\frac{\sigma_B}{\rho g}$, $\frac{\text{кг}}{\text{км}}$	E , МПа	$\frac{E}{\rho g}$, 10^3 км	σ_B , МПа (20 °С)	σ_{-1} , МПа
ВКА-1	Алю- ми- ний	Борное волокно	50	2,65	45	240	9	1200	600
ВКУ-1	—»—	Угле- родное волокно	30–40	2,2–2,3	42	270	12	900– 1000	200
КАС-1	—»—	Сталь- ная про- волока	40	4,8	33	120	2	1600	350
ВКМ- 3	Маг- ний	Борное волокно	45	2,2	57	200	9	1250	—
—	—»—	Угле- родное волокно	30–40	1,8	42	130– 150	8	700– 800	—

Прочность ВКМ в значительной степени зависит от прочности сцепления волокон с матрицей. Для качественного соединения необходимо прежде всего обеспечивать хороший контакт (без загрязнений, газовых и других включений) по всей поверхности соединений.

Композиционные материалы относятся, в основном, к термодинамически неравновесным системам, что является главной причиной диффузионных процессов и химических реакций, происходящих на границе раздела между волокном и матрицей. Эти процессы протекают при изготовлении композиционных материалов и при их использовании. Некоторое взаимодействие между компонентами необходимо для обеспечения прочной связи между ними, передачи напряжений. Для металлических композиционных материалов прочная связь между волокном и матрицей может осуществляться благодаря их взаимодействию и образованию очень тонкого субмикронного слоя интерметаллидных фаз.

В случае, когда между волокнами и матрицей нет взаимодействия, на волокна наносят специальные покрытия для его обеспечения, но прослойки образующейся при этом фазы должны быть очень тонкими. Увеличение слоя продуктов взаимодействия между компонентами композита обычно приводит к снижению уровня механических свойств.

Плохой адгезией к матрице обычно обладают высокопрочные борные, углеродные, керамические волокна. Улучшение сцепления достигается травлением, поверхностной обработкой волокон, называемой *вискеризацией* – выращиванием высокодисперсных монокристаллов карбида кремния на поверхности углеродных, борных и других волокон перпендикулярно их длине. Полученные таким образом волокна бора B(SiC) называют «борсик». Вискеризация способствует повышению сдвиговых характеристик, модуля упругости и прочности при сжатии без снижения свойств вдоль оси волокна.

На поверхности соединения компонентов не должно происходить химических реакций, приводящих к повреждению волокон, ухудшению их свойств и свойств композиционного материала.

При сильном взаимодействии компонентов временное сопротивление волокон и композиционного материала в целом значительно снижается. Например, временное сопротивление волокон карбида кремния в композиционном материале с титановой матрицей в результате такого взаимодействия снижается с 320 до 210 МПа, что сопровождается снижением временного сопротивления композиционного материала на 30 %.

С целью снижения интенсивности взаимодействия применяют легирование как матриц, так и волокон; защитные покрытия волокон; низкотемпературные и высокоскоростные способы изготовления композиционных материалов.

Прочность сцепления между компонентами зависит от их механической совместимости, определяемой различием в пластических свойствах, в коэффициентах Пуассона и линейного расширения, модулей упругости. Механическая несовместимость приводит к возникновению остаточных напряжений на границе раздела компонентов, которые при достижении определенной величины вызывают нарушение связи между компонентами.

Псевдосплавы представляют собой композиционные материалы на основе не взаимодействующих компонентов, которые позволяют получать изделия с уникальными функциональными свойствами. Обычно псевдосплавы уступают большинству армированных конструкционных композитов по прочности, но обладают особыми функциональными характеристиками: электроэрозионной стойкостью, демпфирующей способностью, износостойкостью, способностью к самосмазыванию при трении, теплостойкостью и др.

В настоящее время существует широкий спектр составов псевдосплавов с различными эксплуатационными свойствами.

Наиболее удачным примером псевдосплавов являются материалы типа $W - Cu$, $W - Ag$, $Mo - Cu$ и $Mo - Ag$.

Равновесные диаграммы состояния этих систем характеризуются отсутствием взаимодействия в жидком и твердом состоянии, т.е. представляют собой две параллельные линии, соответствующие температурам плавления меди и вольфрама. В качестве псевдосплавов рассматривают также системы с компонентами, образующими ограниченные твердые растворы.

Псевдосплавы на основе W и Mo широко применяются в электротехнике в качестве электроконтактных материалов, материалов для высоковольтных выключателей, электродов сварочных машин, вставок плазмотронов, деталей ракетных двигателей.

Псевдосплавы $Mo - Cu$, $Mo - Ag$ являются заменителями псевдосплавов W , обеспечивающими снижение плотности и стоимости материала. Из молибденовых псевдосплавов изготавливают кон-

такты бытовых приборов, реле, дуговые наконечники, вибропреобразователи.

Псевдосплавы получают жидкофазным, твердофазным спеканием, а также пропиткой. Наибольшее распространение получил метод пропитки. Основными операциями получения псевдосплавов являются производство тугоплавкого пористого каркаса и его заполнение более легкоплавким металлом (сплавом) с получением беспористой структуры композиционного материала. Пористые каркасы могут быть получены из порошков (гранул), волокон, сеток их уплотнением и последующим спеканием. Каркасы также могут быть получены только уплотнением (прессование, прокатка, вибрация, шликерное литье) или только спеканием. При этом формируется открытая или закрытая пористость. Соотношение видов пористости определяет проницаемость каркаса, т.е. его способность пропускать через поры жидкий металл.

Псевдосплавы W – Cu с удельной долей до 50 % W получают спеканием смеси компонентов, при содержании больше 50 % путем пропитки вольфрамового каркаса расплавленной медью. Спекание происходит при температуре 1000–1350 °C в вакууме или восстановительной водородной атмосфере. Спеченную заготовку обычно подвергают прокатке, прессованию, волочению или штамповке.

Свойства композитов можно варьировать в широких пределах изменяя состав композитов. Увеличивая долю W, можно улучшить прочность, твердость, удельное электросопротивление, износостойкость.

Псевдосплав Fe – Pb с высокими демпфирующими свойствами характеризуется относительно хорошим смачиванием ($\sim 10^\circ$) при температуре 1100 °C. Добавка олова способствует смачиванию, что позволяет проводить пропитку при 840 °C с применением вакуума и приложением давления. Повышение демпфирующих свойств обеспечивается деформацией свинца, однако низкая прочность ограничивает область применения данного псевдосплава.

Поиск новых антифрикционных материалов привел к разработке псевдосплавов с низкими антифрикционными свойствами: к ним относятся псевдосплавы Ti – Mg, Ti – Bi, а также псевдосплавы на основе Cu.

Псевдосплавы Fe – Cu имеют высокие демпфирующие свойства, возрастающие с ростом температуры, и высокую коррозионную стойкость во влажной атмосфере.

Система Fe – Cu характеризуется взаимодействием по типу ограниченной взаимной растворимости. В связи с этим при получении материала, заключающемся в пропитке расплавом меди железного каркаса, происходит эрозия железа, формируется диффузионная пористость. Подавление эрозии достигается при пропитке каркаса в виде прессовки железного порошка насыщенным раствором Cu в Fe при температуре в 1100–1200 °С в аргоновой атмосфере.

Антифрикционные характеристики псевдосплава типа Ti – Mg существенно зависят от содержания легкоплавкой составляющей: коэффициент трения снижается с увеличением содержания Mg. Диапазон нагрузок, в которых работоспособны подшипники системы Ti – Mg, составляет 0,1–6,0 МПа при скорости скольжения до 12 м/с в вакууме, воде, кислых средах.

Эвтектическими композиционными материалами (ЭКМ) называются сплавы эвтектического состава или близкого к эвтектическому составу, в которых упрочняющей фазой служат ориентированные кристаллы эвтектической фазы, образующиеся ***в процессе направленной кристаллизации.***

Этот тип композитов относят к «естественным» композитам, так как их структура формируется путем направленной кристаллизации, т.е. «естественным» путем, а не в результате введения арматуры в материал матрицы методами пропитки или порошковой металлургии. Форма кристаллов эвтектической фазы может быть волокнистой или пластинчатой, что зависит от объемной доли упрочнителя.

При объемной доле меньше 32 % формируется волокнистая структура, в других случаях – пластинчатая.

Изделия из эвтектических композиционных материалов получают за одну операцию, исключая трудоемкие процессы изготовления армирующих волокон, введение и ориентацию их в матрице.

Технология направленной кристаллизации позволяет получить готовые изделия (например, лопадки турбин) с ориентированной структурой из упрочнителя (интерметаллидная или карбидная фаза) и матрицы (твердый раствор) (рис. 2.13).

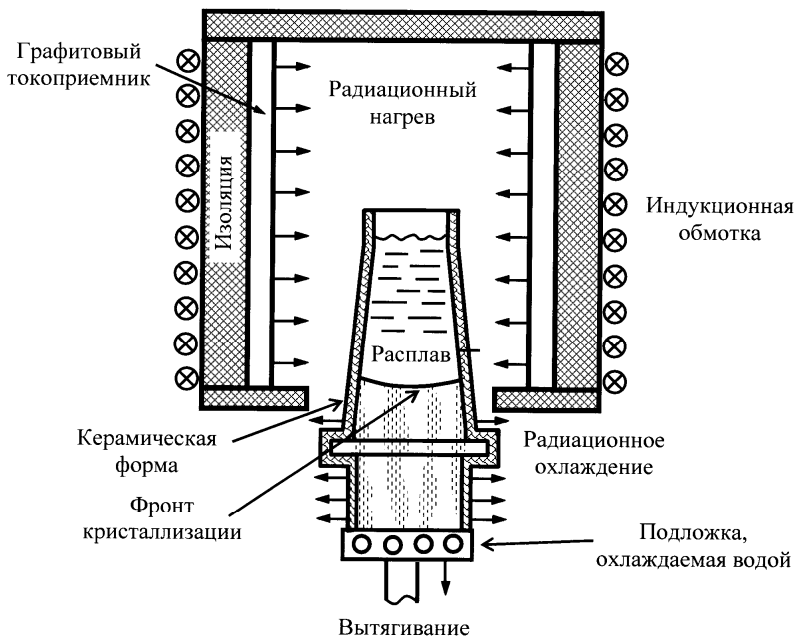


Рис. 2.13. Схема метода направленной кристаллизации, применяемая при получении эвтектического композита в виде готового изделия – рабочей лопатки газотурбинного двигателя

Направленная столбчатая структура формируется при кристаллизации плоским фронтом, перпендикулярным к направлению роста кристаллов. Условия направленной кристаллизации сводятся к созданию вблизи фронта кристаллизации постоянного теплового потока. При кристаллизации эвтектических сплавов важным параметром устойчивости плоского фронта является отношение термического градиента к скорости роста.

Постоянный перегрев расплава перед фронтом кристаллизации на 150–200 °С предупреждает зарождение новых зерен и обеспечивает непрерывный рост столбчатых кристаллов, т. е. формирование столбчатой (пластинчатой или волокнистой) структуры эвтектики.

Ближкие к равновесным условия направленной кристаллизации эвтектической структуры (ЭКМ) обеспечивают высокую термическую стабильность структурно-фазового состояния материала и его механических свойств. Структура композитов типа ЭКМ характеризуется наличием эпитаксиальных границ между фазами, которые обладают высокой степенью совершенства кристаллической структуры, низкой поверхностной энергией и высокой термодинамической стабильностью.

Современные ЭКМ получают на основе Ni, Mg, Cu, Ni, Co, Ti, Nb, Ta и др. Методы, применяемые для направленной кристаллизации эвтектических сплавов (аналогичные методам получения монокристаллов: Бриджмена, Чохральского, зонной плавки), обеспечивают плоский фронт кристаллизации – поверхность раздела между жидкой и твердыми фазами и однонаправленный отвод тепла. В этом случае эвтектические фазы кристаллизуются перпендикулярно к поверхности раздела и растут по мере перемещения фронта кристаллизации, образуя ориентированные волокнистые или пластинчатые кристаллы.

Структура эвтектических композиционных материалов, создаваемая естественным путем, а не в результате искусственного введения армирующей фазы в матрицу, обладает высокой прочностью, термической стабильностью до температур, близких к температуре плавления эвтектики, и лишена недостатков, связанных с химическим взаимодействием между матрицей и упрочняющей фазой, присущих искусственным композиционным материалам.

К недостаткам эвтектических композиционных материалов относятся повышенные требования к чистоте исходных материалов, зависимость свойств от скорости процесса направленной кристаллизации и ограниченная возможность изменения объемного содержания армирующей фазы, которое определяется в основном диаграммой состояния системы.

Выбор эвтектических композиционных материалов заключается в подборе матричной основы, удовлетворяющей заданной плотности, температуре эксплуатации, коррозионной стойкости, и эвтектики, обеспечивающей необходимую прочность.

Никелевые и кобальтовые ЭКМ являются жаропрочными материалами и по поведению при растяжении делятся на две группы: хрупкие и пластичные (табл. 2.6).

Таблица 2.6. Свойства жаропрочных никелевых ЭКМ

Матрица	Упрочнитель	Общая доля упрочнителя	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{т/м}^3$	$E, \text{ГПа}$	$\sigma_b, \text{МПа}$	$\delta, \%$
Ni	Ni ₃ Nb	26	1270	8,8	—	745	12,4
Ni	NiMo	50	1315	9,5	—	1250	1
Ni ₃ Al	Ni ₃ Nb	44	1280	8,44	242	1240	0,8

Хрупкими, например, являются никелевые пластинчатые ЭКМ с объемной долей упрочнителя более 33–35 %. К пластичным относятся волокнистые ЭКМ с объемной долей упрочнителя 3–15 %, например, на основе никеля и кобальта, упрочненные монокарбидами тантала, ниобия, гафния.

2.3. Керамические композиты

Керамические композиты представляют собой перспективные жаропрочные материалы. Высокие температура плавления и модуль упругости, низкая плотность, высокая прочность на сжатие, химическая инертность и термодинамическая прочность, и, как следствие, устойчивость к воздействию агрессивных, в частности окислительных сред, большие запасы сырья характерны для ККМ.

Наряду с этим керамические материалы обладают недостаточной прочностью при растяжении, изгибе, низкой ударной вязкостью, повышенной хрупкостью, низким сопротивлением тепловому удару. Армирование керамики волокнами и дисперсными частицами позволяет в значительной степени устранить перечисленные недостатки и создать композиты, способные работать в окислительной среде при температурах $\sim 2000^\circ\text{C}$.

Высокопрочные композиционные материалы на основе керамики получают армированием металлическими или керамическими дисперсными частицами, а также волокнистыми наполнителями.

Армирование волокнами обеспечивает получение ККМ, характеризующихся повышенной вязкостью разрушения, а армирование

частицами обычно приводит к возрастанию прочности за счет эффекта дисперсного упрочнения.

Новые способы повышения уровня свойств ККМ основаны на эффекте торможения роста трещин, которые возникают при схемах нагружения, сопровождающихся действием напряжений растяжения или сдвига. Один из таких способов основан на эффекте полиморфного превращения, протекающего в дисперсных частицах оксида циркония под действием напряжений (деформационно-стимулированное превращение) (рис. 2.14, *а*).

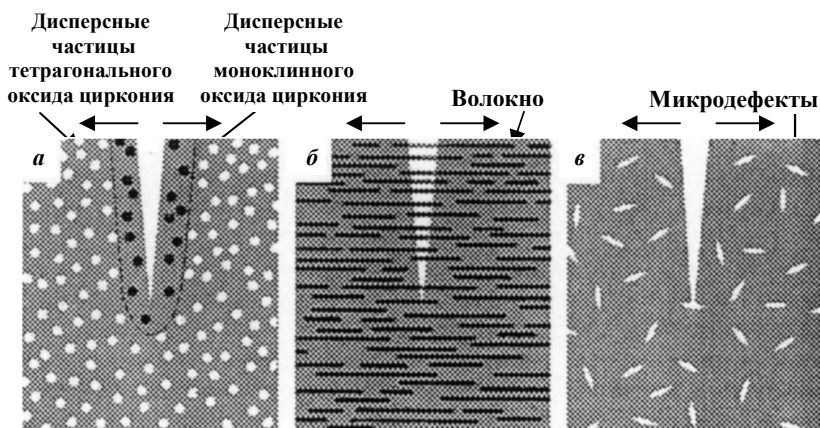


Рис. 2.14. Схемы механизмов повышения вязкости разрушения ККМ: *а* – полиморфное превращение дисперсной фазы; *б* – армирование волокнами; *в* – «торможение» магистральной трещины на микродефектах

Диоксид циркония ZrO_2 при полиморфном превращении тетрагональной модификации в моноклинную, как известно, увеличивает объем на 3–5 %. В условиях действия растягивающих напряжений в вершине трещин типа I, возникающей при нагружении композита, имеет место деформационно-стимулированное превращение тетрагональной модификации в моноклинную, что приводит к эффективной релаксации напряжений в вершине трещины, формированию области сжимающих напряжений перед фронтом растущей трещины и ее торможению.

Кристаллические дисперсные частицы ZrO_2 тетрагональной модификации вводят во многие керамические материалы, что способствует повышению вязкости разрушения.

Перспективным методом увеличения вязкости является также введение в керамическую матрицу волокон армирующего компонента (рис. 2.14, б). Высокопрочные волокна в ККМ тормозят рост трещин по механизмам диссипации энергии, обусловленным повышением работы разрушения при вытягивании волокон, при разрушении сцепления (адгезии) и др. Растущая трещина при взаимодействии с волокном может либо отклониться, либо вытянуть волокно из матрицы. В обоих случаях происходит рассеяние энергии напряженного состояния в вершине трещины и замедляется ее рост. Часто даже при большом количестве возникших трещин композит разрушается путем их множественного зарождения и развития, а не по механизму катастрофического разрушения за счет развития магистральной трещины и, следовательно, не так легко, поскольку армирующие элементы затрудняют распространение трещин.

Еще один способ повышения вязкости разрушения заключается в «торможении» вершины магистральной макротрещины на большой площади за счет действия равномерно распределенных в матрице микродефектов (например, микропор, микротрещин). В процессе изготовления ККМ специальной технологией в матрице формируются мельчайшие микропоры (микротрещины), которые тормозят движение макротрещины (рис. 2.14, в)

Керамические композиты характеризуются отличительной особенностью, заключающейся в том, что компоненты могут иметь кристаллическую и аморфную структуру. Компонент с аморфной структурой при высоких температурах размягчается и начинает действовать как элемент, останавливающий рост трещин. Этот механизм справедлив для нанокompозитов на основе быстрозакаленных сплавов, структурно-фазовое состояние которых характеризуется наличием аморфной и нанокристаллической фаз.

2.4. Углерод-углеродные композиты

Использование высокопрочных углеродных волокон и углеродной матрицы реализовано при создании углерод-углеродных композитов (УУКМ), характеризующихся предельно высокой теплоустойкостью.

Армирующий компонент – углеродные волокна и матрица в УУКМ в зависимости от состава и условий карбонизации и графитации могут иметь разные модификации. В принятой классификации указывается сначала структура углерода – наполнителя, затем матрицы, например графит-углеродный, графит-графитный и др. Углерод-углеродные композиты могут содержать углеродный армирующий компонент в виде дискретных волокон, непрерывных нитей или жгутов, лент, тканей.

Используется широкий спектр углеродных волокон: низко-, высокомодульные и высокопрочные, полученные из вискозных, полиакрилонитрильных волокон, каменноугольного и нефтяного пеков, гидратцеллюлозы.

В качестве **матрицы** в УУКМ в зависимости от условий получения и области применения применяют пироуглерод, стеклоуглерод, пирографит, сажу, пеки и др. Стеклоуглерод – продукт термopереработки полимеров. Исходным сырьем являются целлюлоза и синтетические смолы. Пеки представляют собой продукты термического превращения асфальтосмолистых веществ, получаемых из нефти и каменного угля. В основном они подразделяются на природные (нефтяные, каменноугольные) и по структуре на обычные и мезофазные (жидкокристаллические).

По характеру свойств УУКМ относится к композитам с керамической матрицей, но отличается способом получения. Армирующая часть углерод-углеродного композита находится в частично кристаллической форме графита, матричная часть обычно аморфна. В отличие от большинства композитов с керамической матрицей при высоких температурах этот материал подвержен окислению. Чтобы предохранить его от окисления, на поверхность обычно наносят тонкий слой керамики.

Уникальные свойства УУКМ обуславливают их применение в таких областях, как авиация и космонавтика, металлургия, машиностроение, реакторостроение, обогащение урана с использованием высокоскоростных центрифуг, медицина. Прочность УУКМ может быть в 5–10 раз выше, чем у графита, их высокая температуростойкость сочетается с малой плотностью, высокими прочностью и модулем упругости, стойкостью к тепловому удару.

Свойства УУКМ изменяются в широком диапазоне, так как определяются многими факторами: свойством армирующего наполнителя и природой матрицы, степенью наполнения, взаимодействием на границе раздела наполнитель – матрица, условиями пропитки, отверждения, карбонизации, графитации, геометрией армирования и др.



Рис. 2.15. Основные свойства и области применения углерод-углеродных композитов в зависимости от температуры

Для УУКМ в отличие от других материалов характерно улучшение некоторых механических характеристик с повышением температуры. Это обусловлено релаксацией внутренних напряжений за счет улучшения пластических свойств при повышенных температурах и «залечиванием» дефектов при повторном нагреве до температуры изготовления.

В широком спектре температур эксплуатации изделия из УУКМ проявляют высокий уровень свойств (рис. 2.15).

Области применения углерод-углеродных композитов чрезвычайно разнообразны.

УУКМ используется как материал для носовых обтекателей ракет, деталей скоростных самолетов, подвергающихся максимальным аэродинамическим нагрузкам, сопел ракетных двигателей и др.

Пресс-формы для горячего прессования тугоплавких металлов и сплавов из УУКМ обладают высокой прочностью, термостабильностью, малой массой, химической инертностью, способностью быстро охлаждаться и длительным сроком эксплуатации.

Подшипники скольжения на основе УУКМ, обладают малым коэффициентом трения, высокими теплопроводностью и стойкостью в агрессивных средах. Особенно эффективно их применение в узлах трения, где другие антифрикционные материалы, требующие смазки, не работают из-за высоких или низких температур и агрессивности среды.

Углерод-углеродные композиты обладают высокой радиационной стойкостью. Поскольку они по своим прочностным характеристикам превосходят все известные марки реакторных графитов, представляется перспективным их применение для узлов активной зоны высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов. Их применение, очевидно, позволит значительно повысить надежность работы реакторов.

Нагревательные элементы из УУКМ применяются в высокотемпературных вакуумных печах или печах с инертной атмосферой при температурах до 3000 °С.

Углерод-углеродные композиты характеризуются биосовместимостью с тканями человека и поэтому широко используют в медицине в качестве армирующих пластинок, обеспечивающих соединения костей при переломах, для изготовления сердечных клапанов, имплантации зубов. Эти материалы отлично приживаются, характеризуются высокой прочностью, гибкостью, легкостью. Стержни тазобедренных суставов из УУКМ обладают высокой усталостной прочностью.

3. УПРУГИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Уникальные характеристики упругости и прочности композитов определяют их все более широкое применение в качестве конструкционных материалов в различных областях современной техники. Дисперсные композиционные материалы (ДКМ) с равномерно распределенными дисперсными частицами армирующей фазы характеризуются упругими и прочностными свойствами, которые согласно теории дисперсного упрочнения определяются размером частиц, расстоянием между ними, объемной долей частиц, прочностью частиц, совершенством границы раздела частица – матрица (когерентной, полукogerентной и некогерентной), удельной энергией поверхности раздела, энергией дефектов упаковки, образующихся при расщеплении дислокаций и другими факторами.

Преимущество композитов с волокнистой структурой упрочнителя (ВКМ) состоит в высокой прочности в заданном направлении ориентации волокон, которая требуется по конструктивным соображениям. Это обеспечивает возможность максимально эффективного использования прочности волокон. При этом недостатком является обычно отсутствие эффекта упрочнения композита в перпендикулярном направлении.

Упругие свойства ВКМ рассчитываются согласно принципу аддитивности при условии неразрывности упругой деформации на границе раздела волокна и матрицы.

Модуль упругости композита в направлении волокон определяется выражением

$$E_K = E_B \cdot V_B + E_M \cdot (1 - V_B),$$

где E_B, E_M – модули упругости волокна и матрицы.

Модуль упругости композита в направлении, перпендикулярном волокнам, вычисляется из выражения:

$$E_K = \frac{E_M \cdot E_B}{E_M \cdot V_B + E_B \cdot (1 - V_B)},$$

Коэффициент Пуассона при растяжении композита вдоль волокон определяется свойствами волокна и матрицы согласно уравнению

$$\nu_K = \nu_B \cdot V_B + \nu_M \cdot (1 - V_B).$$

Прочность композитов, армированных волокнами (ВКМ), обычно также находится из закона аддитивности

$$\sigma_K = \sigma_B \cdot V_B + \sigma_M^* \cdot (1 - V_B),$$

где σ_K и σ_B – предел прочности композита и волокна; σ_M^* – напряжение в матрице при разрыве волокна.

Для случая упругой деформации волокна и матрицы без проявления пластичности вплоть до разрушения справедливо следующее выражение

$$\varepsilon_M = \frac{\sigma_M^*}{E_M} = \varepsilon_B = \frac{\sigma_B}{E_B} \quad \text{и, следовательно,} \quad \sigma_M^* = \frac{\sigma_B \cdot E_M}{E_B},$$

где E_M , E_B – модули упругости матрицы и волокна.

При достаточно высокой пластичности матрицы σ_M^* соответствует ее пределу текучести.

Внешняя нагрузка распределяется на матрицу и волокна пропорционально их объемной доле, увеличение которой обеспечивает повышение прочности композита. Условие совместной деформации волокна и матрицы $\varepsilon_K = \varepsilon_B = \varepsilon_M$ обеспечивается прочностью границы раздела.

Следует отметить, что существует некоторая **минимальная концентрация (объемная) волокон**, превышение которой сопровождается немедленным (катастрофическим) разрушением композиционного материала при разрушении волокон. Эта величина определяется из условия равенства прочности композита напряжению, пропорциональному прочности матрицы с учетом объемной доли волокон

$$(\sigma_B)_K = (\sigma_B)_B \cdot V_{\min} + \sigma_M^* \cdot (1 - V_{\min}) = (\sigma_B)_M \cdot (1 - V_{\min}).$$

$$\text{Откуда получаем } V_{\min} = \frac{(\sigma_B)_M - \sigma_M^*}{(\sigma_B)_B + ((\sigma_B)_M - \sigma_M^*)}.$$

Существует также **понятие критической объемной доли волокон** $V_{\text{крит}}$, при которой прочность композита соответствует прочности неармированной матрицы

$$(\sigma_B)_K = (\sigma_B)_B \cdot V_{\text{крит}} + \sigma_M^* \cdot (1 - V_{\text{крит}}) = (\sigma_B)_M.$$

$$\text{Откуда получаем } V_{\text{крит}} = \frac{(\sigma_B)_M - \sigma_M^*}{(\sigma_B)_B - \sigma_M^*}.$$

Таким образом, в условиях, когда армированием волокнами пластичной матрицы получают существенное упрочнение, а объемная доля волокон превышает значения минимальной или критической концентрации, разрушение композита будет иметь немедленный (катастрофический) характер.

Вязкость разрушения композита в значительной мере влияет на прочностные характеристики материала, его надежность и долговечность, стойкость к образованию и распространению трещин.

Конструкционные материалы характеризуются наличием внутренних дефектов (микропор, трещин и др.), которые под действием нагрузки могут приводить к разрушению. Надежность работы изделия зависит от того, насколько хорошо материал сопротивляется развитию трещин. Прочный материал, обладающий невысокой пластичностью, обычно имеет низкую вязкость разрушения.

В связи с тем, что при увеличении объема изделия возрастает вероятность наличия дефекта структуры в виде микротрещин, пор, в условиях, когда материал обладает недостаточной пластичностью, имеет место хрупкое разрушение, тогда как для изделий из этого же материала в виде тонких образцов может быть характерна высокая вязкость разрушения.

В волокнистом композите волокна обычно более прочные и могут разрушаться не одновременно из-за наличия дефектов, поэтому прочность композита будет меньше расчетной. Возможны также случаи повышения прочности композита, когда пластичная матрица армирована достаточно пластичными волокнами и образование шейки при растяжении затрудняется, следовательно, волокно деформируется более равномерно.

Реальные характеристики прочности композита существенным образом зависят от наличия технологических дефектов, неоднородности в распределении наполнителя по объему и форме, анизотропии свойств. В связи с этим упругие характеристики композита и прочность оценивают на основании предварительных расчетов, а сертификация композита осуществляется путем экспериментального определения упругих и прочностных свойств.

Разрушение волокнистого композита характеризуется различными типами (рис. 3.1) и, соответственно, различным вкладом спе-

цифических механизмов рассеяния энергии: вытягивание волокон ($R_{\text{вв}}$ – работа вытягивания дискретных волокон, совершаемая против сил трения), работа разрушения связи на границе раздела ($R_{\text{рс}}$ – работа разрушения по поверхности раздела волокно – матрица) и энергия упругой деформации матрицы ($R_{\text{м}}$ – энергия, связанная с деформацией матрицы в областях, примыкающих к волокну).

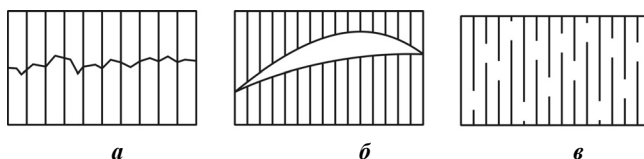


Рис. 3.1. Схемы возможных типов разрушения композита: *а* – хрупкое, *б* – хрупкое с вытаскиванием волокон, *в* – вязкое разрушение

Композит с дискретными волокнами с длиной меньше критической разрушается преимущественно по механизму вытягивания волокон, при котором рассеяние энергии определяется работой против сил трения.

Направление расположения волокон существенно влияет на распространение трещин. Если при распространении трещины происходит пересечение волокна, то вязкость разрушения обычно увеличивается при отслоении волокна от матрицы, что обычно достигается при невысокой прочности связи волокно – матрица. При распространении трещины параллельно волокнам предпочтительна прочная связь на границе волокно – матрица, что позволяет предотвратить разрушение по поверхности раздела.

В композитах, упрочненных частицами, согласно теории дисперсного упрочнения совершенство поверхности раздела и, соответственно, энергия межфазной поверхности существенно влияют на взаимодействие частиц с дислокациями при пластической деформации и определяют эффект упрочнения.

В композитах слоистого строения оптимальна такая ориентация слоев, когда разрушение хрупких слоев сопровождается пластической деформацией смежных пластичных слоев с формированием полос сдвига, что сопровождается рассеянием энергии и остановкой роста трещины.

4. СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ

4.1. Совместимость компонентов композита

Взаимодействие компонентов композита определяет прочность их связи, образование новых фаз на границах, что, в свою очередь, определяет прочность, термостойкость и устойчивость к действию внешней среды. При производстве и эксплуатации композита необходимо учитывать химическое и физико-химическое взаимодействие на границе. Интенсивность этого взаимодействия зависит от таких внешних факторов, как температура, размерный параметр (например, толщина слоев), наличие магнитного поля высокой напряженности, которое может обеспечить переход вещества в состояние диэлектрика, полупроводника или проводника и др.

При создании композита выбор исходных компонентов необходимо осуществлять на основе анализа химической, физической и технологической совместимости. В процессе взаимодействия компонентов в композите может происходить образование твердых растворов, новых фаз, предсказание которых возможно на основе анализа диаграмм состояния сплавов (ДСС).

Химическая совместимость представляет собой отсутствие химического взаимодействия. Учитывая, что при химическом взаимодействии обычно рассматривается термодинамика и кинетика процесса взаимодействия, выделяют также понятия термодинамической и кинетической совместимости.

Термодинамическая совместимость определяется состоянием термодинамического равновесия между компонентами, которое существует при температурах получения и эксплуатации композита.

Кинетическая совместимость – способность компонентов находиться в метастабильном равновесии. Термодинамически несовместимые компоненты композита в определенных условиях с использованием новых технологий (нанесение барьерных покрытий) могут быть кинетически совместимы.

Физическая совместимость определяется близостью коэффициентов термического расширения, модулей упругости, что позво-

ляет достигнуть максимальных прочностных характеристик при передаче нагрузки через границу раздела компонентов.

Технологическая совместимость характеризуется близостью технологических параметров компонентов, например температуры спекания, технологической пластичности и др.

Термодинамическая совместимость компонентов согласно основам материаловедения может быть установлена на основе анализа диаграмм фазового равновесия. Условия термодинамического равновесия фаз в многокомпонентных термодинамических системах (сплавах, композитах и др.), определяющие характер взаимодействия компонентов, представляют в виде диаграмм состояния, которые используются при анализе термодинамической совместимости компонентов композиционных материалов.

ДСС условно можно разделить на следующие типы: диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов (диаграммы с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 4.1, $a - в$)); диаграммы с образованием ограниченных твердых растворов (рис. 4.1, $г - л$) и эвтектической или перитектической реакцией (с участием жидкой фазы); диаграммы с полиморфным превращением и с эвтектоидной или перитектоидной реакцией (с участием твердых растворов); диаграммы с образованием химических соединений между компонентами (рис. 4.1, $ж, з$), и др.

Условия образования фаз и тип ДСС определяются электронной структурой и размерным параметром атомов и др. На фазовые равновесия в структуре композитов оказывают влияние размеры компонентов композита. Для слоистых композитов с субмикронной толщиной слоев действие сил поверхностного натяжения может обеспечивать высокую стабильность эпитаксиальных фаз, которые могут отсутствовать на ДСС. В условиях экстремальных нагрузок и агрессивных сред необходимо рассматривать метастабильные фазовые равновесия.

Важность рассмотрения вопроса стабильности структурно-фазового состояния и, следовательно, свойств композитов определяется тем, что большинство композитов – термодинамически неравновесные системы, для которых характерно наличие высокоразвитой поверхности внутренней границы раздела, на которой имеет

место градиент химического потенциала элементов, входящих в состав матрицы и наполнителя.

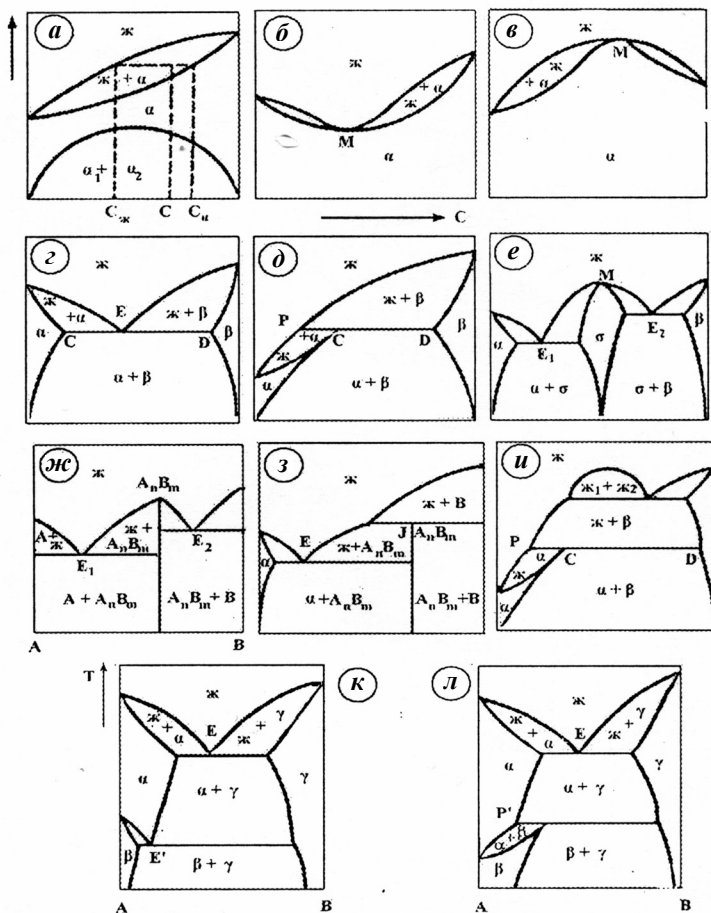


Рис. 4.1. Диаграммы состояний разных типов в координатах температура (T) – состав (C): ж – жидкая фаза; α , β , σ – твердые фазы; $A_n B_m$ – химическое соединение компонентов; C , D – тройные точки; E , E_1 , E_2 – эвтектические точки; M – точки максимума и минимума; P – перитектическая точка; E' – эвтектоидная точка; P' – перитектоидная точка

Градиент химического потенциала является движущей силой межфазного взаимодействия в композите (процессов диффузии, химических реакций и фазовых переходов).

В системах с высокоразвитой поверхностью вклад поверхностной энергии значителен, его необходимо учитывать и по возможности снижать для повышения стабильности, что осуществляется либо за счет сокращения площади поверхности раздела, либо за счет снижения поверхностной энергии σ , т. е. за счет образования низкоэнергетических поверхностей раздела. В общем случае поверхностная энергия σ определяет следующие эффекты:

электрические и магнитные явления, которые характеризуются образованием двойного электрического слоя, электронной эмиссией и др.;

изменение диффузионной и кинетической активности на границе;

адгезию, когезию, смачивание.

Поверхностные явления имеют важное значение при протекании процессов зарождения фаз, определяют кинетику и возможность существования метастабильных состояний, скорость тепло- и массообмена.

Кинетическая совместимость компонентов характерна для взаимодействия компонентов, контролируемого наличием лимитирующих стадий, ограничивающих интенсивность взаимодействия.

Рассмотрим структурно-фазовое состояние зоны взаимодействия компонентов композита в одном из наиболее распространенных случаев взаимодействия компонентов композита в виде чистых элементов A и B , термодинамическое равновесное состояние которых характеризуется эвтектической диаграммой состояния с граничными α - и β - твердыми растворами (рис. 4.2, a , повернут на 90°) при некоторой температуре t_1 , соответствующей температуре получения или применения композита.

При увеличении времени выдержки при некоторой температуре t_1 в соответствии с диаграммой состояния в поверхностном слое компонента A плавно возрастает концентрация элемента B с образованием α -твердого раствора (рис. 4.2, b), пока не будет достигнут предел растворимости (точка a на рис. 4.2). При дальней-

шем диффузионном поступлении элемента B α -фаза пересыщается этим элементом и в поверхностном слое из нее выделяется β -фаза состава b .

В результате на границе фаз имеет место изменение концентрации скачком на величину ab . Дальнейшее поступление элемента B плавно повышает его концентрацию в слое β -фазы и в α -фазе, поддерживая ее пересыщение на границе с β -фазой. Таким образом, при массопереносе элемента B происходит рост толщины слоя β -фазы при постоянной толщине слоя α -фазы, который при этом перемещается вглубь компонента A .

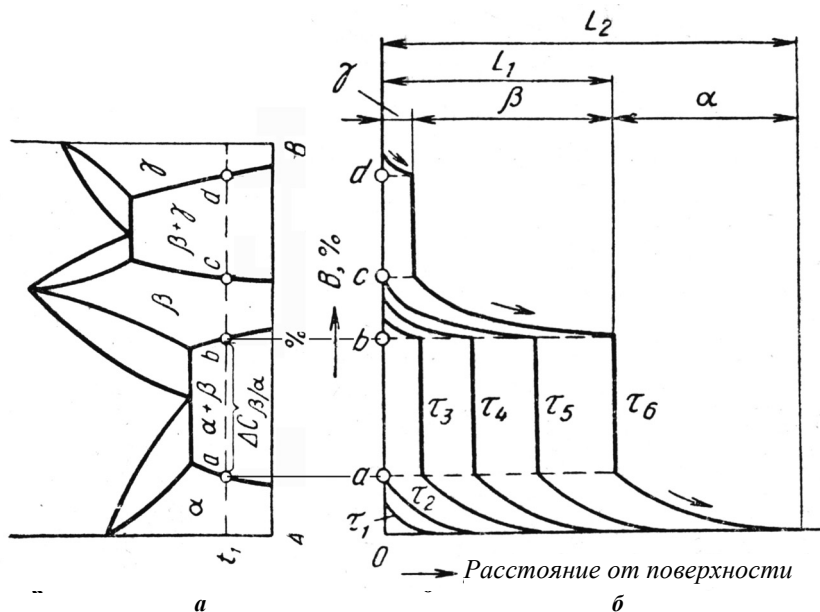


Рис. 4.2. Диаграмма состояний двойной системы $A-B$ (a , повернута на 90°) и распределение концентрации элемента B в диффузионной зоне взаимодействия при температуре t_1 в разные моменты времени (b)

В дальнейшем на поверхности β -фазы образуется слой γ -фазы состава точки d . Продолжение поступления компонента B приводит к росту толщины γ -фазы. Образование многофазной диффузионной зоны имеет следующие характерные особенности.

Последовательность образования фаз при диффузионном изменении состава соответствует последовательности их расположения на диаграмме состояния (α , β , γ на рис. 4.2, *a*). В таком порядке фазы располагаются в диффузионной зоне по направлению массопереноса элемента *B*.

В зоне взаимодействия компонентов иногда какая-либо из фаз не обнаруживается экспериментально, что связано с малой толщиной ее вследствие малой скорости диффузионного роста при данной продолжительности обработки. В диффузионной зоне составы фаз на границе раздела соседних слоев определяются составами фаз, находящихся в равновесии на диаграмме состояния (см. рис. 4.2, например точки *a* и *b* или *c* и *d*). В связи с тем, что в двухкомпонентной двухфазной системе составы каждой из фаз постоянны и определяются конодой (например, составы *a* и *b* на рис. 4.2, *a*), двухфазные области в диффузионной зоне взаимодействия отсутствуют, т. е. граничат всегда однофазные слои. Рост двухфазного слоя, по сечению которого состав каждой из фаз постоянен, и, следовательно, диффузионный перенос элемента от поверхности в объем матрицы через такой слой невозможен.

Следует отметить, что двухфазные слои могут расти при взаимодействии **легированных** компонентов композита. В этих случаях в диффузионной зоне имеет место сложнолегированная система, в которой составы равновесных фаз в двухфазной области переменны.

Рассмотрим наиболее простой случай тройной системы, в которой один из компонентов композита представляет собой сплав состава c_0 элементов *A* и *B* и при взаимодействии с другим компонентом в виде элемента *C* диффузионно насыщается этим элементом (рис. 4.3). При этом имеет место неизменное соотношение элементов *A* и *B* в диффузионной зоне, и, следовательно, ее состав изменяется по лучу c_0C . При растворении элемента *C* в фазах α и β средний состав двухфазного слоя $\alpha + \beta$ изменяется по линии c_0a , состав α -фазы изменяется по линии hk , β -фазы – по линии mn , достигая при насыщении состава $\alpha_k + \beta_n$.

Образование трехфазного слоя в данном случае невозможно, так как в соответствии с изотермическим разрезом (см. рис. 4.3) составы трех фаз α_k , β_n , и δ_p , находящихся в равновесии в трехфазной

области $\alpha + \beta + \gamma$, постоянны, и диффузия в глубь изделия через трехфазный слой невозможна.

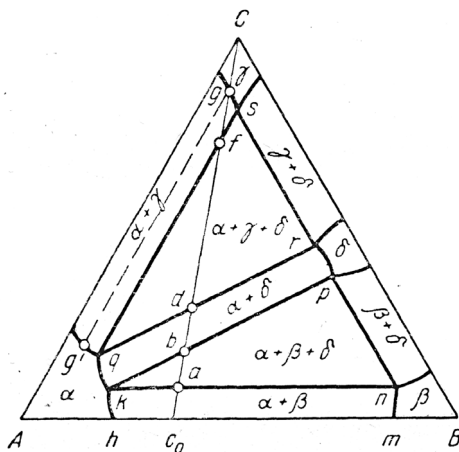


Рис. 4.3. Схема изотермического разреза тройной системы $A - B - C$, поясняющая последовательность образования слоев при диффузионном взаимодействии компонента композита в виде сплава c_0 с элементом C

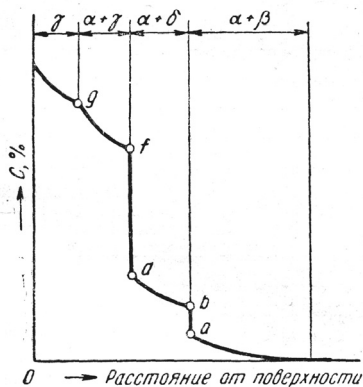


Рис. 4.4. Распределение элемента C в зоне диффузионного взаимодействия со сплавом состава c_0

В связи с этим при достижении среднего состава двухфазного $\alpha + \beta$ слоя точки a и дальнейшем увеличении концентрации элемента C образуется двухфазный слой $\alpha_k + \delta_p$, состав слоя изменяет-

ся скачком до точки b : в результате образования слоя фазы δ_r за счет слоя фазы β_n , при сохранении неизменным состава α -фазы и некотором уменьшении ее толщины. При изменении среднего состава слоя $\alpha + \delta$ в пределах отрезка bd составы α - и δ -фаз изменяются по линиям kq и pr . При дальнейшем поступлении элемента C в диффузионную зону ее средний состав на поверхности раздела скачком изменяется от точки d до точки f в результате замены фазы δ_r на фазу γ_s , при охрании неизменным состава α -фазы и равным α_q .

В дальнейшем средний состав двухфазного $\alpha + \gamma$ слоя изменяется вдоль отрезка fg , а составы α - и γ -фаз – по линиям qg' и sg (конода $g'g$, указывающая составы равновесных фаз α и γ изображена пунктиром на рис. 4.3). В слое зоны взаимодействия с максимальным содержанием элемента C остается одна γ -фаза, состав которой изменяется по лучу, достигая состава C .

Таким образом, в зоне взаимодействия у самой поверхности раздела находится слой γ , а за ним – двухфазные слои $\alpha + \gamma$, $\alpha + \delta$ и $\alpha + \beta$ (рис. 4.4).

Приведенный анализ структурно-фазового состояния зоны взаимодействия с использованием изотермического разреза тройной системы справедлив при условии постоянства соотношения концентраций компонентов A и B в любой точке диффузионной зоны и равновесного состояния двухфазных слоев.

Наряду с термодинамическим рассмотрением равновесного структурно-фазового состояния зоны взаимодействия компонентов композита представляет интерес выяснение влияния кинетики процесса на особенности метастабильного состояния.

Анализ кинетики роста однофазных слоев при взаимодействии чистых компонентов композита в виде элементов A и B основывается на рассмотрении диффузионных процессов.

При диффузии элемента B в элемент A за время dt граница β -фазы продвинется в сторону α -фазы на величину dL (см. диаграмму состояния на рис. 4.2 и распределение элемента в диффузионной зоне на рис. 4.5). Увеличение объема слоя β -фазы составит $dV = SdL$, где S – площадь поверхности раздела α - и β -фаз.

Поскольку β -фаза содержит больше компонента B , чем фаза α , приращение объема β -фазы на dV сопровождается увеличением количества элемента B в слое β -фазы на $dV\Delta C_{\beta/\alpha}$. Скачок концентрации на границе их раздела равен $\Delta C_{\beta/\alpha}$ (рис. 4.5). Для единицы поверхности раздела ($S = 1$) получаем $dV\Delta C_{\beta/\alpha} = dL\Delta C_{\beta/\alpha}$ (заштрихованный участок на рис. 4.5).

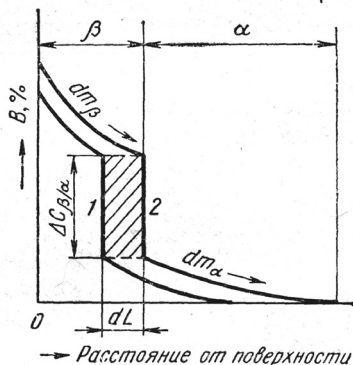


Рис. 4.5. Схема изменения распределения элемента B в зоне диффузионного взаимодействия элементов A и B

Массоперенос в процессе диффузионного взаимодействия определяется притоком атомов B к поверхности раздела β/α за счет диффузии в β -фазе, и оттоком атомов B от этой поверхности в результате диффузии в α -фазе. Количество элемента B , подведенного к границе β/α через β -фазу, обозначим через dm_β , а количество элемента B , отведенного от этой границы через α -фазу, обозначим через dm_α . Увеличение общего содержания элемента B в слое β -фазы при продвижении ее границы на dL равно разности $dm_\beta - dm_\alpha$.

Скорость роста границы β -слоя в сторону α -фазы определяется следующим выражением.

$$\frac{dL}{d\tau} = \frac{D_\beta \left(\partial C_\beta / \partial x \right) - D_\alpha \left(\partial C_\alpha / \partial x \right)}{\Delta C_{\beta/\alpha}}$$

Таким образом, скорость роста слоя новой фазы тем больше, чем интенсивнее диффузия в нем, медленнее диффузия в слое соседней фазы и меньше скачок концентрации на границе фаз. В про-

цессе взаимодействия двух чистых компонентов диффузионный приток элемента B внутри β -слоя к границе β/α поддерживает около нее пересыщение α -фазы и смещает эту границу вправо, увеличивая толщину β -слоя. Диффузионный отток элемента B внутри α слоя от границы β/α уменьшает около нее пересыщение α -фазы и смещает границу α -слоя в глубь матрицы, сохраняя его толщину. Аналогично диффузионный приток элемента B внутри γ -слоя к границе γ/β увеличивает его толщину, уменьшая толщину β -слоя. Диффузионный отток элемента B внутри β -слоя от границы γ/β приводит к смещению границы β/α и поддерживает постоянной его толщину.

В случае диффузионной зоны взаимодействия, состоящей из слоев нескольких фаз, толщина промежуточного слоя зависит от соотношения скоростей продвижения его границ и, следовательно, от интенсивности диффузионных процессов в каждой из фаз.

В соответствии с первым законом Фика диффузионный поток через слой фазы возрастает с увеличением коэффициента диффузии внутри этой фазы и градиента концентраций по толщине слоя. В свою очередь градиент концентраций пропорционален разнице составов на границах слоя и обратно пропорционален его толщине.

Равновесные составы на границах слоя определяются соответствующими точками на диаграмме состояния, например точками b и c для слоя β -фазы (см. рис. 4.2). Следовательно, поток диффундирующего элемента через слой определенной толщины при постоянном коэффициенте диффузии возрастает при расширении области гомогенности рассматриваемой фазы на диаграмме состояния (отрезок bc на рис. 4.2, a).

С повышением температуры изменение толщины слоев фаз в зоне взаимодействия зависит от соотношения диффузионных потоков в растущем слое и в прилегающих слоях.

В случае, когда ширина области гомогенности фаз на диаграмме состояния при увеличении температуры изменяется мало, то будет возрастать слой той фазы, у которой коэффициент диффузии увеличивается больше. Если при повышении температуры коэффициенты диффузии в соседних слоях увеличиваются примерно одина-

ково, то будет возрастать толщина слоя той фазы, у которой сильнее расширяется область гомогенности на диаграмме состояния.

Толщина слоя фазы с очень узкой областью гомогенности на диаграмме состояния может расти так медленно, что ее слой внутри диффузионной зоны экспериментально не будет обнаружен.

При повышении температуры скорость роста слоя каждой фазы может изменяться сложным образом вследствие изменения коэффициентов диффузии, градиентов концентрации внутри фаз и скачков концентрации на границах. Однако часто зависимость толщины слоя фазы от температуры бывает близкой к экспоненциальной.

При металлографическом анализе диффузионная зона взаимодействия определяется при травлении благодаря различию химического состава слоев. В однофазном α -слое концентрация плавно изменяется в глубь матрицы, и поэтому ее граница с матрицей может не выявляться. Различие кристаллической структуры фаз и резкий скачок концентраций на границе фаз обуславливают различную травимость фаз и способствуют выявлению границы в виде так называемой диффузионной линии.

Столбчатая структура слоев, иногда наблюдаемая в зоне взаимодействия, очевидно, обусловлена влиянием кристаллографической ориентации зерен на скорость диффузионного массопереноса. При наличии полиморфного превращения столбчатые кристаллы фазы, образовавшейся при диффузионном насыщении, могут заменяться равноосными кристаллами фазы, появляющейся при охлаждении.

Диффузия по границам зерен идет интенсивнее, чем по объему, и поэтому иногда наблюдается более глубокое проникновение диффундирующего элемента по границам зерен исходной фазы с образованием сетки выделений новой фазы. При сравнительно высоких температурах различие в скоростях диффузии по границам и телу зерен обычно нивелируется.

Влияние легирования матричного материала на скорость растворения волокон в условиях их однокомпонентности оценивается через коэффициент влияния, который определяется параметром взаимодействия для регулярных бинарных растворов армирующий компонент – легирующая добавка и матрица – легирующая добавка. Если параметр взаимодействия больше нуля, то легирующую

добавку добавляют для снижения скорости растворения волокна.

На основе анализа термодинамики и кинетики взаимодействия компонентов композита выделяют три типа взаимодействия и соответственно три следующих класса композитных материалов.

1. Волокно и матрица не образуют химических соединений и твердых растворов ($\text{Cu} - \text{W}$, $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al} - \text{B}$, $\text{Mg} - \text{B}$, $\text{Al} - \text{SiC}$).

2. Волокно и матрица характеризуются наличием ограниченных твердых растворов, но не образуют химических соединений ($\text{Cu}(\text{Cr}) - \text{W}$, $\text{Nb} - \text{W}$, $\text{Ni} - \text{W}$).

3. Волокно и матрица образуют химические соединения ($\text{Cu}(\text{Ti}) - \text{W}$, $\text{Al} - \text{SiO}_2$, $\text{Ti} - \text{B}$, $\text{Ti} - \text{SiC}$, $\text{Al} - \text{C}$).

Строгое разделение между классами не всегда возможно, однако такая систематизация применяется при анализе характеристик композитов. На рис. 4.6 приведена микроструктура поверхности раздела, характерная для перечисленных классов, на примере системы «медь» или «медный сплав» – в качестве матрицы и «вольфрамовое волокно». Для чистых компонентов: меди и вольфрама зона взаимодействия отсутствует (композит 1-го класса), тогда как в случае использования в качестве матрицы вместо меди сплавов на ее основе типа $\text{Cu}(\text{Cr})$, $\text{Cu}(\text{Ni})$, $\text{Cu}(\text{Ti})$ металлографически выявляется зона взаимодействия ($\text{Cu}(\text{Cr})$, $\text{Cu}(\text{Ni})$ – композиты 2-го класса), ($\text{Cu}(\text{Ti})$ – композит 3-го класса).

К композитам псевдопервого класса относят кинетически совместимые композиты, в которых принципиально возможно образование промежуточных соединений на поверхности раздела. Выбор оптимальной технологии позволяет этого избежать при изготовлении и эксплуатации в условиях достаточно низких температур.

Рассмотренный выше принцип классификации композитов основан, главным образом, на фазовом равновесии (определяемом растворимостью или химическими реакциями) и с его помощью построена удобная система классификации по оценке равновесия, достигаемого в процессе изготовления композита. При этом не учитывались механизм, обуславливающий связь компонентов, природа этой связи, хотя данные вопросы являются важными в теории поверхностей раздела.

Отсутствие или наличие растворимости и химического взаимодействия на поверхности раздела существенным образом влияет на прочность поверхности раздела. В предположении, что поверхность раздела прочнее матрицы передача нагрузки от волокна к волокну определяется пластическим течением матрицы. Следует отметить, что последняя модель является основной при анализе механических свойств композитов.

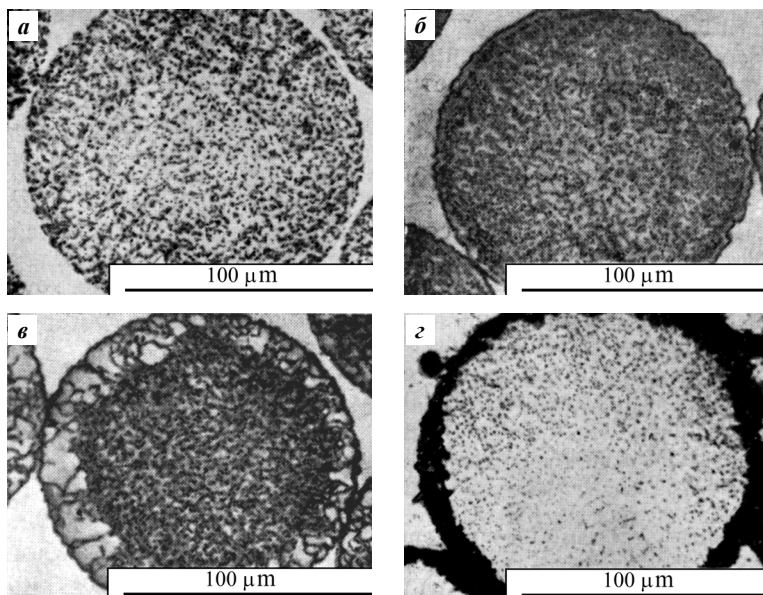


Рис. 4.6. Микроструктура, характерная для различных классов композитов и типов реакции системы «медь» и «медный сплав – вольфрамовая проволока»: а) $\text{Cu} - \text{W}$, система первого класса; б) сплав $\text{Cu}(\text{Cr}) - \text{W}$, система второго класса; в) сплав $\text{Cu}(\text{Ni}) - \text{W}$, система второго класса; г) сплав $\text{Cu}(\text{Ti}) - \text{W}$, система третьего класса

Способ изготовления композита заметно влияет на интенсивность взаимодействия компонентов и определяет его класс.

В композите «алюминий – бор», изготовленном по оптимальной технологии диффузионной сварки, не происходит реакции взаимодействия компонентов на поверхности раздела (рис. 4.7, а) и, следовательно, его можно отнести к первому классу.

Однако композит «алюминий – бор», полученный путем пропитки расплавленным алюминием, характеризуется образованием борида алюминия на поверхности раздела (рис. 4.7, б) и в связи с этим принадлежит к третьему классу.

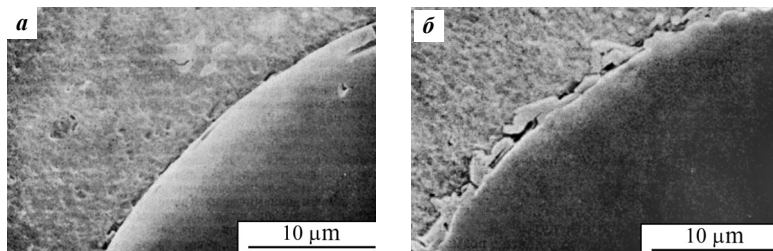


Рис. 4.7. Микроструктура композита системы Al – B, изготовленного диффузионной сваркой (а), и после высокотемпературной термообработки, моделирующей условия пропитки (б)

Причиной этого различия является влияние параметров технологии изготовления композита на интенсивность взаимодействия между компонентами. Механизм диффузионной сварки основан на диффузионном соединении компонентов при температуре более низкой (в твердом состоянии), чем температура пропитки каркаса из боридных волокон расплавленным алюминием.

Наряду с образованием слоев взаимодействия (пленок) на поверхности раздела, необходимо учитывать влияние рельефа поверхности волокна. При компактировании компонентов могут быть захвачены газы, а неровности рельефа приводят к захлопыванию газовых полостей. Анализ процессов изготовления показывает, что структура поверхности раздела в композитах весьма сложная. Оксидные пленки, газовые полости, высокие концентрации вакансий и дислокаций, другие дефекты могут присутствовать на границе. Указанные несовершенства выявляются также и на границах зерен в традиционных металлах и сплавах (например, в сталях, раскисленной алюминием, стабильность дисперсных зерен обусловлена торможением миграции границ зерен частицами оксида алюминия), но в структуре границ раздела в композитах их плотность, по-видимому, существенно выше.

[illegible]

72

Изучение взаимодействия в системе Fe – Al после получасового отжига при 300–650 °С позволило установить, что начальная стадия взаимодействия начинается при 350 °С с образованием FeAl_3 . При температуре 400 °С появляются линии Fe_2Al_5 , а при 650 °С – FeAl . Исследования диффузии в паре Fe – Al при 605 – 655 °С позволили получить зависимость толщины переходной зоны от температуры. Преимущественный рост фазы Fe_2Al_5 (рис. 4.9) объясняется особенностями строения ее кристаллической решетки. Образование слоя интерметаллидов можно задержать с помощью нанесения гальванических покрытий хрома, никеля и цинка на сталь перед прокаткой. Так, прослойки никеля и хрома вплоть до 550 °С обеспечивают сохранение исходного сопротивления отрыву.

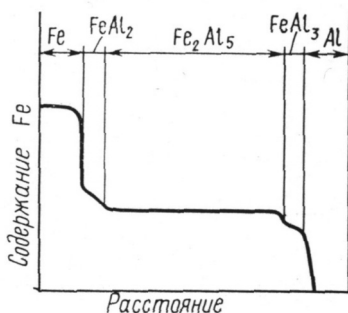


Рис. 4.9. Схема распределения железа в диффузионной зоне насыщения алюминия

В композите АМг6 – армко-железо уже после прокатки при 440 °С имеет место образование зоны взаимодействия. При повышении температуры прокатки до 500 °С разрушение композита становится хрупким и происходит по слою образовавшегося интерметаллида Fe_2Al_5 .

Следует отметить, что в композите АМг6 – X18H10T при прокатке образуется слой зоны взаимодействия толщиной 2–7 мкм, состоящий из α -твердого раствора, который не снижает сопротивление отрыву. Однако после отжига при 500 °С вязкое разрушение композита по алюминию сменяется хрупким по зоне взаимодействия.

В зоне взаимодействия в композитных системах, где термодинамическая нестабильность вызывает диффузию через поверхность раздела компонентов композита имеет место эффект, обусловленный диффузионным массопереносом, который приводит к образованию пустот по механизму Киркендалла.

Взаимодействие компонентов, например, в композиционной системе Ni – W характеризуется диаграммой состояния, приведенной на рис. 4.10, а. Следует отметить наличие протяженной области твердого раствора вольфрама в никеле при температуре термообработки композита 1300 °С. В результате перитектоидных реакций в данной системе образуются следующие фазы: β , являющаяся твердым раствором на основе соединения Ni_4W , и β_1 , твердый раствор на основе соединения Ni_6W .

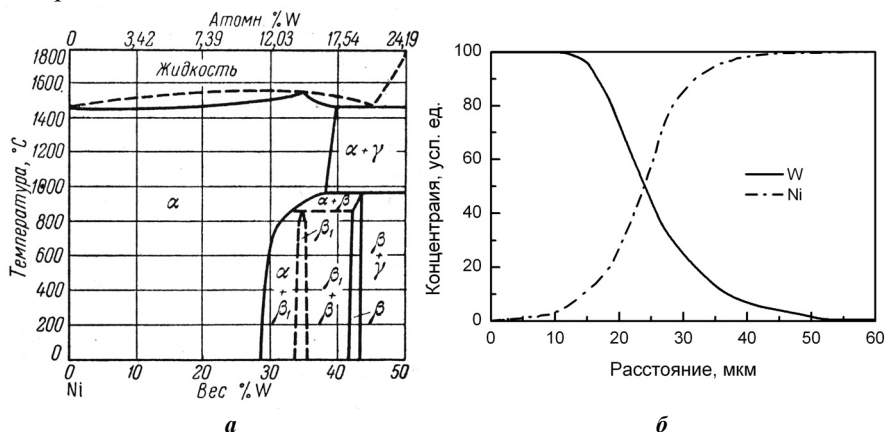


Рис. 4.10. Диаграмма состояний системы W – Ni (а) и распределение W и Ni в образце после термообработки 1300 °С, 3 ч (б)

Повышенная диффузионная подвижность никеля по сравнению с вольфрамом при температуре термообработки сопровождается формированием зоны диффузионной пористости в никелевой матрице вблизи вольфрамового волокна (рис. 4.11). При этом на поверхности W-волокна наблюдается наличие тонкой прослойки интерметаллидной β -фазы.

Сущность эффекта Киркендалла, подтверждающего вакансионный механизм диффузии, состоит в том, что при различии коэффи-

циентов диффузии, в частности, если D_A больше D_B , то компонент A проникает в B с большей скоростью, чем B в A ; вследствие этого за счет нескомпенсированности потоков атомов может происходить образование зоны избыточной концентрации вакансий – зоны диффузионной пористости.

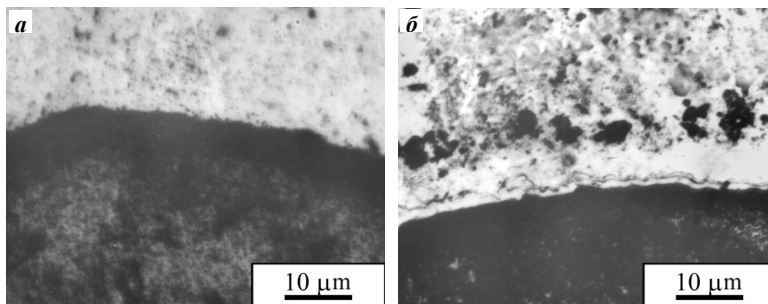


Рис. 4.11. Микроструктура образца W – Ni в исходном состоянии (а) и после термобработки по режиму 1300 С, 3 ч (б)

Особенностью взаимодействия волокна и матрицы в ВКМ «никель – вольфрам» является отсутствие металлографически выявляемых границ зон взаимодействия. Косвенная металлографическая оценка ширины зоны взаимодействия по расстоянию между исходной поверхностью раздела и зоной диффузионной пористости в матрице дает заниженные значения по сравнению с данными микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4.10, б).

Исследование взаимодействия матрицы с волокном в образцах ВКМ Сг – W, Ni – W, нихром – W, Ni – (Mo)Сг, нихром – (Mo)Сг при температурах 1200–1400 °С показало, что наименее интенсивно взаимодействие протекает в образцах ВКМ Сг – W. Формирование металлографически выявляемых границ зоны взаимодействия в образцах ВКМ обусловлено рекристаллизацией волокна, перекристаллизацией матрицы, образованием зоны диффузионной пористости и фазовых границ раздела.

4.2. Стабильность границ раздела композита

Типы связей на границе раздела между компонентами классифицируют на основе анализа природы сил связи на границе.

Поверхность раздела компонентов композита представляет собой область резкого изменения химического состава, которая обеспечивает связь матрицы и армирующего компонента, необходимую для передачи механических нагрузок (рис. 4.12).

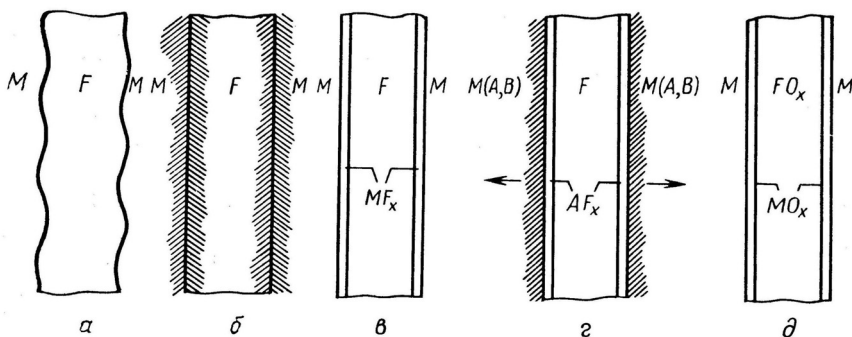


Рис. 4.12. Схемы основных типов связи на границе «волокно – матрица». Матрица M содержит элементы A и B , волокно состоит из простого вещества (например, графита), обозначенного F , или из сложного вещества (например, Al_2O_3), обозначенного FO_x ; a – механическая связь; b – связь путем смачивания и растворения, например $Nb-W$; $в$ – реакционная связь, например $Ti-C$; $г$ – обменно-реакционная связь, например $Ti(Al)-B$; $д$ – оксидная связь в системе псевдопервого класса

Механическая связь реализуется при отсутствии химического взаимодействия и сводится к механическому сцеплению. Следует отметить, что отсутствие химической связи существенно снижает прочность композита при поперечном нагружении. Композиты с механической связью имеют сравнительно низкую прочность при поперечном растяжении и продольном сжатии ($Cu-W$, $Cu-Al_2O_3$). Увеличение шероховатости приводит к увеличению прочности связи. Поверхность волокон, выращенных осаждением из паровой фазы, обычно обеспечивает достаточную прочность механической связи.

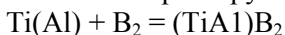
Связь путем смачивания и растворения осуществляется за счет сил поверхностного натяжения или в условиях небольшого растворения компонентов (Nb–W), имеет место в композитах, в которых упрочнитель, обычно не являющийся оксидом, образует растворы с матрицей, но при этом не происходит образования промежуточных химических соединений.

Реакционная связь имеет место при протекании химической реакции взаимодействия с образованием новых промежуточных химических соединений (Ti–C);

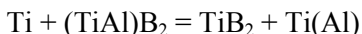
Оксидная связь – разновидность реакционной связи, характерна для композитов, упрочненных волокнами или частицами оксидов. Для металлических матриц связь в композите реализуется либо за счет образования шпинелей на межфазных границах, либо за счет образования продуктов реакции в виде оксидной пленки, через которую осуществляется связь. Как правило, металлы, оксиды которых обладают малой свободной энергией образования, слабо взаимодействуют с термодинамически высоко устойчивыми оксидами типа оксида алюминия. Кроме того, согласно классификации, к оксидному типу относится связь между оксидными пленками матрицы и волокна.

Обменно-реакционная связь – разновидность реакционной связи, когда общая химическая реакция взаимодействия происходит в несколько стадий, одна из которых контролирует скорость образования связи.

Примером обменно-реакционной связи является система Ti(Al)–B. Матрица, представляющая собой титан, легированный алюминием, взаимодействует с борными волокнами в две стадии. Вначале твердый раствор алюминия в титане реагирует с бором по реакции:



Затем, легированный алюминием диборид титана реагирует с титаном из матрицы с образованием диборида титана за счет замещения атомов алюминия атомами титана, которые обогащают прилегающую к волокну зону:



Следует отметить, что когда в композите реализуются первые два типа связи, то такой материал, как правило, структурно стабилен, и

длительное воздействие высоких температур не приводит к существенному изменению его свойств.

Если же компоненты композита взаимодействуют между собой по третьему типу, то эксплуатация композита при повышенных температурах вызывает существенное изменение структурно-фазового состояния, появление промежуточных фаз и приводит обычно к охрупчиванию, снижению прочности, изменению электро- и теплопроводности, коррозионной стойкости и др.

Влияние границы раздела на механическое равновесие фаз определяется величиной удельной поверхностной энергии.

Условия механического равновесия оказывают влияние на химические потенциалы компонентов системы, т. е. на протекание процессов миграции границ, фазовых переходов.

Рассмотрим роль поверхностного натяжения и наличия специальной границы.

На величину поверхностной энергии σ влияют следующие основные факторы:

гетерогенность (чем сильнее выражена гетерогенность, т. е. чем более различаются по природе сопряженные фазы в структуре композита, тем больше поверхностное натяжение);

межфазное взаимодействие и, соответственно, поверхностная энергия, которые зависят от температуры (если с ростом температуры взаимная растворимость фаз повышается, то межфазное натяжение уменьшается, если взаимная растворимость фаз с повышением температуры уменьшается, то межфазное натяжение увеличивается);

межмолекулярные силы взаимодействия (чем больше межмолекулярные силы, тем на меньшее расстояние молекулы диффундируют от поверхности раздела, т.е. тем меньше толщина поверхностного слоя);

атомная упаковка (чем плотнее атомная упаковка плоскости кристалла, тем меньше ее поверхностная энергия);

межфазное взаимодействие, которое зависит от кристаллографической ориентации фаз (чем выше когерентность границы, т.е. чем плотнее атомная упаковка в границе, тем ниже энергия границы и меньше поверхностное натяжение).

Межфазное взаимодействие оказывает влияние на формирование связи, как прочность, вязкость разрушения, термостойкость и др. Контролирование процесса межфазного взаимодействия является важным звеном формирования свойств композита. При создании композита должны учитываться условия достижения высокой стабильности поверхности раздела. Для получения оптимальных свойств композита межфазное взаимодействие должно быть ограничено, так как интенсивное взаимодействие с образованием промежуточных фаз приводит к ухудшению свойств.

Среди межкристаллитных границ выделяют низкоэнергетические когерентные границы с периодической упорядоченной атомной структурой и особыми кинетическими, диффузионными, механическими и другими свойствами. Такие границы называют *специальными*. К ним относятся границы фаз в ориентированных эвтектиках, в мартенситных структурах. Специальные границы формируются при определенных углах разориентировки зерен (для гомофазных границ зерен) или при определенной взаимной ориентации фаз (для гетерофазных границ). При таких разориентировках возникают решетки совпадения, и часть атомов двух решеток является общими. Основная характеристика специальной границы – обратная плотность узлов совпадения Σ – представляет собой отношение числа общих атомов к числу всех атомов решетки 1 и решетки 2 в ячейке совпадения. Уменьшение значения Σ характеризуется увеличением относительной доли общих атомов в решетке совпадения и, следовательно, повышением степени когерентности границы.

На рис. 4.13 показана схема решетки совпадения для значения $\Sigma = 5$.

Снимок, полученный методом электронной микроскопии высокого разрешения тройного стыка специальных границ со значениями $\Sigma = 3$, $\Sigma = 3$ и $\Sigma = 9$ в пленке Cd – Mn – Te представлен на рис 4.14.

Диффузионная проницаемость границ эвтектических фаз направленного закристаллизованного «естественного» композита значительно ниже проницаемости большеугловых границ зерен общего типа. Более высокое структурное совершенство границы является основной причиной указанного эффекта.

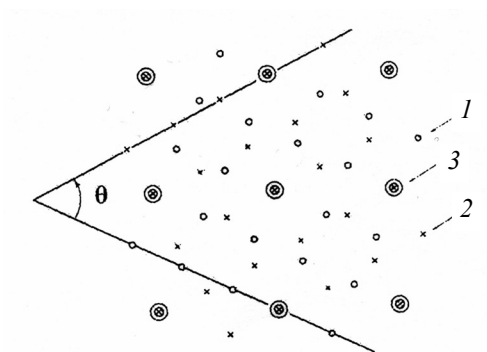


Рис. 4.13. Схема наложения простых кубических решеток: 1 (малые кружки) и 2 (крестики), повернутых одна относительно другой на угол $\theta = 36^\circ 52'$ вокруг оси [001]. Узлы решетки совпадения 3 (обведены большими кружками)

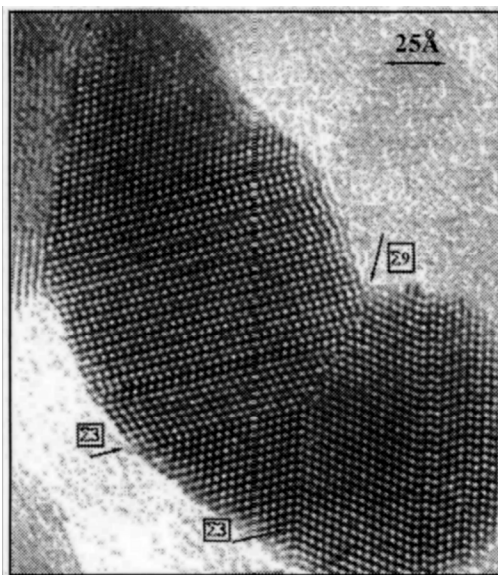


Рис. 4.14. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения низкоэнергетических когерентных границ в тонкой металлической пленке

Термодинамическая и механическая стабильность поверхности раздела композита определяют его термостабильность. При длительных высокотемпературных выдержках избыточная свободная энергия композита, как гетерогенного материала, снижается в значительной степени за счет уменьшения поверхностной энергии системы обычно в результате сокращения площади границ раздела и огрубления структуры.

Следует отметить, что для тонкодисперсной эвтектической микроструктуры «естественных» композитов с низкоэнергетической поверхностью раздела, обусловленной преимущественной кристаллографической ориентацией между двумя фазами с возникновением специальных низкоэнергетических границ, характерна высокая стабильность поверхности раздела и, соответственно, структурно-фазового состояния. При этом структура композита может оставаться высокодисперсной, т.е. иметь большую площадь границ раздела и оставаться термодинамически весьма устойчивой.

Экспериментально установлено значительное замедление диффузии по межфазным границам в случае частиц карбидных фаз правильной формы при эпитаксиальном расположении в матрице и ускорения при наличии карбидных частиц неправильной формы. Огрубление структуры композитов в процессе термической выдержки при высоких температурах происходит за счет диффузионных процессов миграции структурных дефектов. Для оценки термостабильности гетерофазных композиционных систем в условиях длительной высокотемпературной эксплуатации основополагающими являются данные по параметрам диффузии.

Для повышения стабильности структурно-фазового состояния композита путем уменьшения интенсивности взаимодействия матрицы и армирующих элементов на межфазной границе используют различные методы:

- выбор новых упрочнителей, характеризующихся высокой стабильностью структуры и термодинамической совместимостью с матрицей;

- применение защитных покрытий для уменьшения взаимодействия между волокном и матрицей;

- применение легирования для уменьшения интенсивности диффузионных процессов;

К первой группе методов относят:

армирование волокнистых композиционных материалов нитевидными кристаллами (усаами), которые имеют высокосовершенную кристаллическую структуру и обладают прочностью, близкой к теоретической;

армирование жаропрочных керамических материалов дисперсными металлическими частицами, что приводит к повышению пластичности и прочности, вследствие создания барьеров на пути движения трещин и дислокаций;

при создании полимерных композитов применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые (как правило, органические соединения) обладают высокой поверхностной активностью, т.е. способностью адсорбироваться на межфазных границах и снижать поверхностное натяжение.

Ко второй группе методов относится создание диффузионных покрытий на волокнах, снижающих интенсивность взаимодействия компонентов композита. В качестве покрытий выбирают элементы, образующие барьерные слои, например в виде соединений с наиболее отрицательными значениями свободной энергии образования.

Третья группа методов представляет собой направленное легирование компонентов, приводящее к выравниванию химических потенциалов матрицы и армирующего компонента, что сопровождается уменьшением движущей силы процесса взаимодействия компонентов. Следует отметить, что этот способ в редких случаях позволяет добиться термодинамической совместимости матриц и волокон, однако он чаще применяется для улучшения их кинетической совместимости.

Адгезия и смачивание в композитах играют важную роль. Существенное влияние на механические свойства композитов, в особенности ПКМ, а также на выбор оптимальной технологии получения композиционных материалов, в частности методами пропитки, инфильтрации, погружением в расплав, основанными на действии капиллярных сил, оказывают **адгезия** – взаимодействие, определяемое силами межмолекулярного взаимодействия без обмена атомами, и **смачивание**, как разновидность адгезии между твердым телом и жидкостью.

Основными параметрами смачивания являются:

угол смачивания;

работа адгезии;

теплота смачивания;

фактическая площадь контакта;

максимальная площадь контакта (молекулярная).

Природа адгезии определяется типом связи на границе: химической, электрической, механической. Усиление адгезии достигают путем активации – механической обработкой, химической обработкой, ионной чисткой, вакуумированием и др.

Адгезия металлических слоев достигается методами осаждения, вакуумного и плазменного напыления. При этом прочность адгезионного соединения определяется межфазным взаимодействием и деформационными свойствами компонентов. Важным свойством таких соединений является стабильность и долговечность. Адгезионная прочность зависит от размера изделия, скорости приложения нагрузки, ее направления. При слабой адгезии обычно происходит адгезионный отрыв по поверхности. С увеличением эффективной площади контакта, когда площадь его близка к максимальной, адгезионное соединение характеризуется высокой прочностью и вероятность адгезионного отрыва минимальна. Загрязнение поверхности раздела способствует адгезионному отрыву.

Получение композита с высокой жесткостью и высокой прочностью обеспечивается за счет прочной адгезионной связи на границе раздела. С повышением прочности адгезионной связи увеличивается степень деформации компонентов композита к моменту разрушения. При слабой адгезии происходит обычно адгезионный отрыв по поверхности раздела.

Методы оптимизации смачивания основаны на изменении поверхностной энергии, что достигается введением поверхностно-активных веществ (ПАВ) и изменением температуры.

Смачивание существенным образом влияет на технологические процессы получения композитов. Важно отметить, что смачивание влияет на степень перегрева и переохлаждения при фазовых превращениях. Это связано с тем, что свободная энергия гетерогенного образования фаз минимальна в условиях полного смачивания.

Основные условия смачивания в равновесных и неравновесных условиях:

обратимое смачивание, которое реализуется при смачивании твердых тел жидкостями под действием молекулярных сил и характеризуется поверхностной энергией менее 100 мДж/м^2 ;

необратимое смачивание, происходит при контакте твердого тела с жидкостями с высоким значением поверхностного натяжения (более 100 мДж/м^2).

В равновесных системах сходство по своей природе контактирующих фаз приводит к снижению поверхностного натяжения на границе «жидкость – твердое тело». При взаимодействии жидкого и твердого тела может наблюдаться зависимость смачивания от времени, т. е. эффект, когда в начальный момент времени жидкая фаза хорошо смачивает твердое тело, но далее при образовании химического соединения смачивание ухудшается.

В системе «жидкий металл – тугоплавкое соединение (или оксид)» с ростом сродства металла к кислороду смачивание обычно улучшается, в частности активные по отношению к кислороду металлы, как Ti, Al, Zr, хорошо смачивают оксиды. В системах «металл – графит (или алмаз)» смачивание происходит в тех случаях, когда металл достаточно интенсивно взаимодействует с углеродом.

4. ПРОИЗВОДСТВО ПОРОШКОВ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ

Передовой технологией производства высококачественных быстрозакаленных порошков коррозионно-стойких жаропрочных сталей и никелевых суперсплавов, применяемых в качестве матрицы в ДУО, ODS дисперсных композиционных материалах, является метод распыления расплава инертным газом в сочетании с вакуумным плавлением, поскольку удовлетворяет следующим особым критериям качества:

- гомогенность структуры;
- высокоскоростное охлаждения расплава;
- высокая чистота;
- сферическая форма.

Следует отметить, что высоколегированные жаропрочные стали и никелевые суперсплавы характеризуются интенсивным развитием ликвации при выплавке традиционных слитков (рис. 5.1), что приводит к низкой технологической пластичности слитков, их разрушению. Термическая обработка практически не решает проблему, поскольку не позволяет путем гомогенизирующего отжига устранить ликвацию. В связи с этим промышленным способом получения этих сплавов для создания композитов ДКМ-типа ДУО-стали и ДУО-суперсплавы являются методы высокоскоростного охлаждения расплава.

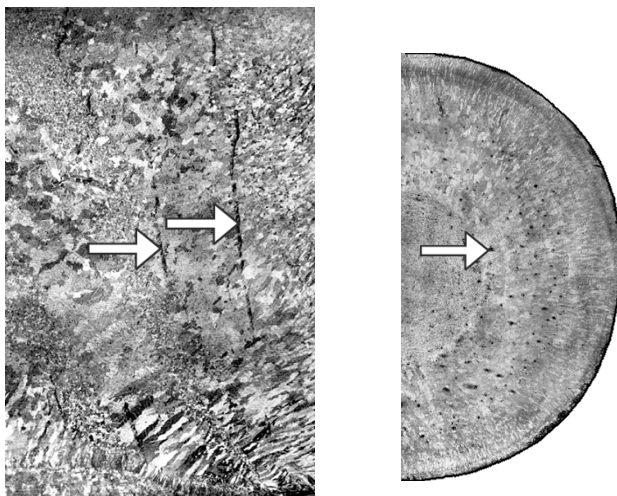


Рис. 5.1. Неоднородность структуры слитка жаропрочного никелевого сплава ЭИ437БУ диаметром 380 мм, обусловленная ликвацией (стрелками указаны шнуры внеосевой ликвации)

Быстрозакаленные порошки, получаемые этими методами, отвечают всем требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в качестве компонентов ДКМ-композитов.

Критическая скорость охлаждения при получении быстрозакаленных сплавов является количественным критерием устойчивости переохлажденного расплава и определяет температурно-временные условия подавления процесса кристаллизации. Величина ее зависит от физико-химической природы компонентов распла-

ва, их концентрации и других факторов. Сплавы с высокой устойчивостью расплава к переохлаждению, склонные к аморфизации (стеклованию), характеризуются величиной критической скорости охлаждения $\sim 10^2$ К/с и могут быть получены в аморфном состоянии без применения специальных методов высокоскоростного охлаждения расплава.

Большинство опытно-промышленных быстрозакаленных жаропрочных сплавов, в том числе коррозионно-стойкие стали, никелевые суперсплавы, полученные при скорости охлаждения $\sim 10^4$ – 10^7 К/с, характеризуются формированием высокодисперсной кристаллической структуры.

Опытно-промышленными технологиями получения быстрозакаленных сплавов с применением высокоскоростного охлаждения расплава, разработанными у нас в стране, являются: металлургия гранул, РИБЗ-, ВЗР-технологии. За рубежом аналогичные технологии получили название Rapid solidification processing.

На рис. 5.2 приведена микроструктура гранулы фракции ~ 200 мкм быстрозакаленного порошка, полученного распылением жаропрочного никелевого сплава ЖС6К, и слитка, того же состава, полученного по традиционной технологии. Увеличение скорости охлаждения при кристаллизации сопровождается существенным повышением дисперсности дендритной микроструктуры, уменьшением дендритного параметра.

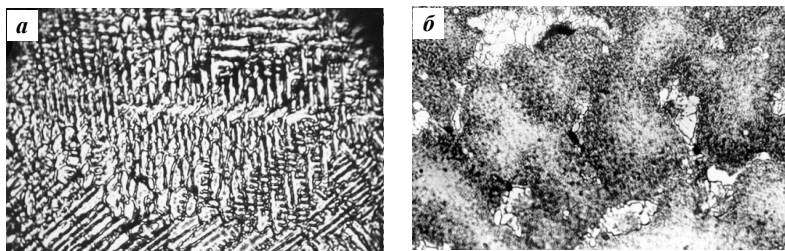


Рис. 5.2. Микроструктура быстрозакаленного порошка (гранула диаметром 200 мкм) (а) и слитка жаропрочного никелевого сплава ЖС6К диаметром 60 мм (б) (x500)

Размер карбидных частиц, выделяющихся при кристаллизации сплава ЖС6К уменьшается от 20–40 мкм в традиционном слитке

при скорости охлаждения менее 1 К/с до субмикронных значений для быстрозакаленных гранул.

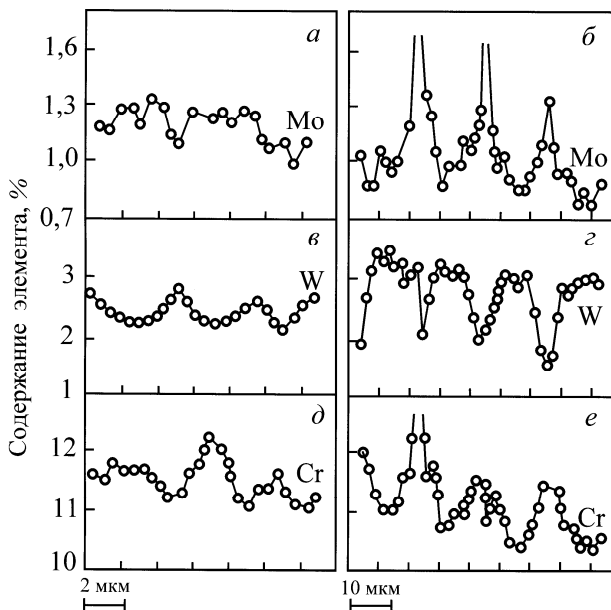


Рис. 5.3. Распределение легирующих элементов в быстрозакаленном порошке (гранула диаметром 200 мкм) (*а, в, д*) и в слитке жаропрочного никелевого сплава ЖС6К диаметром 60 мм (*б, г, е*)

На рис. 5.3 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа быстрозакаленного порошка (гранул), полученного распылением расплава, и традиционного слитка сплава ЖС6У. В качестве примера рассмотрены данные для распределения основных легирующих элементов молибдена, вольфрама, хрома. В быстрозакаленных гранулах сплава ЖС6У эти элементы распределены существенно более равномерно, чем в слитке, что проявляется в сужении концентрационного интервала изменения содержания легирующих элементов, соответственно, по сечению гранул и слитка. Распределение легирующих элементов в диаметральном сечении быстрозакаленных гранул практически равномерное, некоторая химическая неоднородность развивается лишь в пределах дендритных ячеек, размеры которых составляют от 1,5 до 8–10 мкм.

Важно отметить, что при высокоскоростном охлаждении расплава значительно снижается объем ликвации (размерный параметр ликвации) (см. рис. 5.3).

Экспериментально установлено возрастание температуры начала плавления быстрозакаленных высоколегированных никелевых сплавов примерно на 50–100 °С по сравнению с традиционными слитками (рис. 5.4).

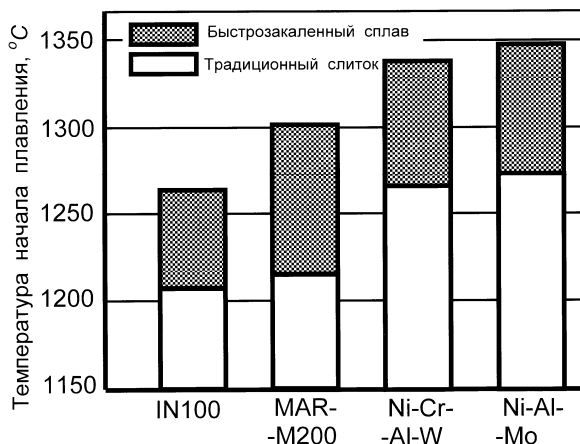


Рис. 5.4. Температура начала плавления быстрозакаленных и традиционных жаропрочных никелевых сплавов

В быстрозакаленных жаропрочных никелевых сплавах установлено формирование структурно-фазового состояния, характеризующегося высокой однородностью, в том числе по распределению частиц γ' -фазы, образование аномально-пересыщенных твердых растворов. Экспериментально выявленное увеличение периода решетки твердого раствора и снижение количества дисперсной γ' -фазы свидетельствует о наличии аномального пересыщения твердого раствора. Указанные эффекты быстрой закалки, очевидно, обуславливают возрастание температуры ликвидус быстрозакаленных жаропрочных никелевых сплавов.

Сверхпластичность характерна для жаропрочных никелевых сплавов, полученных компактированием быстрозакаленных гранул,

что обусловлено наличием микрозернистой двухфазной дуплексной ($\gamma + \gamma'$)-структуры. Горячая деформация растяжением быстро-закаленного сплава ЖС6У, полученного методом металлургии гранул (рис. 5.5) при температуре 1100 °С и скорости деформации $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, позволяет в режиме сверхпластичности достичь степени деформации 1100 %.



Рис. 5.5. Сверхпластичность быстрозакаленного жаропрочного никелевого сплава типа Ж6У (исходное состояние и после испытания на растяжение при температуре 1100 °С)

Сравнение технологической пластичности традиционного слитка и быстрозакаленного сплава типа ЖС6У осуществлялось по стандартной схеме испытаний на осадку. Результаты испытаний свидетельствуют о существенно более высокой пластичности компакта из быстрозакаленных гранул, деформация которого со степенью 70 % не сопровождалась образованием трещин, тогда как на обычном слитке трещины появились при деформации на 15 %.

В настоящее время разработаны методы промышленного производства быстрозакаленных порошков суперсплавов, высокочистых материалов и химически активных металлов.

Наиболее распространенным является VIGA-процесс (Vacuum Induction Melting Gas Atomization), который осуществляется сочетанием вакуумного индукционного плавления и распыления расплава инертным газом (рис. 5.6). Применяются два варианта метода, отличающиеся тем, что в одном случае расплав подается в зону распыления через промежуточную емкость (тандиш) наклоном тигля, а во втором – путем донной разливки. На этапе вакуумного индукционного плавления металл рафинируется и обезгаживается.

Далее расплав подается в зону распыления, где струя расплавленного металла диспергируется под воздействием инертного газа высокого давления. Высокодисперсные капли расплава в виде частиц сферической формы затвердевают в камере, расположенной снизу распыляющей форсунки.

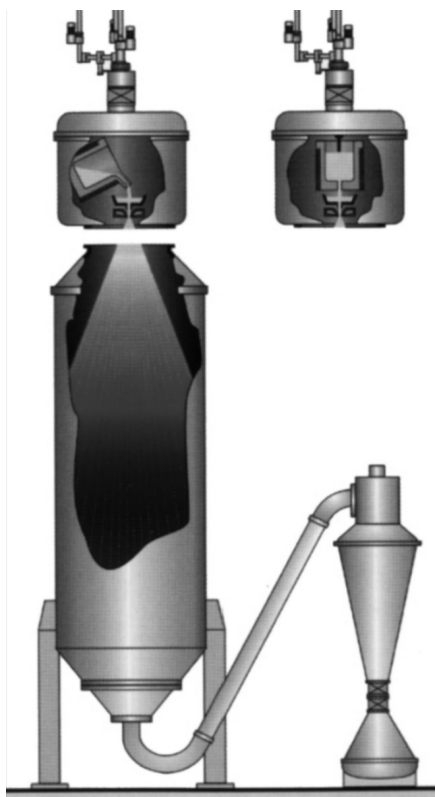


Рис. 5.6. Схема метода получения порошков быстрозакаленных сплавов, применяемых в качестве матрицы дисперсно-упрочненных композитов (ДКМ), с использованием вакуумной индукционной плавки и последующего газового распыления расплава (VIGA-процесс)

В связи с тем, что сферические порошки характеризуются хорошей формуемостью и достаточно высокой насыпной плотностью, обычно применяется метод заполнения капсул и после-

дующего прессования. Следует отметить, что быстрозакаленные порошки, например никелевых суперсплавов, отличаются высокой твердостью, и компактирование их проводится в условиях горячего изостатического прессования.

При плавлении по традиционной технологии вакуумной индукционной плавки, осуществляемой в вакуумной индукционной печи с керамическим тиглем, такие химически активные металлы и сплавы, как Ti, Zr, TiAl, FeGd, интенсивно взаимодействуют с материалом тигля, а для таких плавки тугоплавких металлов, как Nb, Ta и др., керамические тигли непригодны.

Для преодоления «керамической» проблемы при производстве быстрозакаленных сплавов на основе тугоплавких и химически активных металлов используют оборудование для плавления и систему распыления, исключаящие контакт расплава с керамикой.

Разработаны следующие основные методы, которые позволили плавить и распылять химически активные, тугоплавкие металлы и сплавы без использования керамических материалов:

бестигельное индукционное оплавление расходуемого электрода и последующее газовое распыление расплава (EIGA-процесс);

плавление в медном водоохлаждаемом тигле – PIGA-, ESR-, CIG-, VIGA-CC-процесс.

Распыление расплава в случае применения процессов PIGA, ESR, CIG, VIGA-CC осуществляется с помощью CIG-устройств (Cold wall Induction Guiding), представляющих собой индуктивно подогреваемые сопловые системы, которые направляют расплавленный металл непосредственно в зону газового распыления, исключая контакт с керамикой. Исключительно чистые порошки быстрозакаленных сплавов востребованы при производстве изделий ракетно-космической, авиационной промышленности, для MIM-технологии и др. Рассматриваемые методы обеспечивают более высокую дисперсность микрослитков – гранул, и их более однородный состав, чем, например, метод центробежного распыления вращающегося электрода (PREP).

Следует отметить, что для получения быстрозакаленных порошков применяются также методы механического измельчения (размола) быстрозакаленных лент, частиц чешуйчатой формы, получаемых с максимальными скоростями охлаждения за счет кон-

такта с поверхностью металлической теплоотводящей подложки (диска, барабана, т. е. методов экстракции, спиннингования расплава и др.)

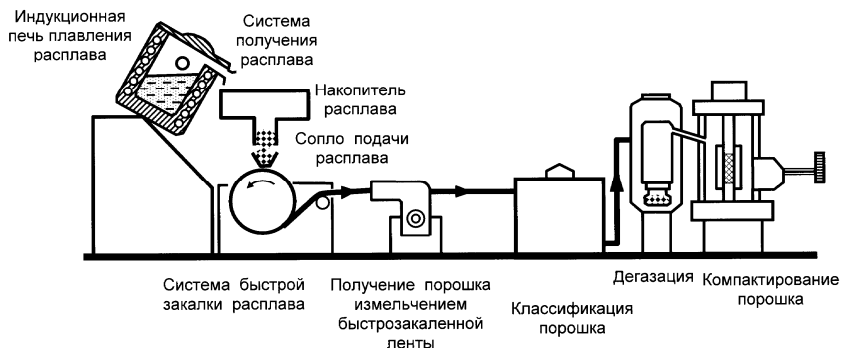


Рис. 5.7. Схема технологического процесса производства алюминиевых сплавов из быстрозакаленных порошков, полученных методом размола быстрозакаленной ленты

На рис. 5.7 показана схема технологического процесса получения полуфабрикатов из быстрозакаленных порошков сплавов на основе алюминия методом высокоскоростного затвердевания плоской струи с последующим ее измельчением и компактированием (planar flow casting ribbon comminution – технология фирмы Allied-Signal Inc.). Бескапсульная заготовка, полученная вакуумным горячим прессованием, используется для придания необходимой формы при вторичной обработке давлением – экструзии, прокатке.

Все более широкое применение получает непосредственное использование быстрозакаленных волокон, лент, чешуек в качестве не только матриц, но также армирующих компонентов композитов. Получение быстрозакаленных порошков по ВЗР-технологии (высокоскоростная закалка расплава) осуществляется в основном методами экстракции и спиннингования расплава, что определяет их пластинчато-чешуйчатую форму (ПЧФ-порошки).

При экстракции расплава по методу висящей капли (pendant drop melt extraction method – PDME) быстровращающийся диск приводится в соприкосновение с висящей каплей расплава (рис. 5.8, а), и

в результате формируется тонкая лента или отдельные чешуйки в зависимости от рельефа поверхности диска.

Экстракция расплава может осуществляться из тигля с расплавом (рис. 5.8, б) в результате контакта вращающегося диска с поверхностью расплава (crucible melt extraction method).

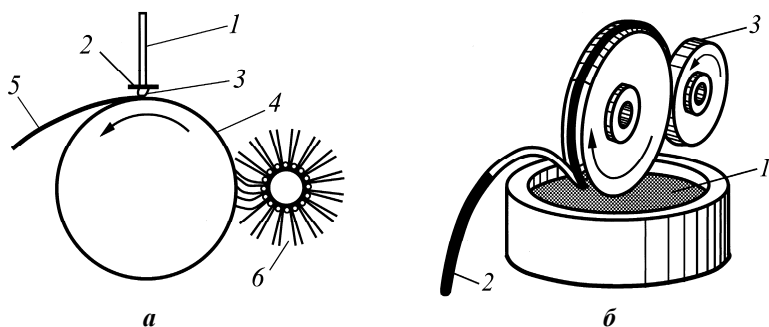


Рис. 5.8. Схема экстракции расплава по методу висящей капли (а) и экстракции расплава из тигля (б): а) 1 – пруток исходного сплава, 2 – нагреватель, 3 – капля расплава, 4 – быстро вращающийся барабан, 5 – тонкая лента быстрого закаленного сплава, б – щетка; б) 1 – расплав, 2 – лента быстрого закаленного сплава, 3 – устройство для очистки диска

Создание рельефа на поверхности диска или барабана, используемых в качестве теплоотводящей подложки при высокоскоростном охлаждении расплава как при экстракции, так и при спиннинговании расплава, позволяет получать волокна, ленты различной ширины, дискретные волокна, частицы пластинчато-чешуйчатой формы, что обеспечивает широкие возможности при создании различных типов композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиционные материалы интенсивно разрабатываются и все более широко применяются в различных областях науки и техники.

В связи с этим одним из важных направлений современного физического материаловедения является материаловедение композиционных материалов, как гетерогенных материалов, сочетающих уникальность свойств компонентов и синергетический эффект, получаемых с использованием специальных методов одновременного формирования материала и изделия.

Рассмотренные в учебном пособии особенности композитов, как гетерогенных систем, а именно вопросы стабильности структурно-фазового состояния, определяющего сохранение высокого уровня свойств в процессе эксплуатации изделий, являются весьма актуальными для конструкционных композиционных материалов.

Создание новых композиционных материалов для энергонапряженной техники определяется в первую очередь решением вопросов совместимости компонентов, что по существу является материаловедческой основой их разработки. Достижение максимального уровня стабильности структурно-фазового состояния реализуется в предельных условиях термодинамического равновесия, и поэтому в материаловедении композитов рассматриваются диаграммы фазовых равновесий, как основной критерий оценки совместимости компонентов.

Анализ физико-химического взаимодействия компонентов композита с использованием диаграмм состояния, рассмотрение кинетики образования межфазных зон взаимодействия с образованием твердых растворов и промежуточных фаз особенно важны в области разработки новых конструкционных материалов для энергонапряженной техники. Следует отметить, что опыт разработки высокопрочных сталей и сплавов, получаемых традиционным медом выплавки слитков и их последующей обработки, свидетельствует о преимущественно метастабильном структурно-фазовом состоянии, достигаемом методами традиционной закалки и последующего отпуска.

Метастабильные, высоко неравновесные системы, которые, в частности, представляют собой быстрозакаленные сплавы с аморфной, квазикристаллической, нанокомпозитной, нано- и микрокристаллической структурой, демонстрируют возможность достижения уникальных свойств в качестве материалов для энергонапряженной техники.

Дисперсные композиционные материалы (ДКМ) типа ДУО-, ODS-сталей и никелевых суперсплавов активно разрабатываемые в настоящее время, представляют собой матрицу, полученную компактированием быстрозакаленных порошков, упрочненную высокодисперсными частицами оксидной термодинамически высокостабильной фазы. Применение быстрозакаленных сплавов в качестве матрицы композитов типа ODS-сталей и никелевых суперсплавов, а также вопросы стабильности структуры и свойств композитов рассмотрены с использованием результатов многолетней научно-исследовательской работы автора в области разработки новых конструкционных материалов для энергонапряженной техники.

Материаловедение композиционных материалов, в значительной мере основывающееся на изучении вопросов совместимости компонентов, а также стабильности структуры границ раздела, должно учитывать при создании новых композитов, основные достижения современного материаловедения быстрозакаленных сплавов, получаемых методами высокоскоростного охлаждения расплава при полном или частичном подавлении кристаллизации, как перспективных упрочняющих компонентов и матриц.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. В 6 т. Т. 5. Материалы с заданными свойствами / Под общей ред. Б.А. Калина. М.: МИФИ, 2008.
2. Фаткуллин О.Х., Строганов Г.Б., Ильин А.А. и др. Металловедение и технология быстрозакаленных сплавов: Учебник для вузов. В 2 кн. 2-е издание М.: Изд-во МАИ – Принт, 2009.
3. Ильин А.А., Строганов Г.Б., Фаткуллин О.Х. и др. Структура и свойства быстрозакаленных сплавов / Под общ. ред. чл.-кор. РАН А.А. Ильина. М.: Альтекс, 2008.
4. Шульга А.В. Металловедение быстрозакаленных сплавов. Ч. 1. Быстрозакаленные сплавы и метастабильные диаграммы состояний: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2000.
5. Композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. В 8 т. М.: Мир, 1978.
6. Соколовская Е.М., Гузей П. С. Физикохимия композиционных материалов. М.: МГУ, 1978.
7. Берлин А.А. и др. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990.
8. Шоршоров М.Х. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей. М.: Машиностроение, 1981.
9. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. М.: Машиностроение, 1990.
10. Бушуев Ю.Г., Персин М.И. Соколов В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы. М.: Металлургия, 1994.
11. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. М.: Радиотехника, 2001.
12. Комаров О.С. Технология конструкционных материалов. Минск: Новое знание, 2005.
13. Карабасов Ю.С. Новые материалы. М.: Изд-во МИСИС, 2002.
14. Браутман Л.Н. Композиционные материалы с металлической матрицей Т4. М.: Машиностроение, 1978.
15. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наукова думка, 1985.