

Лекция №6

СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ

Пробором современных композиционных материалов (или композитов) считается железобетон. Первый патент на изготовление цветочных кадок из материала, сочетающего проволоку и цемент, был получен в 1867 г. парижским садовником Ж. Монье. Армированные стеклянными волокнами полиэфирные материалы впервые применены в конструкции самолета в 1942 г., а несколько позже было начато промышленное производство стеклопластиков. Высокопрочные композиты на полимерной или металлической основе, армированные высокомодульными волокнами и нитевидными монокристаллами («усами») с совершенной структурой, стали широко использовать в технике с 1970-х годов.

6.1. Основные виды композиционных материалов

Композиционные материалы представляют собой многофазные системы, которые состоят из двух или более компонентов, сохраняющих индивидуальность (структуру и свойства) своего вещества в составе композита. Чаще всего композит образован объемным сочетанием химически разнородных фаз. Размер фазовых включений в композиционном материале обычно превышает разрешающую способность оптического микроскопа (около 0,3 мкм).

На рис. 6.1 схематически показана структура композиционного материала. Компонент 1, непрерывный в объеме композита, называют матрицей или связующим. Другие, например упрочняющие или армирующие компоненты 2, распределены в матрице в определенном порядке. Переходные поверхностные слои 3 расположены на границах раздела матрицы и других компонентов. Свойства вещества переходного слоя (иногда его называют третьей фазой) отличаются от свойств основных фаз. Интересно, что к идее о целесообразности третьей фазы как средства улучшения взаимодействия несовместимых веществ теоретически пришел еще Платон. Древнегреческий философ (428÷348 г.г. до н. э.) разрабатывал эту концепцию для объяснения того, как Вселенная может быть построена из несовместимых земли, воды, воздуха и огня.

Свойства переходного слоя, прежде всего прочность сцепления (адгезия) с компонентами, в большой мере определяют эксплуатационные характеристики композита и их стабильность во времени. При механическом

нагружении композита напряжения достигают максимальных значений именно на границах раздела компонентов. Главная функция переходного слоя состоит в том, чтобы снизить локальные напряжения и обеспечить равномерную передачу нагрузки на границе раздела. Поэтому переходный слой не должен разрушаться под действием усадочных напряжений, которые появляются при отверждении матрицы, а также термических напряжений, возникающих при эксплуатации композита из-за разницы в температурных коэффициентах линейного расширения матрицы и других компонентов.

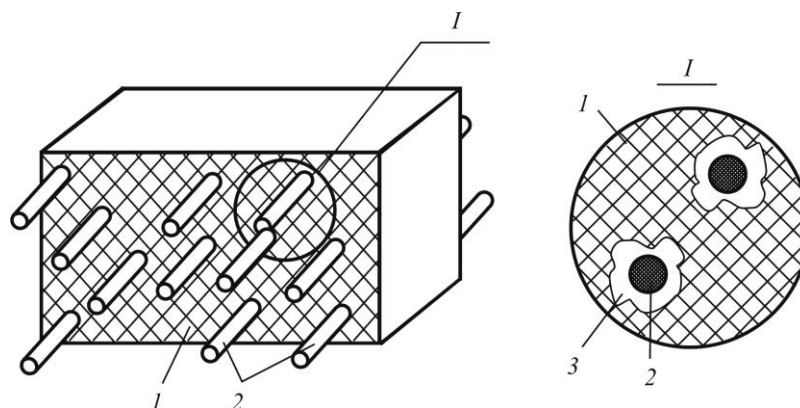


Рис. 6.1. Схема композиционного материала: 1 – матрица, 2 – армирующие компоненты, 3 – переходный слой на границе раздела компонентов

Благодаря переходным слоям композит приобретает необычные свойства. В материаловедении используют термин *аддитивность*, который означает, что величина какого-либо параметра сложного объекта равна сумме значений этого параметра, соответствующих его частям. Применяя этот термин, можно утверждать, что свойства композита не аддитивны свойствам его компонентов. Композиционные материалы разрабатывают потому, что им присущ *синергизм*. Это значит, что значение каждого из основных параметров композита превышает сумму соответствующих значений всех его компонентов.

Классификация композиционных материалов может быть осуществлена по нескольким критериям: происхождению, назначению, типу материала матрицы, природе компонентов, размеру фазовых включений, признакам структуры, методам получения.

По происхождению различают природные, искусственные и синтетические композиционные материалы. Природные композиты находятся в готовом виде на Земле или в космосе. Искусственные и синтетические композиты являются продуктом трудовой деятельности человека.

По назначению композиты подразделяются на две большие группы – материалы общетехнического и специального назначения. Первые предназначены для восприятия и передачи механической нагрузки. Из них изготавливают элементы конструкций. Вторые (тоже могут быть конструктивными) выполняют в составе изделий специальные функции: снижение трения и изнашивания подвижных сопряжений, защита от коррозии металлических деталей; звуко- и теплоизоляция и т. п.

По материалу матрицы различают:

- полимерные композиты (термопластичные, на основе реактопластов, на основе смесей полимеров);
- металлические композиты (в том числе сплавы, состоящие из макронеоднородных фаз);
- керамические и другие неорганические композиты (на основе неорганических полимеров, на минеральной, углеродной, оксидной и других неорганических матрицах);
- комбинированные (полиматричные) композиты.

Матрица придает изделию из композита заданную форму и монолитность, обеспечивает передачу и распределение нагрузки в объеме материала, защищает армирующие элементы от внешних воздействий. Тип матрицы в наибольшей мере определяет диапазон рабочих температур, коррозионную стойкость, электрические свойства, теплофизические характеристики, кинетические закономерности старения, технологию изготовления и важнейшие эксплуатационные характеристики композиционного материала и изделий из него.

По природе компонентов, вводимых в матрицу, композиты подразделяются на группы, соответствующие признакам модифицирующих компонентов. Номенклатура последних очень широка и включает практически все технические материалы. Поэтому классификация композитов по этому признаку имеет иерархическую структуру. Первой ступенью в ней является разделение композитов на наполненные и армированные.

Наполненные композиты содержат в матрице наполнители – дисперсные (т.е. мелкие) частицы неорганических и органических веществ, которые могут находиться в любой фазе. Наполнители выполняют в композитах следующие функции: 1) изменяют механические показатели композитов и придают им специальные свойства (электрическую проводимость, химическую стойкость, звукопоглощение и т.д.); 2) улучшают технологичность композитов, т.е. их приспособленность к переработке в изделия (например, антифрикционные компоненты улучшают прессуемость

порошковых смесей; пластификаторы увеличивают смачивание связующим порошковых частиц; активные добавки усиливают адгезию компонентов и т.п.); 3) снижают стоимость изделий, так как наполнители (например, газовые включения, песок, каолин и др.), как правило, дешевле связующих.

Армированные композиты имеют в составе армирующие элементы (арматуру) более прочные, чем матрица. При эксплуатации изделия они воспринимают значительную часть приложенной к нему механической нагрузки. С помощью наполнителей прочность матрицы можно увеличить в $1,5 \div 2,0$ раза, а путем армирования – на порядок и более. Кроме того, армирующие элементы могут придавать композитам тепло- и электропроводность, радиопоглощение (способность поглощать электромагнитные волны радиодиапазона), анизотропию механических и других свойств, создавать необычную структуру поверхностного слоя и т.д. Вклад армирующих компонентов (волокна, нити, ткани, листовые материалы, объемные волокнистые или пористые элементы и др.) в свойства композитов нередко является определяющим. Поэтому в названиях композитов часто находят отражение химическая природа арматуры – графитопласты, металлокерамика, стекловолокниты и т.п.

В состав композитов могут одновременно входить и наполнители, и армирующие элементы.

По размеру фазовых включений разработчики материалов изначально отличали композиты от однородных по структуре материалов. Типичным признаком композита являются различимые в его структуре невооруженным глазом разнородные включения. По мере того, как технология получения материалов совершенствовалась, компоненты становились все более мелкими, так что различать их во многих случаях приходилось с помощью микроскопа (размер частиц порядка 1 мкм). На рубеже 20 – 21 веков возникла тенденция формирования композиционных материалов из частиц нанометрового размера (10^{-9} м). Значительную долю объема такой частицы занимает поверхностный слой, поэтому свойства столь малой частицы отличаются от свойств составляющего ее вещества, когда оно находится в достаточно большом количестве (макрообъем). В технологических операциях формирования композита, состоящего из наночастиц, огромную роль играют поверхностные явления. *Нанокompозит* – композиционный материал, компоненты которого имеют размерность коллоидных частиц ($1 \div 100$ нм). Высокая прочность нанокompозитов реализуется в наибольшей мере, если компоненты в виде частиц нанометрового размера имеют равные объемные доли и равномерно распределены в объеме изделия. Главное достоинство нанокompозитов –

высокая ударная вязкость. Сила удара поглощается миллионами индивидуальных наночастиц. Это приводит к диссипации (рассеянию) энергии во множестве микротрещин, которые не нарушают целостность композита.

Классификация композитов по размеру фазовых включений имеет философский аспект: какой должен быть минимальный размер компонента, находящегося в матрице, чтобы термин «композиционный материал» не стал настолько общим, что включал бы практически все материалы? Действительно, межатомные расстояния в молекулах имеют порядок 10^{-10} м, расстояния между повторяющимися элементами кристаллической структуры – $10^{-10} \div 10^{-9}$ м, а размер наименьших межмолекулярных пустот в полимерах – 10^{-8} м. Средние размеры наночастиц (углеродная сажа – 10^{-8} м, пигменты для пластмасс – $10^{-8} \div 10^{-5}$, диаметр монокристаллических волокон или «усов» – $10^{-7} \div 10^{-5}$, стеклянных микросфер – $10^{-6} \div 10^{-4}$ м) соизмеримы с приведенными параметрами монолитных простых материалов. То есть нанокompозиты занимают в совокупности технических материалов место между композиционными и простыми материалами.

По признакам структуры различают дисперсно-наполненные, волокнистые, слоистые, каркасные и комбинированные композиты.

Дисперсно-наполненные композиты состоят из непрерывной матрицы, в которой распределена дисперсная фаза в виде твердых частиц (порошка, коротких волокон, микросфер и т.п.) либо включений жидкости или газа (рис. 6.2). Частицы дисперсной фазы могут быть расположены в матрице хаотически (*а, б*), но чаще их стараются разместить в определенном порядке (*в, г, д*). При хаотическом расположении частиц материалы *изотропны*, т. е. их свойства одинаковы во всех направлениях. Если наполнитель ориентирован в матрице определенным образом (*в*) или дисперсные частицы распределены в матрице неравномерно с градиентом концентрации (*г*), то композиты *анизотропны*, т.е. их свойства зависят от направления. Анизотропия, «проектируемая» в композиционных материалах с целью придания изделиям определенных свойств, называется конструкционной. Технологическая анизотропия возникает самопроизвольно в процессе формирования композитов. Физическая анизотропия присуща кристаллическим материалам и связана с особенностями их кристаллизации. Композиционный материал, схема которого приведена на рис. 6.2, *д*, *квазиизотропен*: он анизотропен в микрообъемах, но изотропен в целом.

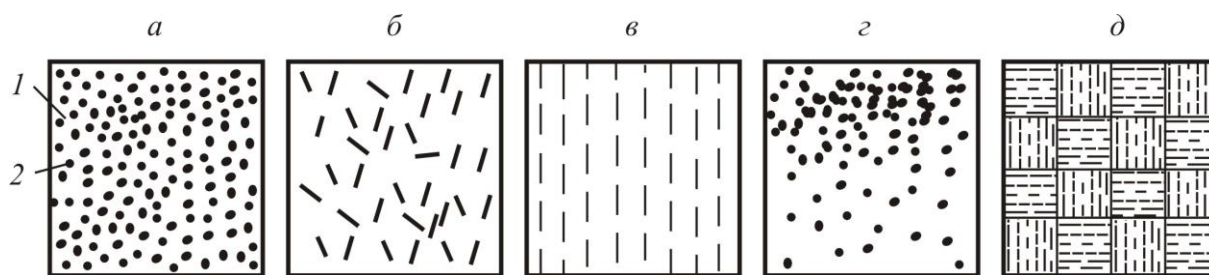


Рис. 6.2. Схемы структуры дисперсно-наполненных композитов. Наполнители в виде: а, г – частиц порошка, включений жидкости или газа; б, в, д, – коротких волокон. Композиты: а, б – изотропные, в, г – анизотропные, д – квазиизотропные; 1 – матрица, 2 – дисперсная частица

Волокнистые композиты – материалы с непрерывной матрицей, соединяющей длинные волокна (рис. 6.3). При хаотическом расположении однонаправленных (а) или извитых (б) волокон композиты изотропны. Одноосное ориентирование волокон (в) придает композиту анизотропию. В плоскости YZ, перпендикулярной направлению X укладки волокон, такой композит изотропен. Подобные материалы относят к классу *трансверсально-изотропных*.

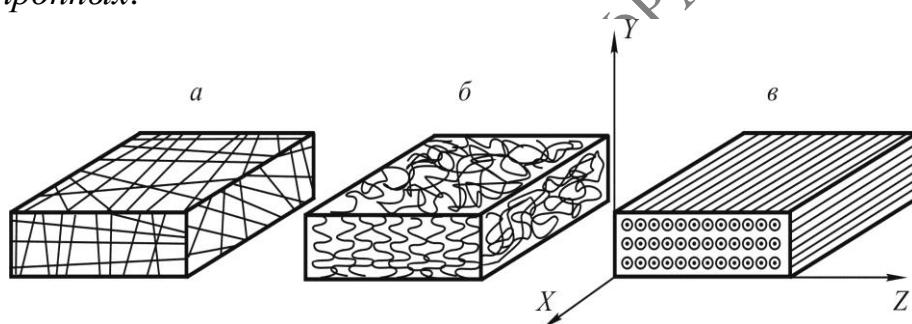


Рис. 6.3. Схемы структуры волокнистых композитов: а, б – изотропных, в – анизотропного

Волокнистые композиты характеризуются повышенной трещиностойкостью благодаря тому, что в них реализуется механизм поглощения энергии в вершине растущей трещины. Рис. 6.4 иллюстрирует этот механизм. Композит подвергнут одноосному (по горизонтали) растяжению, под действием которого в матрице возникает трещина 4, растущая по нормали к направлению нагружения, а волокно вытягивается из матрицы, вследствие чего на границе матрица-волокно образуется трещина 5. Когда они сливаются (в) в Т-образный дефект, рост трещины 4 прекращается.

Дополнительное сопротивление росту трещин в матрице оказывают силы трения между матрицей и вытягиваемыми из нее волокнами. На

перемещение волокон относительно матрицы затрачивается значительная энергия. При дальнейшем росте нагружения волокна могут разорваться в матрице. Как правило, зона разрыва не находится в плоскости трещины, растущей в матрице. Это обуславливает повышенную вязкость разрушения волокнистых композитов, не свойственную простым материалам. В результате волокнистые композиты сохраняют работоспособность даже при накоплении значительных повреждений.

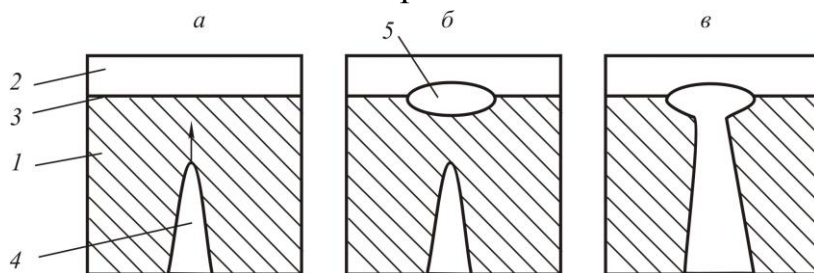


Рис. 6.4. Схема остановки трещины, растущей в матрице композита: а – приближение трещины к границе раздела фаз (стрелкой показано направление роста трещины), б – образование новой трещины на границе раздела, в – прекращение роста трещины в матрице; 1 – матрица, 2 – волокно, 3 – граница раздела, 4 – трещина в матрице, 5 – трещина на границе раздела

Слоистые композиты – материалы, состоящие из листовых или расположенных послойно волокнистых компонентов, скрепленных между собой с помощью связующего. На рис. 6.5 представлены основные типы таких материалов. Простейшим из них является композит со структурой в виде чередующихся горизонтальных слоев ориентированных волокон, которые направлены по нормали друг к другу (а). Угол между волокнами, лежащими в соседних слоях, может отличаться от 90° . Такую укладку волокон называют звездной (б). Если угол между волокнами смежных слоев меньше 72° , композит со звездной укладкой обладает изотропией деформационно-прочностных характеристик в плоскостях, параллельных слоям. Композит может быть образован слоями ткани (в) или нетканого волокнистого материала, состоять из листовых (бумага, фольга, пленка) компонентов (г). Регулированием расположения нитей в тканях можно улучшить прочностные и некоторые другие свойства композитов, но это обычно приводит к увеличению их стоимости. Снижение стоимости, как правило, достигается при использовании нетканых волокнистых материалов. Видно, что не для всех слоистых композитов понятие матрицы имеет тот смысл, какой вкладывается в него при определении дисперсно-наполненных и волокнистых композитов: «непрерывная фаза, содержащая все другие

компоненты». Матрица слоистых композитов расположена дискретно, и ее можно считать непрерывной только в тех случаях, когда листовые компоненты несплошны или между волокнами в слоях имеются промежутки. Материал матрицы находится в этих несплошностях или промежутках, соединяет верхний и нижний слои матрицы, образуя объемную структуру. К матрице слоистых композитов в наибольшей мере подходит термин «связующее».

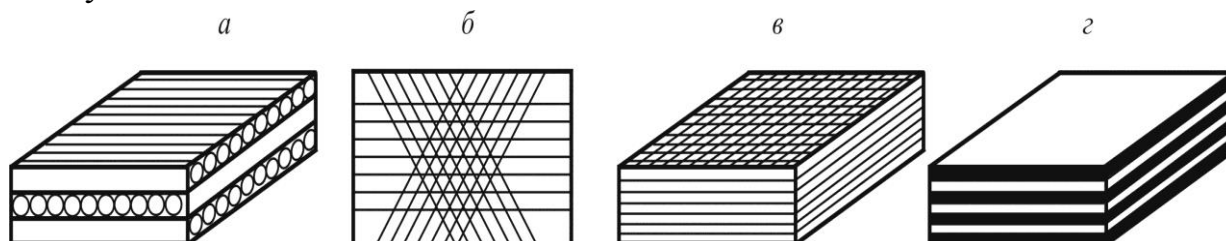


Рис. 6.5. Схемы структуры слоистых композитов: а – волокна расположены взаимно перпендикулярно, б – звездная укладка волокон, в – слои выполнены из ткани, г – материал состоит из листовых компонентов

Каркасные композиты – материалы, состоящие из двух или более непрерывных фаз. На рис. 6.6 приведены схематические изображения структур каркасных композитов. Непрерывная трехмерная армирующая фаза чаще всего состоит из семейств ориентированных волокон, которые расположены, например, во взаимно перпендикулярных направлениях (а). Подобный каркас может быть образован не только тремя, но и n семействами волокон. Еще один типичный каркасный композит – пористая матрица, пропитанная жидким отверждающимся компонентом (б).

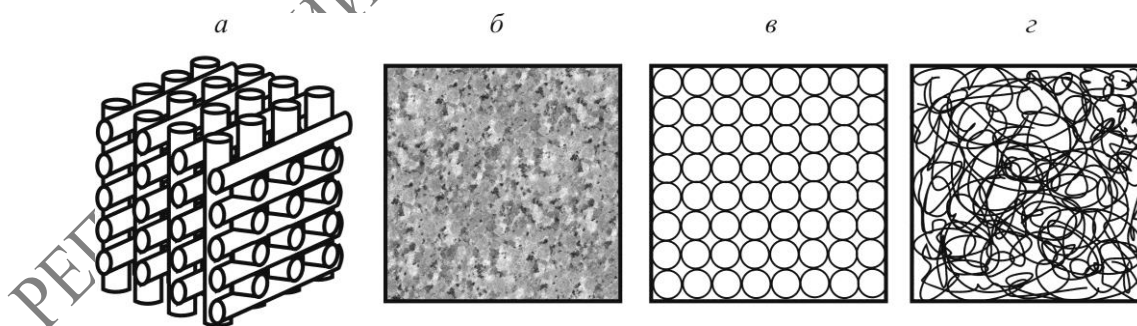


Рис. 6.6. Схемы структуры каркасных композитов: а – каркас образован волокнами, ориентированными во взаимно перпендикулярных направлениях; б – пористый каркас пропитан отверждающимся компонентом; в – каркас образован плотноупакованными сферами; г – каркас в виде объемной структуры из длинномерных волокон

Считают, что фаза непрерывна, если образующие ее структурные элементы находятся в контакте друг с другом. Примером такой фазы служит каркас, состоящий из плотноупакованных сфер (в). Его физические свойства, например электропроводность, аналогичны свойствам сплошного материала этой же фазы. Подобное проявление свойств характерно для частиц углеродной сажи в резине.

На рис. 6.6 г изображен композит, каркас которого имеет вид объемной структуры, состоящей из длинномерных волокон. Промежутки между ними заполнены второй непрерывной фазой.

Комбинированные композиты имеют признаки, дающие основания отнести их к нескольким структурным типам композиционных материалов. Полиармированный композит (рис. 6.7, а) содержит два или более различных по природе и (или) структуре армирующих элемента, например, его матрица может быть наполнена и армирована. Полиматричный композит имеет матрицу, состоящую из нескольких материалов, например, как слоистый композит, схема которого приведена на рис. 6.7, б. Гибридный композит (в) является полиматричным и полиармированным. Гибридные композиты, как правило, формируют одновременно с изделием. Благодаря этому соответствующий компонент (материал матрицы, частицы наполнителя, армирующий элемент, имеющие заданные химическую природу и структуру) удастся разместить в нужном месте конструкции, где его свойства реализуются наиболее полно.

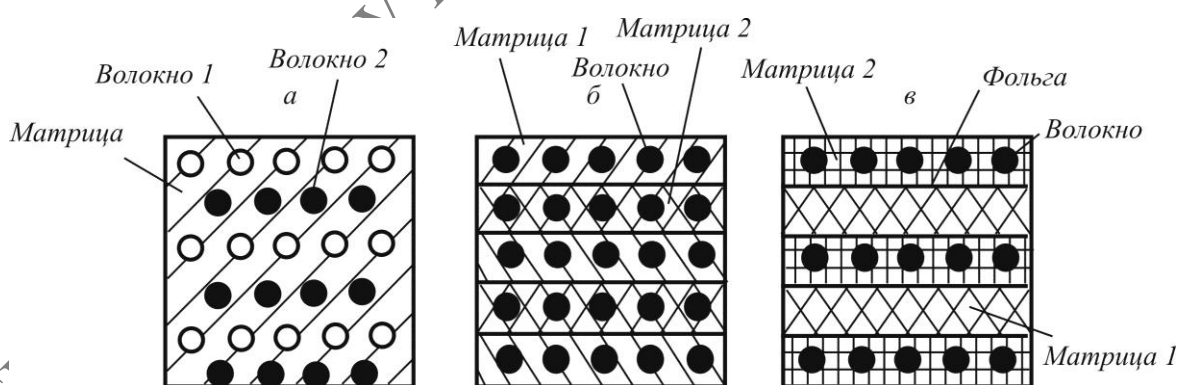


Рис.6.7. Схемы комбинированных композитов: а – полиармированный, б – полиматричный, в – гибридный

По методам получения композиты подразделяют на классы в зависимости от нескольких признаков.

Наиболее общей является классификация по фазовому состоянию компонентов во время их соединения в композиционный материал. Компоненты могут находиться в твердой или жидкой фазах, могут быть

осаждены с помощью газофазных процессов, связаны в композит с применением вязкотекучего состояния одной или нескольких фаз, наконец, композит может быть сформирован путем комбинирования названных состояний компонентов.

Композиты часто классифицируют по признаку ключевой *технологической операции их формирования*. Так, пропиточные материалы получают путем пропитки пористого каркаса расплавом или раствором связующего. Порошковые композиты формируют методами порошковой металлургии, которые включают операции прессования заготовки (прессовки) из порошковых компонентов и ее спекания. Большую группу порошковых композиционных материалов получают методом взрывной обработки, основанной на использовании энергии взрыва, а также методом диффузионной сварки. Последняя производится нагреванием (без расплавления) и сдавливанием порошковых частиц в вакууме, в результате чего они свариваются вследствие взаимной диффузии атомов веществ, из которого состоят частицы порошков. Газофазные композиты изготавливают путем вакуумного осаждения металлических или керамических матричных покрытий из газовой фазы на волокнисто-пористые каркасы. Большинство полимерных композитов формируют по экструзионной технологии с применением вязкотекучего состояния полимерного связующего.

6.2. Критерии сочетания компонентов

Для нахождения оптимальных состава, технологии и структуры композитов необходимо знать процессы, происходящие в материале при его изготовлении, переработке в изделие и эксплуатации последнего.

Формирование композита сопровождается механическим или физико-химическим взаимодействием компонентов, находящихся в различных агрегатных состояниях. Это приводит к образованию фаз и границ раздела между ними. Границы раздела (см. рис. 6.1) в значительной мере определяют свойства композита как технического материала: его прочность и деформационные характеристики, стойкость к механическому изнашиванию и коррозии, тепло- и электропроводность и т.п.

6.2.1. Совместимость компонентов

Межфазное взаимодействие компонентов в композиционных материалах зависит от их термодинамической, кинетической и механической совместимости.

Термодинамическая совместимость – свойство матрицы, армирующих элементов и других компонентов композита находиться в состоянии термодинамического равновесия при температурах, соответствующих режимам формирования и условиям эксплуатации материала. Такое состояние может быть достигнуто, например, если компоненты взаимно растворяются при формировании композита. Полностью термодинамическое равновесие в композиционных материалах достигается очень редко.

Кинетическая совместимость – свойство компонентов находиться в состоянии метастабильного (относительно устойчивого) равновесия, регулируемого протеканием процессов адсорбции, диффузии или химических реакций между компонентами. Термодинамически несовместимые компоненты при определенных условиях (температура, давление, длительность контактирования) могут быть совместимы кинетически, что обеспечивает стабильность композиционного материала.

Механическая совместимость достигается, если деформационные характеристики и коэффициенты теплового расширения компонентов (которые могут быть несовместимы ни термодинамически, ни кинетически) соответствуют друг другу таким образом, что при эксплуатации не нарушается целостность композита, а его свойства остаются достаточно стабильными.

6.2.2. Адгезия и адгезионная прочность

Одним из важнейших факторов, определяющих свойства КМ, является эффективность взаимодействия между фазами, называемый адгезией. При приложении нагрузки на композиционный материал с низкой адгезией между фазами разрушение будет происходить по границе раздела фаз. Какими бы прочными не были сами фазы, при низкой адгезии между ними композиция будет обладать заведомо низкими прочностными свойствами.

Существует несколько взаимодополняющих определений адгезии:

1) возникновение межмолекулярного взаимодействия между приведенными в контакт разнородными конденсированными фазами;

2) установившееся взаимодействие между фазами на границе раздела и величина, его характеризующая;

3) связанное состояние разнородных фаз (тел), при котором они удерживаются в межфазном контакте.

4) термодинамическая работа, которую необходимо совершить для разделения в равновесных условиях двух приведенных в контакт разнородных тел.

Компоненты композита образуют единый материал, будучи соединены механическими, физическими и химическими связями.

Механические связи возникают под действием сил трения и при механическом зацеплении компонентов, имеющих специально созданные или естественные неровности на контактирующих поверхностях. Связи этого типа определяют главным образом механические свойства волокнистых и слоистых композитов.

Физические связи являются результатом межмолекулярного взаимодействия поверхностных слоев компонентов. К физическим связям относятся гравитационные, электростатические и магнитные взаимодействия компонентов, составляющих композит.

Химические связи обуславливают соединение атомов и ионов, принадлежащих находящимся в контакте разным компонентам, в молекулы и кристаллы. Энергия химической связи составляет десятки и сотни Дж/моль. Работа W_a , необходимая для разрушения химической связи, значительно больше, чем для физических межмолекулярных связей. Поэтому при формировании композиционных материалов стремятся реализовать химическое взаимодействие основных компонентов.

В реальных условиях вследствие несовершенства структуры материалов, сложности микрорельефа поверхности армирующих элементов реализуется физико-химическое взаимодействие компонентов. Оно происходит в процессе смачивания армирующих элементов расплавом или раствором связующего. Мерой смачивания обычно служит краевой угол между смачиваемой поверхностью твердого тела и касательной к поверхности жидкости на границе смачивания (рис. 6.8):

$$\cos\theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг},$$

где $\sigma_{жг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{тг}$ — поверхностные натяжения на границах раздела жидкость–газ, твердое тело–жидкость и твердое тело–газ.

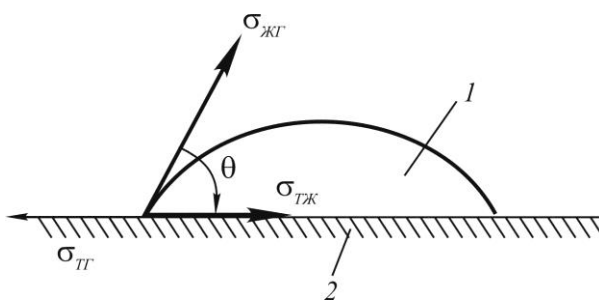


Рис. 6.8. Силы поверхностного натяжения, действующие на каплю жидкости на твердой поверхности

По *лиофильной* (хорошо смачиваемой) поверхности твердого тела жидкость растекается, т.е. имеет место частичное ($0 < \theta < 90^\circ$) или полное ($\theta \rightarrow 0$) смачивание. На *лиофобной* (плохо смачиваемой) поверхности растекание не происходит ($\theta > 90^\circ$). Чем лучше компоненты смачиваются связующим, тем прочнее композиционный материал.

Для образования молекулярной связи разнородные тела должны быть сближены до расстояния действия молекулярных сил (несколько ангстрем). Для такого сближения по всей поверхности необходимо, чтобы хотя бы одно из тел было жидкостью. При образовании адгезионной связи между жидкостью и твердым телом жидкость называют *адгезивом*, а твердое тело – *субстратом*. После образования адгезионной связи жидкость может быть переведена в твердое состояние за счет охлаждения или "сшивки". При этом молекулярная связь между телами полностью или частично сохраняется.

Понятие адгезии самым непосредственным образом связано с поверхностной энергией тел. Поверхностное натяжение (или свободная поверхностная энергия) – это энергия, которую необходимо затратить для образования единицы новой поверхности.

При образовании адгезионной связи вместо двух поверхностей раздела, принадлежащих приводимым в контакт телам, возникает одна новая – между этими телами. Следовательно, поверхностные энергии двух тел исчезают и появляется энергия вновь образовавшейся поверхности. На основании этого и закона сохранения энергии равновесную работу адгезии рассчитывают исходя из поверхностного натяжения тел:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

где: W_a – работа адгезии, γ_1 и γ_2 – поверхностные натяжения фаз 1 и 2, γ_{12} – поверхностное натяжение между фазами 1 и 2. Из приведенных выше уравнений следует *равенство Дюпре-Юнга*:

$$W_a = \gamma_{жг} (1 + \cos \theta).$$

Таким образом, если известно поверхностное натяжение жидкости, то для определения работы адгезии этой жидкости к поверхности достаточно измерить угол смачивания твердой поверхности этой жидкостью. Однако измерить этот угол можно только для капельных жидкостей, обладающих небольшой вязкостью.

Измерить равновесную работу адгезии между полимером и твердым телом в подавляющем большинстве случаев не представляется возможным из-за очень высокой вязкости полимеров. Поэтому применительно к полимерам определяют не адгезию, а *адгезионную прочность*. Она измеряется как удельная работа или удельная сила разрушения связи между адгезивом и субстратом. С практической точки зрения при использовании

полимеров в качестве клеев или матрицы для ПКМ важна не работа адгезии, а механическая прочность связи полимера с другой поверхностью.

Однако при механическом разрушении адгезионного соединения работа, затрачиваемая на отслаивание двух тел друг от друга, идет не только на преодоление адгезии, но и на другие побочные процессы (деформация тел, преодоление сил механических зацеплений, и т.д.). Поэтому не только величины, но и понятия адгезии и адгезионной прочности не тождественны, и их нужно четко разграничивать.

Методов определения адгезионной прочности достаточно много. Их выбор зависит от того, какой нагрузке будет подвергаться адгезионное соединение при эксплуатации. Но из этих способов можно выделить три наиболее часто используемых (рис. 6.9): адгезионная прочность при нормальном отрыве (*a*), при отслаивании (*б*) и при сдвиге (*в*).

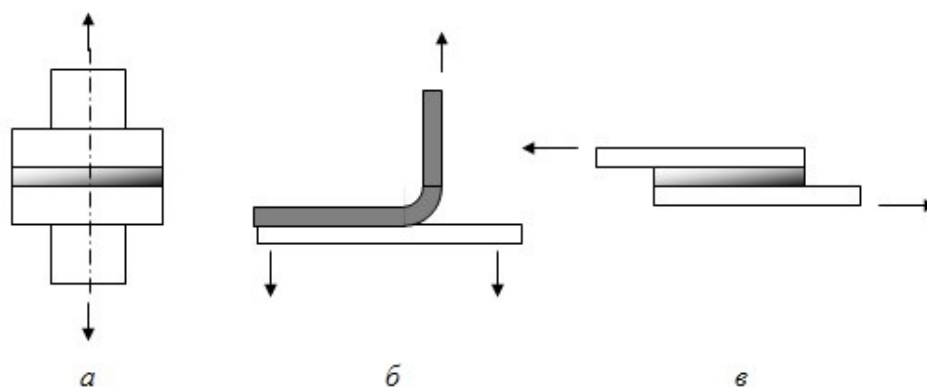


Рис. 6.9. Методы определения адгезионной прочности: *a* – при нормальном отрыве, *б* – при отслаивании, *в* – при сдвиге

Любая система адгезив-субстрат характеризуется не только величиной адгезии, но и типом нарушения связи между компонентами, т.е. характером разрушения. Общепринятой считается следующая классификация видов разрушений: адгезионное, когезионное и смешанное (рис. 6.10). Адгезионное разрушение проходит непосредственно по границе раздела фаз. Когезионное разрушение может происходить вблизи поверхности раздела фаз (граничный слой) или в массе, где влияние поверхности раздела не ощущается.

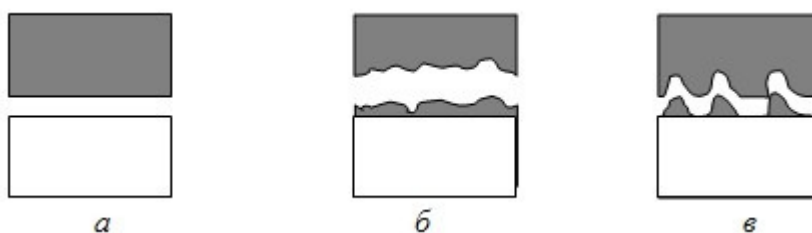


Рис. 6.10. Виды разрушений: *a* – адгезионное; *б* – когезионное; *в* – смешанное

Возможность разрушения адгезионного соединения не по границе раздела фаз является еще одной причиной, не позволяющей отождествлять адгезию и адгезионную прочность.

Существует ряд эффективных методов обработки армирующих элементов (травление, нанесение покрытий, механическое активирование, микробиологическое воздействие и т.д.), направленных на повышение прочности межфазных связей в композитах.

Понятно, что адгезия между фазами в ПКМ – это очень важный фактор, определяющий свойства композиционного материала. Следовательно, предсказание прочности адгезионного соединения очень важно при научном подходе к вопросу создания полимерных композитов.

Существует несколько теорий адгезии. Основная задача всех этих теорий – предсказать величину адгезионной прочности между субстанциями, исходя из их химического строения, структуры и условий образования контакта между ними. В настоящее время известны следующие теории адгезии.

Механическая теория. Согласно этой теории адгезия осуществляется в результате затекания адгезива в поры и трещины поверхности субстрата.

Адсорбционная теория. Теория рассматривает адгезию как результат проявления сил межмолекулярного взаимодействия между контактирующими молекулами адгезива и субстрата.

Электрическая (или электростатическая) теория. Основное положение этой теории заключается в том, что система адгезив–субстрат отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте двух разнородных поверхностей, – с обкладкой конденсатора.

Диффузионная теория. Адгезия, согласно данной теории, сводится к взаимной или односторонней диффузии молекул адгезива и субстрата.

Химическая теория. Сторонники этой теории считают, что во многих случаях адгезия может быть объяснена не физическим, а химическим взаимодействием между адгезивом и субстратом.

6.2.3. Особенности формирования и переработки ПКМ

Современная техника располагает широкой номенклатурой компонентов композиционных материалов.

Металлические матрицы хорошо совместимы со многими компонентами композитов, обеспечивают высокие прочность, тепло- и электропроводность композиционных материалов, размерную стабильность изделий из них, но отличаются высокой плотностью, не самыми высокими износо- и

химической стойкостью. Полимерные матрицы при относительно низких параметрах прочности и теплостойкости характеризуются более высокой химической стойкостью и низкой плотностью. Термореактивные полимеры хуже перерабатываются, но превосходят термопластичные по прочности и обеспечивают достаточно прочные механические и физические связи в изделиях композиционного состава. Керамические матрицы отличаются очень высокой термостойкостью, прочностью и жесткостью, процессы их переработки в изделия во многих случаях сопровождаются образованием химических связей, но они наиболее энергоемки. Поэтому изделия из керамических композитов имеют высокую стоимость.

Вид наполнителей и армирующих элементов существенно влияет на свойства композиционных материалов. Обобщение данных о механических свойствах высокопрочных компонентов композитов свидетельствует о том, что армирующие элементы в виде волокон и «усов» по параметрам прочности не уступают стальной проволоке, а по удельной прочности $\sigma_y = \sigma_b / \rho$ (σ_b – предел прочности, ρ – плотность) превосходят ее. Часто в композитах используют несколько армирующих элементов и (или) наполнителей, так как каждый компонент может улучшать одни, но ухудшать другие свойства композита. Концентрация и распределение компонентов в матрице зависят, прежде всего, от исходных требований к композиту – прочности, тепло- и электропроводности, технологичности, стоимости и др.

Совместимость компонентов и природа связей между ними определяют *технологичность* композиционных материалов – соответствие композита требованиям производства. В табл. 6.1 дана качественная оценка технологичности композитов в зависимости от методов переработки.

Таблица 6.1. Технологичность переработки композиционных материалов
(В – высокая, С – средняя, Н – низкая)

Характеристика материала		Способ переработки				
Тип матрицы	Наполнители	Прямое прессование	Прессование из препрегов	Литье	Порошковая металлургия	Экструзия
Металлическая	волокна	С	–	В	С	С
	сетки	С	–	Н	С	Н
	ткани	С	–	Н	Н	–
Полимерная	волокна	С	С	В	С	В
	сетки	С	С	В	С	В
	ткани	С	С	–	Н	–

Кера- мическая	волокна	Н	–	Н	Н	–
	сетки	Н	–	Н	Н	–
	ткани	Н	–	–	Н	–

Ниже дана характеристика методов переработки композитов, приведенных в таблице (см. также гл. 5).

Прессование – самый простой и распространенный метод переработки композиционных материалов всех типов. Обычно давление накладывают на смесь компонентов, помещенную в прессформу. Для металлических композитов, образующих сильные механические связи, нагревание при прессовании не обязательно. Прессование композитов на полимерной и керамической матрицах совмещают с нагреванием материала. Изделия из полимерных композитов можно получать прямым прессованием, когда материал нагревают в прессформе, и литьем, когда нагретый материал продавливают в прессформу по литниковым каналам. Только прямым прессованием перерабатывают керамические композиты. Как видно из таблицы, при переработке прессованием технологичность композитов на металлической и полимерной матрицах – средняя, на керамических – низкая.

Препреги – полуфабрикаты композиционных материалов на основе полимеров (обычно – реактопластов) и пропитанных ими волокон. *Прессованием из препрегов* изготавливают крупногабаритные изделия. Прочностные характеристики изделий, сформованных из препрегов, как правило, выше и стабильнее, чем у изделий, полученных по обычной технологии, согласно которой пропитку волокон связующим и прессование проводят в процессе формования изделий. По сравнению с обычным прессованием метод переработки препрегов дает выигрыш в технологичности и качестве изделий.

Литьем получают изделия (отливки) из композитов любого типа. Во время заливки в форму связующее находится в жидкой фазе, что наиболее благоприятно для обеспечения термодинамической и кинетической совместимости компонентов. Разработано около ста разновидностей формования композитов методами литья. Композиты на металлической и полимерной матрицах демонстрируют высокую технологичность при переработке оптимально подобранными методами литья под давлением. Расплавленную металлическую композицию передавливают из обогреваемой камеры в форму с помощью поршня. Композиции на основе термопластов, реактопластов и резиновых смесей перемещают в форму с помощью червяка или поршня. Литье под давлением обеспечивает высокую производительность и качество изделий.

Композиты с арматурой в виде сеток и тканей можно перерабатывать в изделия, имеющие форму тел вращения (трубы, втулки и другие полые изделия) методом центробежного литья. Расплавленная композиция под действием центробежных сил перемещается к стенкам вращающейся формы, пропитывая арматуру, и затвердевает при охлаждении.

Единственный вид литьевой переработки, которому поддаются композиты на керамической матрице, – каменное литье. Этим методом можно производить изделия из расплавленных горных пород (базальтов, реже – диабазов), содержащие наполнители или арматуру.

Методы порошковой металлургии используют для получения изделий из плохо совместимых компонентов. Как правило, они не поддаются литью, а перерабатывать их другими методами экономически нецелесообразно. Первой операцией технологии порошковой металлургии является прессование полуфабриката из смеси компонентов. Последние связаны в полуфабрикате (прессовке) преимущественно механическими связями, поэтому для формирования физических и химических связей прессовку подвергают спеканию при температуре $T = (0,7-0,9) T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления связующего. Спекание часто осуществляют в среде инертных газов, чтобы предохранить материал от окисления. Методы, в которых прессование и спекание совмещены, называют «горячим» прессованием или спеканием под давлением.

Методами порошковой металлургии перерабатывают преимущественно композиты на металлической и керамической матрицах, гораздо реже – на основе полимерных связующих, в случаях, когда они слабо растекаются при $T_{пл}$. Эта технология является основной для низкотехнологичных керамических композитов.

Экструзией перерабатывают преимущественно наполненные композиционные материалы на основе термопластов и резиновых смесей, а также некоторые виды металлических композитов. При экструзии профильных длинномерных изделий из металлов и термопластов форма изделия фиксируется в результате охлаждения, при экструзии резиновых смесей – в результате вулканизации. Существует множество специальных технологий переработки композиционных материалов, с помощью которых одновременно формируются структура композита и конструкция изделий. К их числу относятся *пултрузия* – процесс получения погонажных (т.е. профильных длинномерных) композиционных изделий на полимерной матрице путем экструзионной обработки расплавом полимера длинномерного, например проволочного, каркаса.

Путем оптимального сочетания матриц, армирующих элементов и других компонентов, регулирования их концентрации и расположения в объеме изделия, а также выбора обеспечивающей заданный тип связей технологии переработки композиции можно в широких пределах управлять свойствами композиционных материалов. Так, прочность многих современных композитов на полимерной матрице выше, чем прочность легированной стали. По показателю удельной прочности $\sigma_y = \sigma_v/\rho$ композиты значительно превосходят самые прочные материалы. На рис. 6.11 показатели удельной прочности приведены в относительных единицах в сравнении с прочностью легированной стали.

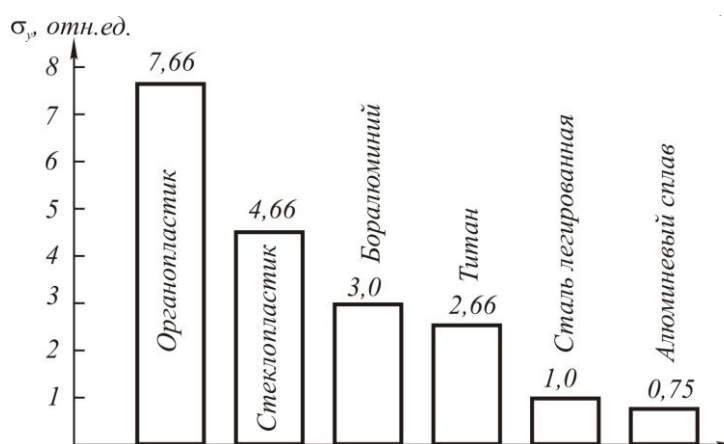


Рис. 6.11. Сравнение удельной прочности композиционных материалов и металлов

Основным критерием оптимальности сочетания компонентов композиционного материала является реализация с помощью композита заданных эксплуатационных свойств изделия. Ниже рассмотрены основные принципы создания или, согласно современной терминологии, конструирования композиционных материалов. В машиностроении существует термин «конструирование соединений», который означает выбор формы и размеров соединения с учетом величины и длительности действия нагрузки, размеров деталей, прочности материалов, условий эксплуатации, стоимости и специальных требований (герметичность, антифрикционность, коррозионная стойкость и др.). Перенося этот термин в материаловедение, можно говорить о конструировании композитов, имея в виду выбор связующего и других компонентов, формы и размеров армирующих элементов, их расположения в матрице, технологии формирования композита и требований к изделиям.

6.3. Принципы конструирования и формирования структуры композитов

Процесс разработки композиционного материала включает следующие стадии (рис. 6.12): формирование комплекта проектных исходных данных; выбор состава композита и технологии его производства; оценка основных свойств разработанного материала и сравнение их с заданием на проектирование. В случае, когда процессы изготовления материала и изделия совмещены, свойства материала оценивают, анализируя важнейшие эксплуатационные параметры готового изделия.

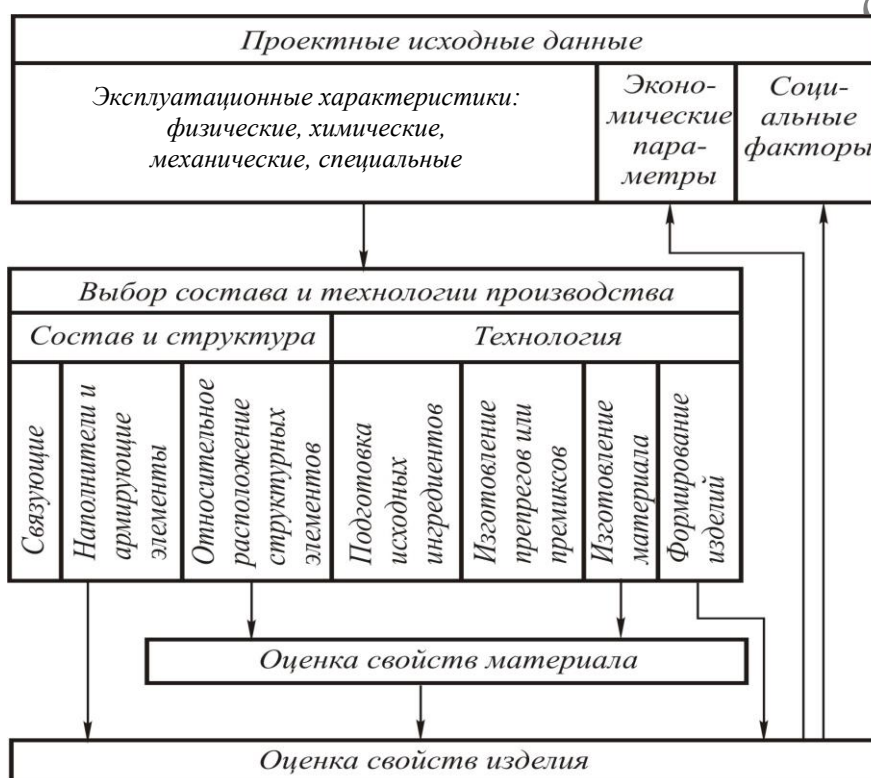


Рис. 6.12. Принципиальная схема конструирования композиционного материала

Проектные исходные данные содержат следующие сведения.

1. Условия эксплуатации будущего изделия и соответствующие им механические, физические, химические и другие свойства материала, которые определяют работоспособность изделия. Например, для ответственных высоконагруженных деталей самолетов первостепенными являются механические характеристики. В этом случае разработчикам нового материала важно знать пределы его прочности, вязкоупругие

характеристики, сопротивление ползучести, усталости и динамическим нагрузкам, чувствительность к надрезам, параметры окружающей среды при эксплуатации деталей (влажность, степень разрежения, температуру воздуха и др.) и их влияние на свойства материала. Специфика авиастроения обуславливает оценку альтернативных вариантов по удельным (отнесенным к массе) показателям прочности. При разработке радиоэлектронной аппаратуры и электрических машин востребованы электрофизические и электромагнитные характеристики. При проектировании деталей и узлов химических аппаратов, оборудования нефтеперерабатывающих и пищевых производств важно знать, как долго будет работать материал при воздействии агрессивной среды. Для деталей, к точности изготовления которых предъявляются повышенные требования, важной характеристикой являются параметры теплового расширения и износостойкость материалов. Главные характеристики теплозащитных покрытий космических аппаратов – теплопроводность и абляционные показатели (*абляция* – унос вещества с поверхности твердого тела потоком горячего газа). Таким образом, условия эксплуатации изделия определяют основные требования к свойствам композита и его компонентов.

2. Экономические параметры – это, прежде всего, потребность и предлагаемые объемы производства материала и изделий из него; технический ресурс и ремонтпригодность изделия; допустимые трудозатраты на его изготовление; расходы на исследования и испытания материалов; капиталовложения в производство, потребность в специальном оборудовании; наличие сырьевой базы основных компонентов композиции; расходы, связанные с транспортировкой сырья и готовых изделий; возможность использования отходов и т. д.

3. Социальные факторы включают условия и степень безопасности труда при изготовлении материала и изделий из него, влияние производства на окружающую среду, уровень квалификации производственного персонала, необходимость подготовки кадров, улучшение жизни общества при использовании изделия и др.

Основные проектные данные отражаются в карте технического уровня планируемой продукции (ГОСТ 2.116–84). Технический уровень продукции определяют по результатам патентно-информационных исследований, сопоставляя их с банком данных по материалам. Для того чтобы новые материалы (изделия) обладали конкурентоспособностью, их показатели на момент начала производства должны превосходить потребительские и технико-экономические параметры лучших аналогов.

Выбор оптимального состава и технологии – важнейший этап конструирования материала. Разработка композиционного материала, как правило, базируется на результатах научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области материаловедения, на информации, содержащейся в справочниках, инструкциях и литературе по этой тематике, на практическом опыте и инженерной интуиции исследователей и разработчиков.

Сначала осуществляют ориентировочный выбор материала матрицы и основных компонентов, а также технологии формирования изделий. Затем оптимизируют состав композита по технико-экономическим критериям. Оптимизация состава – процесс выбора наилучшего соотношения концентрации компонентов, образующих композит. Наилучший состав отвечает критерию *оптимальности* – количественному показателю, который выражает предельную меру технико-экономической эффективности композита и позволяет сравнить возможные (альтернативные) составы с целью выбора лучшего из них.

Оптимизация состава базируется на экспериментальном определении тех или иных характеристик композита путем испытания образцов разного состава. Объем экспериментальных работ зависит от количества определяемых характеристик и точности их оценки. Сократить количество измерений можно путем рационального планирования эксперимента. *Планирование эксперимента* – нахождение путей повышения достоверности и снижения трудоемкости экспериментальных исследований. На результаты экспериментов с образцами композита оказывают влияние одновременно несколько факторов, поэтому полную информацию об эффективности альтернативных составов получают путем одновременного дисперсионного анализа всех этих факторов.

Дисперсионный анализ – метод математической статистики, позволяющий выявить влияние отдельных факторов на результаты эксперимента. Эксперимент, спланированный так, что в нем встречаются все возможные сочетания параметров изучаемых факторов, называется *полным факторным экспериментом*. Метод дисперсионного анализа позволяет изучать случаи, когда некоторые сочетания параметров пропущены. Это дает возможность при одинаковом количестве испытаний исследовать гораздо больше факторов. Часть информации при этом теряется, но при правильном планировании теряется только та информация, которая в данный момент не существенна. О способах планирования эксперимента (методы *латинского квадрата*, *неполных сбалансированных блоков*, *смешивания* и т. п.) можно прочесть в специальной литературе по дисперсионному анализу.

Оптимизация технологии формирования композита – многофакторный процесс, требующий творческого подхода. Безусловно, самым надежным способом оптимизации было бы изготовление образцов оптимальных составов с помощью всех альтернативных вариантов технологии, испытание образцов и выбор наилучшего варианта путем сравнения их эксплуатационных характеристик. Однако этот путь наиболее длителен и требует самых больших затрат. Как правило, технологию переработки композитов выбирают на основании имеющегося производственного опыта или результатов экспериментов, если метод переработки обладает признаком новизны.

Новое производство изделий из композиционных материалов проектируют достаточно редко. Обычно это делают при организации массового выпуска новой продукции по впервые разработанной технологии, отличающейся принципиальной новизной. Какой бы совершенной ни казалась такая технология вначале, она обязательно изменяется в процессе приспособления к условиям массового производства.

В большинстве случаев метод переработки композитов выбирают исходя из возможностей существующего производства. Последнее приспособляют к переработке композита заданного типа с определенным материалом матрицы, геометрическими и технологическими параметрами армирующих элементов и других компонентов. Для этого предварительно оценивают технологические возможности и производительность действующего оборудования, площади производственных помещений, квалификацию персонала, соответствие производства требованиям техники безопасности и охраны окружающей среды.

Достоинством композиционных материалов является возможность совмещения процессов формирования композита и изделия. Характерным примером конструирования структуры композита в процессе изготовления изделия является производство клиновых ремней, которые применяют в качестве гибкой тяговой связи в клиноременных передачах (рис. 6.13). Для изготовления несущего слоя, прочность которого определяет передаваемую с помощью ремня мощность, применяют проволоку, вязкоэластичные, полиэфирные и полиамидные кордткани. «Сжатый» слой, образующий основной массив ремня, выполнен из резины на основе натурального или синтетического каучука, «растянутый» – из резины или прорезиненной ткани. Обертку, которая защищает боковые поверхности ремня, придает ему монолитность и поперечную жесткость, образуют 1–2 слоя прорезиненной ткани. Таким образом, «сборку» структурных компонентов и конструктивных элементов изделия осуществляют в одном технологическом процессе.

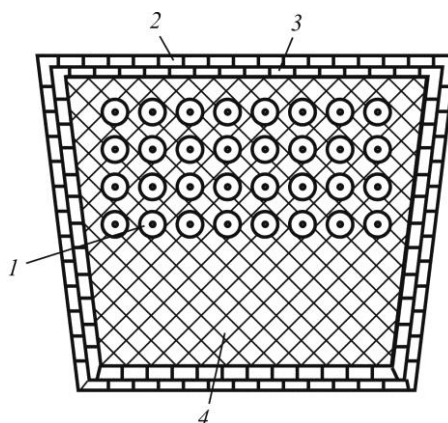


Рис. 6.13. Пример гибридного материала-конструкции – клинового ремня: 1 – несущий слой; 2 – наружный; 3 – воспринимающий растяжение; 4 – слой сжатия

Оценка свойств материала и изделия – заключительная стадия создания композита. Применяют расчетные и экспериментальные методы оценки.

Расчетные методы позволяют снизить расходы на экспериментальные исследования, часто связанные с созданием дорогого опытно-технологического и специального испытательного оборудования. Они начинаются с моделирования структуры композитов, к которому применяют макро- и микромеханические подходы.

Макромеханический подход, появившийся в начале 20 в., предполагает использование в качестве модели композита структурно однородной, но анизотропной среды. Применяя к ней математический аппарат механики анизотропных сред, можно рассчитать прочность композита при разных схемах его нагружения. Анизотропию упругости модели оценивают, прежде всего, по главным (вдоль главных осей симметрии) значениям модуля упругости. Иногда полное описание упругости модели требует знания значений модуля по разным направлениям (более десяти). Математически свойства анизотропных моделей характеризуют векторами и тензорами.

В настоящее время целесообразность применения такой модели обоснована для композитов, которые состоят из идеально связанных между собой упругих фаз, прочность соединения которых не ниже прочности самой прочной фазы. К сожалению, большинство композитов не отвечает этому условию. Кроме того, замена композита однородной средой той же прочности исключает возможность оценки напряжений и деформаций в его микрообъемах, в частности, на границах раздела фаз.

Микромеханический подход состоит в анализе напряженно-деформированного состояния модели, отображающей локальную область композита, соизмеримую с характерными размерами его фаз. Целью анализа

является установление, во-первых, зависимости между механическими свойствами композита и его компонентов, и во-вторых, закономерностей распределения напряжений между компонентами. Модель изображают в виде микроконструкции, элементами которой являются фазы композита, соединенные характерными для него связями (механическими, физическими, химическими).

Методы механики, применяемые для расчета моделей, предполагают получение количественных результатов с помощью вычислительной техники, возможности которой ограничивают сложность моделей.

Первые методы механики композитов были разработаны для микромеханической модели, имеющей вид непрерывной деформируемой матрицы, которая наполнена жесткими шарами, расположенными в узлах периодической решетки. Принцип расчета такой модели на прочность состоит в рассмотрении течения слоя матрицы, сжимаемого шарами. Для описания этого процесса обычно применяют модель *самосогласования*: в композите выделяют одну частицу наполнителя и заменяют остальные частицы создаваемыми ими полями деформаций или напряжений. Это вызвано тем, что задача взаимодействия многих частиц сложна даже при использовании приближенных методов расчета. Для описания моделей самосогласования применяют решения задач теории упругости.

Расчет более сложных моделей (частицы наполнителя имеют некруглую форму, межфазные границы обладают особыми свойствами и т. п.) основан на *вариационных принципах механики*. Последние позволяют учесть отличия истинного состояния модели от состояний, которые возникают при наложении на нее ограничительных связей. *Метод конечных элементов* состоит в интерполяции (отыскании промежуточных значений величины по известным ее значениям) функций искомых параметров (напряжений, деформаций, модуля и др.) по их значениям в узлах структурной решетки модели. Эти значения находят, используя операции раздела математики, называемого вариационным исчислением. *Метод разностных схем* (конечных разностей) не требует вариационной постановки задачи и заключается в приближенном вычислении производных, которые входят в дифференциальные уравнения, описывающие модель.

Методы статистической физики позволяют выразить свойства макроскопических тел (т. е. систем, состоящих из очень большого числа одинаковых частиц) через свойства этих частиц и взаимодействие между ними. Это – одна из плодотворных идей моделирования композитов. Совокупности значений модуля упругости, плотности, тепло- и электропроводности или других параметров композита рассматривают как

случайные макронеоднородные поля (статистическое моделирование). При расчетах полей применяют методы корреляционного анализа и тензорного исчисления. Если жесткости фаз композита близки, этот подход дает надежные аналитические результаты. Трудности возникают из-за громоздкости вычислений и при отсутствии достоверной статистической информации о структуре композита. Для их преодоления в механике разработаны методы приближения случайных функций (их значения зависят от исхода испытаний и для них задано распределение вероятностей), позволяющие упростить уравнения, которые описывают параметры композита.

Модели существующих композитов разрабатывают для прогнозирования свойств «проектируемых» композитов того же класса. Кроме того, такие модели удобны при оптимизации технологии получения «проектируемого» композита. Как было отмечено, аналитическое исследование моделей позволяет свести к минимуму количество экспериментов с образцами композитов и сделать разработку композиционных материалов более дешевой.

Экспериментальные методы оценки свойств композитов дают самые надежные результаты. Их применяют для оценки достоверности расчетных методов и в качестве критерия качества работ по созданию композиционных материалов.

Экспериментальному исследованию подвергают образцы материалов стандартной или специальной формы в соответствии с принятыми программой и методикой испытаний. По окончании работы полученные в экспериментах результаты сопоставляют с проектными данными. Если последние не достигнуты, корректируют состав и структуру композиционного материала или оптимизируют технологию переработки его в изделие.

Таким образом, конструирование композиционных материалов, каждый из которых индивидуален, представляет собой творческий процесс, теория которого находится пока в стадии накопления результатов аналитических и экспериментальных исследований. Наиболее обоснованы в настоящее время методы создания порошковых металлических композитов, стекловолоконитов и дисперсно-наполненных пластиков. Разработка композитов требует высокой квалификации и инженерной интуиции участников этого процесса.