

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (МКМ) ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ

ЛЕКЦИЯ 4

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОЗВОЛЯЮТ:

- – создавать элементы конструкций с заранее заданными свойствами, высокой эффективностью по массе и высокой технологичностью;
- – создавать материалы с качественно новыми свойствами и не только повышать эксплуатационные характеристики существующих конструкций, но и создавать принципиально новые конструкции, недоступные при применении традиционных материалов.

КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА КМ

- Композиционные материалы состоят из
- сравнительно *пластичного матричного материала*
- и *более твердых и прочных веществ*, являющихся упрочняющими наполнителями.

Матрица связывает композицию и придает ей нужную форму.

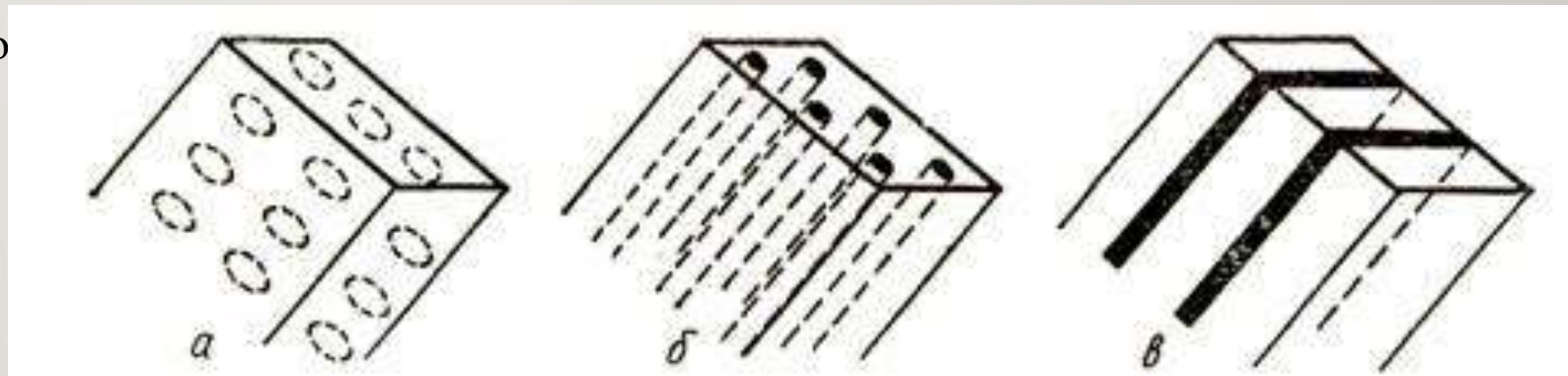
В зависимости от материала матрицы различают композиционные материалы с металлической матрицей или металлические композиционные материалы (МКМ),

с полимерной — полимерные композиционные материалы (ПКМ)

и с керамической — керамические композиционные материалы (ККМ)

ПО ТИПУ УПРОЧНЯЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

- композиционные материалы подразделяют
- на дисперсно-упрочненные,
- армированные или воло
- и листовые (слоистые)
- Объемные..



Схемы строения композиционных материалов:

а – дисперсно-упрочненные; б – волокнистые; в – слоистые

-
- Дисперсно-упрочненные композиционные материалы искусственно вводят:
 - мельчайшие равномерно распределенные тугоплавкие частицы:
 - карбидов,
 - оксидов,
 - нитридов и другие,

Дисперсные частицы не должны взаимодействовать с матрицей и растворяться в ней вплоть до температуры плавления фаз.

Чем мельче частицы наполнителя и меньше расстояния между ними, тем прочнее композиционный материал.

В дисперсно-упрочненных композиционных материалах матрица является основным несущим элементом.

Дисперсное упрочнение технологически легче осуществимо.

- Арматурой в армированных композиционных материалах могут быть
- волокна
- нити,
- ленты,
- сетки разного плетения.
- Прочность таких композиционных материалов определяется прочностью армирующих волокон, которые воспринимают основную нагрузку.
- Армирование дает большой прирост прочности

Слоистые композиционные материалы набираются из чередующихся слоев волокон и листов матричного материала (типа «сэндвич»).

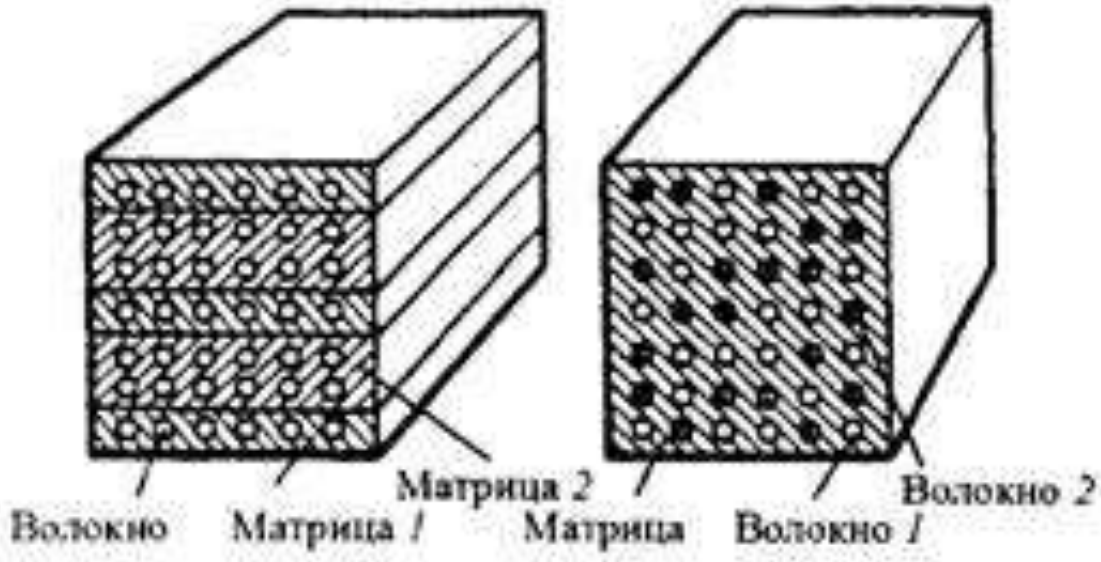
Слои волокон в таком композиционном материале могут иметь различную ориентацию.

Возможно поочередное использование слоев матрицы из сплавов с различными механическими свойствами

- Свойства КМ в основном зависят от физико-механических свойств компонентов и прочности связи между ними.
- Отличительной особенностью КМ является то, что в них проявляются достоинства компонентов, а не их недостатки.
- Вместе с тем КМ присущи свойства, которыми не обладают отдельно взятые компоненты, входящие в их состав.

-
- Для оптимизации свойств композиций выбирают компоненты с резко отличающимися, но дополняющими друг друга свойствами.
 - **От свойств матрицы** в значительной степени зависят технологические режимы получения КМ и такие важные эксплуатационные характеристики,
 - как рабочая температура,
 - сопротивление усталостному разрушению,
 - воздействию окружающей среды,
 - плотность
 - и удельная прочность.

ПОЛИМАТРИЧНЫЕ КМ



Схемы полиматричного (а)
и полиармированного (б) КМ

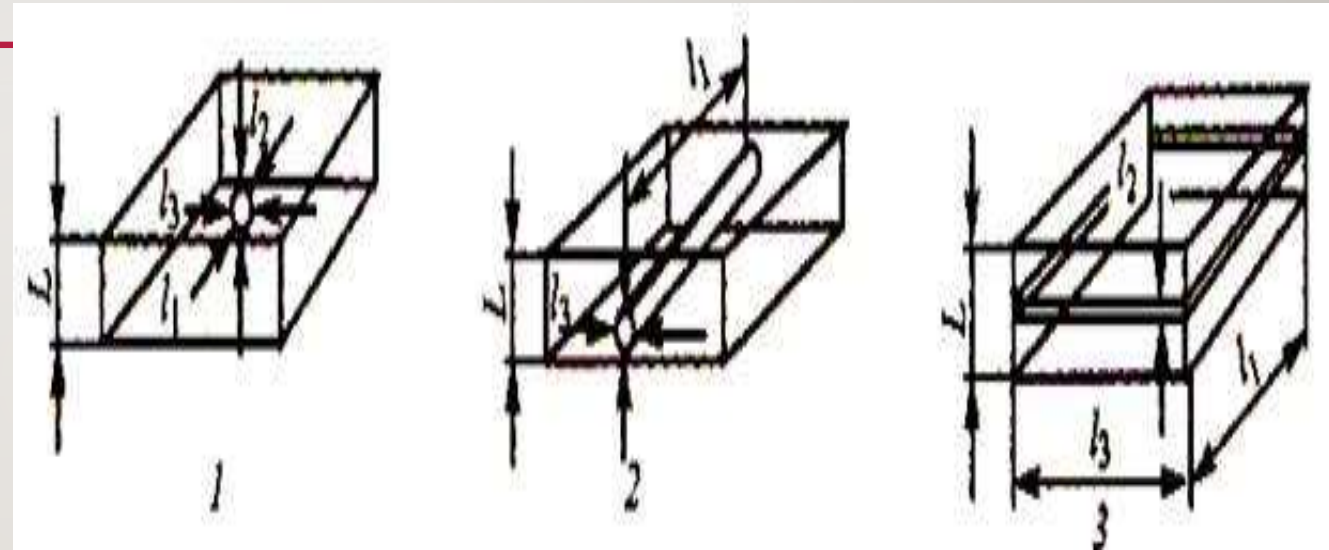
- КМ с комбинированными матрицами называют полиматричными (рис. 2, а). Для полиматричных материалов характерен более обширный перечень полезных свойств.
- *Например*, использование в качестве матрицы наряду с алюминием титана увеличивает прочность КМ в направлении, перпендикулярном оси волокон.
- Алюминиевые слои в матрице способствуют уменьшению плотности материала
- В матрице равномерно распределены остальные компоненты (наполнители). КМ, которые содержат два и более различных наполнителя, называют полиармированными (рис. 2, б).

-
- Главную роль в упрочнении КМ играют наполнители, их часто называют упрочнителями.
 - Упрочнители должны обладать высокими прочностью, твердостью и модулем упругости.
 - По этим свойствам они значительно превосходят матрицу.
 - С увеличением модуля упругости и временного сопротивления наполнителя повышаются соответствующие свойства КМ, хотя они и не достигают характеристик наполнителя.
 - Наполнители называют еще армирующими компонентами.
 - Это более широкое понятие, чем «упрочнитель».
 - Оно не конкретизирует роль наполнителя и поэтому показывает, что наполнитель вводится в матрицу для изменения не только прочности, но и других свойств.

- **Свойства КМ зависят также от**
- формы или геометрии,
- размера,
- количества
- характера распределения наполнителя.

По форме наполнители разделяют на три основные группы:

- нуль-мерные (1),
- одномерные (2),
- двумерные (3).



Дисперсно-упрочненные КМ,
упрочнены нуль-мерными наполнителями;


волокнистые — упрочнены одномерными или одномерными и двумерными наполнителями;

слоистые — упрочнены двумерными наполнителями.

Формы наполнителя:

1 – нуль-мерные; 2 – одномерные; 3 – двумерные наполнители

- Для расширения комплекса свойств или усиления какого-либо свойства при армировании КМ одновременно используют наполнители различной формы.
-

- *Например*, для увеличения прочности связи между одномерными наполнителями (стеклянным или углеродным волокном) и полимерной матрицей в нее вводят нуль-мерный наполнитель (частицы асбеста, карбида кремния и др.).
 - С этой же целью применяют армирование наполнителями одной формы, но разного состава.
 - Так, для повышения модуля упругости КМ с полимерной матрицей, армированной стеклянным волокном, дополнительно вводят волокна бора.
 - *Если КМ состоят из трех и более компонентов, они называются гибридными.*
- 

- По ориентации армирующих компонентов композиционные материалы подразделяются на *изотропные и анизотропные*.

- **Изотропные материалы** характеризуются одинаковыми свойствами во всех направлениях за счет хаотического или равномерного распределения упрочняющих фаз по всему объему материала.

- **В анизотропных** композиционных материалах упрочнители расположены (ориентированы) в определенном направлении. К ним относятся:

- 1) композиционные материалы, армированные непрерывными волокнами;

- 2) эвтектические и дисперсно-упрочненные, подвергнутые направленной деформации.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ КМ.

- В дисперсно-упрочненных КМ наполнителями служат дисперсные частицы тугоплавких фаз-оксидов, нитридов, боридов, карбидов (Al_2O_3 , SiO_2 , BN , SiC и др.).
- К достоинствам тугоплавких соединений относятся высокие значения модуля упругости, низкая плотность, пассивность к взаимодействию с материалами матриц, а у таких, как оксиды алюминия и кремния, — большая распространенность в природе и невысокая стоимость образующих их элементов.
- *Дисперсно-упрочненные КМ в основном получают порошковой технологией,*
- *Применяются метод непосредственного введения наполнителей в жидкий металл или сплав перед разливкой.*
- *В последнем случае для очистки от жировых и других загрязнителей, улучшения смачиваемости частиц жидким металлом и равномерного распределения их в матрице применяют ультразвуковую обработку жидкого расплава.*

Уровень прочности зависит от

- объемного содержания упрочняющей фазы,
- равномерности ее распределения,
- степени дисперсности

-
- и расстояния между частицами.

Преимущество дисперсно-упрочненных КМ по сравнению с волокнистыми — изотропность свойств.

Свойства исходных порошков и вариант технологии изготовления таких материалов определяется требуемой структурой получаемого материала, которая в зависимости от расположения дисперсных частиц может быть ***агрегатной и дисперсной***.

- Существенное влияние на структуру и свойства оказывают размеры дисперсных частиц и равномерность распределения их в объеме материала.
- Поэтому основной технологической операцией, определяющей однородность смеси, ее чистоту и физико-химические свойства изделия, является операция смешивания.

Подготовка исходных порошков



Смешивание



Формование заготовок



Спекание



Обработка давлением

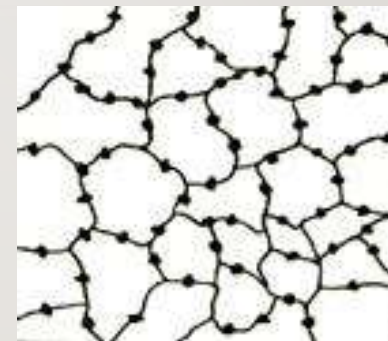


Термообработка

Технологическая схема изготовления дисперсно-упрочненных материалов

- При изготовлении дисперсно-упрочненных материалов используют следующие способы смешивания исходных порошков металлов и распределения дисперсной фазы в объеме изделия:

- 1) механическое смешивание;
- 2) поверхностное окисление;
- 3) химическое осаждение из растворов;
- 4) водородное восстановление из растворов;
- 5) термическое разложение солей.



Схемы агрегатной (*a*) и дисперсной (*b*) структур дисперсно-упрочненных сплавов

- Механическое смешивание является наиболее простым и дешевым способом получения смесей, при котором возможно одновременное смешивание и размол составляющих.

- Для смешивания используют различные мельницы: шаровые, вихревые, конусные смесители и т.п.

- Выбор оборудования для смешивания зависит от дисперсности частиц порошков, длительности смешивания и степени загрязнения порошков посторонними примесями.

- При размоле в воздушной среде повышение дисперсности порошков приводит к их окислению. При этом для металлов с низким сродством к кислороду образующиеся оксиды восстанавливаются в восстановительной среде и активируют спекание.

- При размоле высокоактивных металлов, оксиды которых трудно восстановимы, процесс ведут в защитной или активной среде.

- Более равномерное распределение упрочняющей фазы достигается в том случае, когда вместо металла в матрицы вводят его соль или оксид, легко восстанавливаемые водородом.



1. Восстановление водородом в растворах позволяет получать смеси для изготовления дисперсно-упрочненных материалов высокой степени чистоты.

• Процесс может происходить только в том случае, когда потенциал реакции ионизации водорода превышает потенциал реакции восстановления. Восстановление происходит в несколько стадий:

- – растворение водорода;
- – диффузное перемещение и адсорбция его на поверхности зародыша;
- – реакция на этой поверхности;
- – десорбция и отвод продуктов реакции.
- Порошки дисперсно-упрочненных материалов имеют хорошую формуемость, поскольку обладают большой удельной поверхностью.

2. Спеканием дисперсно-упрочненных материалов не удастся получать **безпористые** заготовки, поскольку наличие в объеме заготовки инертных газов тормозит процесс спекания.

Второй особенностью спекания является необходимость предотвращения укрупнения упрочняющих частиц.

Увеличение размера частиц упрочняющей фазы характерно для систем, требующих высоких температур спекания, например для сплавов металлов группы железа и тугоплавких металлов.

При последующей горячей деформации, обеспечивающей получение практически беспористых заготовок, при спекании заготовок дисперсно-упрочненных материалов не ставится цель **получения высокой плотности**.

Основной целью спекания является **довосстановление оксидов и дегазация прессовок**, поскольку содержание газов на развитой поверхности порошков может достигать больших величин.

Так, алюминиевые порошки могут содержать до 1200 см^3 газа на 100 г.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ КМ

- В волокнистых КМ упрочнителями служат волокна или нитевидные кристаллы чистых элементов и тугоплавких соединений (B , C , Al_2O_3 , SiC и др.), а также проволока из металлов и сплавов (Mo , W , Be , высокопрочная сталь и др.).
 - Для армирования КМ используют непрерывные и дискретные волокна диаметром от долей до сотен микрометров.
-
- Свойства волокнистых КМ в большой степени зависят от схемы армирования. Ввиду значительного различия в свойствах волокон и матрицы при одноосном армировании физическим и механическим свойствам КМ присуща анизотропия.
 - Прочность КМ в большой степени зависит от прочности сцепления волокон с матрицей.
 - Для качественного соединения волокон с матрицей необходимо прежде всего обеспечить хороший контакт (без загрязнений, газовых и других включений) по всей поверхности соединений.
 - КМ 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 КМ и при их использовании. Некоторое взаимодействие между компонентами необходимо для обеспечения прочной связи между ними, передачи напряжений.
 - Для металлических КМ прочная связь между волокном и матрицей осуществляется благодаря их взаимодействию и образованию очень тонкого слоя (1-2 мкм) интерметаллидных фаз. Если между волокнами и матрицей нет взаимодействия, то на волокна наносят специальные покрытия для его обеспечения, но прослойки образующейся при этом фазы должны быть очень тонкими.

СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ КМ

- . Технология изготовления волокнистых композиционных материалов призвана решать следующие задачи:

- создавать надежную связь упрочнитель — матрица,
- ~~распределять упрочнитель в матрице по требуемой схеме или обеспечивать~~ сохранность его распределения в армирующих компонентах,
- исключать коррозионное, механическое и другие виды повреждений.

Существует две технологические схемы изготовления композиционных материалов, отличающиеся способом соединения волокон и матрицы:

твёрдо-
жидкофазные.

- **Твёрдофазный способ** состоит в механическом соединении волокна и матрицы в виде порошка или фольги с последующим прессованием методом горячего прессования, диффузионной сварки, экструзии или прокатки.

- После деформации материал может подвергаться спеканию для повышения прочностных свойств.

Недостатки способа — возможность повреждения волокон и их взаимодействие с матрицей при спекании.

- **Жидкофазный способ** предусматривает расплавление материала матрицы.
- Широко применяют пропитку, поскольку проникновение расплава в пучки волокон или маты из дисперсных неориентированных волокон не приводит к значительным разрывам армирующих волокон и изменению формы армирующих компонентов.

Смешивание



Сушка



Механическая обработка

Технологическая схема
изготовления
волокнистых КМ

- **Пропитку успешно применяют** при изготовлении композиционных материалов на основе легкоплавких металлов Al, Cu, Ni, Ag и волокон, которые хорошо ими смачиваются. Для улучшения качества материала пропитку проводят в вакууме.
- Более тугоплавкие металлы подвергают горячему прессованию при наличии жидкой фазы.
- Иногда применяют и **третий способ** изготовления композиционных материалов — **способ осаждения и напыления**.
- **Процесс осаждения состоит в химическом или электролитическом осаждении** материала матрицы на упрочнитель из пара или раствора.
- **Напыление используют** для получения композиционных материалов по следующей схеме:
 - напыление материала матрицы на оправку,
 - укладка волокон в один слой,
 - напыление материала матрицы,
 - повторная однослойная укладка волокон и т. Д

-
- Среди твердофазных способов для получения композиционных материалов, армированных непрерывными и дискретными волокнами, матами, сетками и т. п., широко применяются способы порошковой металлургии, позволяющие получать композиционные материалы с заданной пористостью путем изменения в широком диапазоне концентрации волокна. Обычно применяют традиционную технологическую схему
 - Для уплотнения материалов используют вибропрессование и прессование взрывом.
 - Эти способы применяются только для получения заготовок сложной формы

Смешивание



Сушка



Механическая обработка

Технологическая схема изготовления
волоконистых КМ

-
- Так,
 - **вибрационным уплотнением** получают материалы с ориентированным расположением волокон,
 - **взрывным импульсным прессованием** — изделия с конечными свойствами.

шликерное литье является перспективным способом формования композиционных материалов, позволяющим получать заготовки сложной формы с дискретными волокнами без их деформации в процессе уплотнения.

Применяют два **вида шликерного литья**.

Согласно первому из них, из порошков материала **матрицы и волокон готовят шликер и заливают в форму**. Полученную заготовку сушат и спекают. Содержание волокон в этом случае не превышает 5-10 %.

Во втором случае **армирующие компоненты помещают в форму и заливают шликером матричного состава**. При этом можно использовать и непрерывные волокна.

Горячее прессование позволяет получать беспористые заготовки при более низких давлениях и температурах и за более короткое время по сравнению с отдельным формованием и спеканием, что снижает вероятность разрушения хрупких волокон в процессе формования, а также в связи с применением более низких температур и уменьшением длительности выдержки, удается исключить нежелательное химическое взаимодействие между компонентами.

Например, композиционный материал $Al-SiO_2$ получают горячим прессованием при температуре 400-500 °С, давлении 5-200 МПа с выдержкой в течение 0,75-1,5 ч.

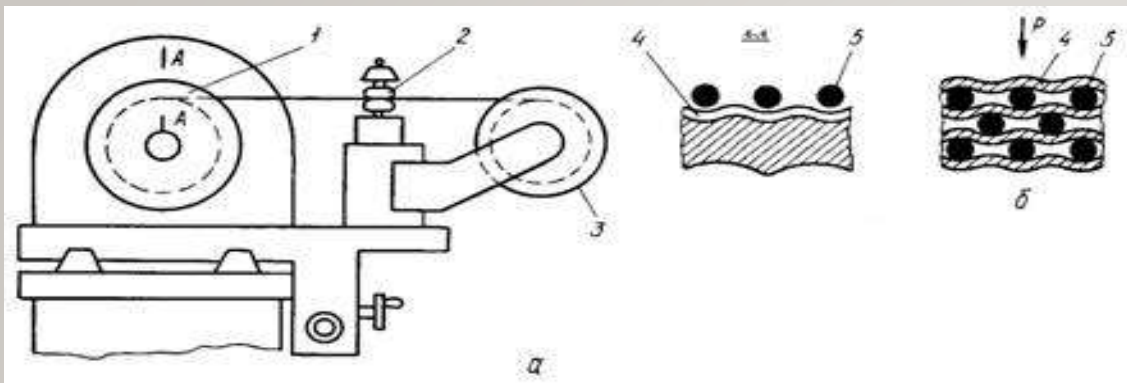


Схема сборки заготовок МКМ намоткой волокон на оправку (а – получение заготовок; б – прессование заготовок): 1 – барабан; 2 – натяжное устройство; 3 – бухта с волокнами; 4 – металлическая фольга; 5 – волокна

Выбор схемы изготовления заготовок для пластической деформации определяется пластичностью волокна.

Так, из металлических волокон можно получать заготовки с острыми углами, когда волокна подвергаются изгибу с малыми радиусами. При применении жестких непрерывных волокон, например бора, карбида кремния, борсика, используют только круглые оправки и получают только монослои, которые затем складывают в стопку и прессуют изделие.

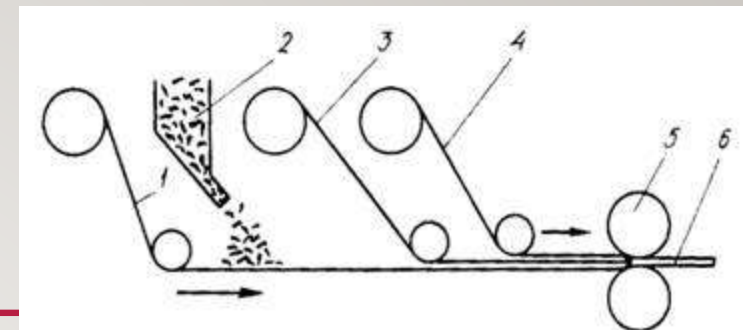


Схема процесса прокатки композиционных материалов

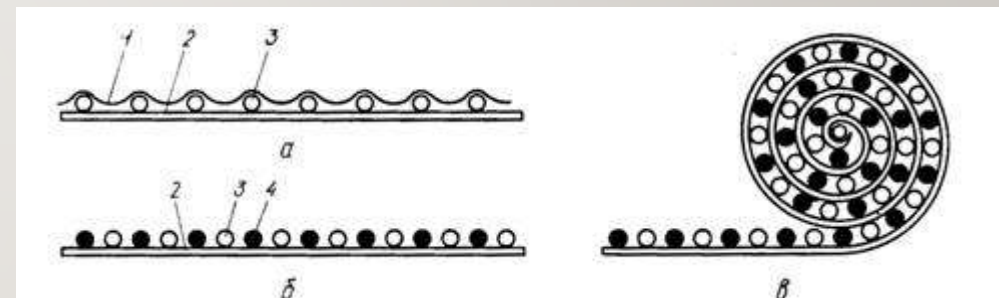


Схема получения армированных прутковых заготовок

(а – армированный монослой; б – полоса с армирующими и матричными волокнами; в – сворачивание армированной полосы в рулон); 1 – матричная рифленая фольга; 2 – матричная полоса; 3 – армирующее волокно; 4 – волокно из матричного материала

- Полученные заготовки подвергают пластической деформации. Если позволяет прочность волокон, заготовку подвергают холодной деформации в закрытых пресс-формах.
- Напряжение деформации должно обеспечивать прочную адгезионную связь между листами матричного материала.
- При использовании волокон с низкой пластичностью, когда высокие напряжения могут привести к разрушению волокон, заготовки подвергают диффузионной сварке при небольших давлениях и температурах, обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов.
- **Перспективный способ получения композиционных материалов — сварка взрывом.** Преимуществом этого способа является то, что материалы композиции не подвергаются нагреву и упрочнение матрицы происходит при малой пластической деформации. Соединение при сварке взрывом происходит в результате пластической деформации, обеспечивающей физический контакт материалов, локальное перемешивание металлов в зоне контакта и выделение теплоты, активирующей диффузионные процессы. Поскольку взаимная диффузия незначительна из-за скоротечности процесса деформации, применяют очистку поверхности материала матрицы и упрочнителя для увеличения адгезионного схватывания в процессе взрыва.

