



*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования*

«Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана»
(МГТУ им. Н. Э. Баумана)

Проектирование элементов автомобиля из композиционных материалов

Лекция 2. «Компоненты композиционных материалов»

Составил доцент кафедры «Колесные машины», к.т.н.

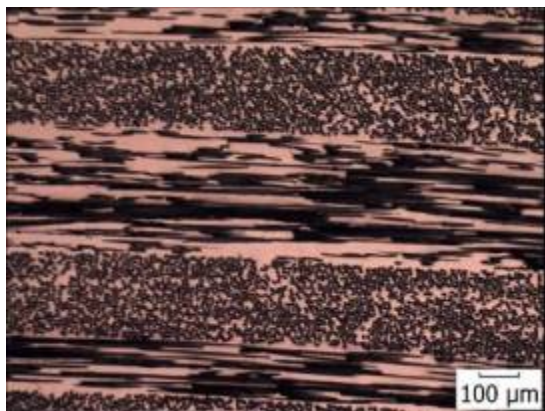
Карташов Александр Борисович



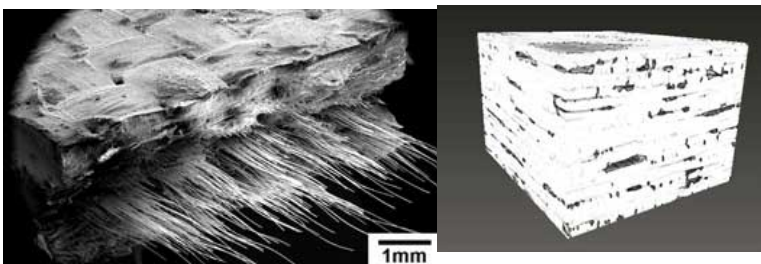
2.1 Основные типы матриц

В композитах армирующие элементы связаны изотропной

- ✓ полимерной,
- ✓ металлической,
- ✓ керамической
- ✓ углеродной матрицами.



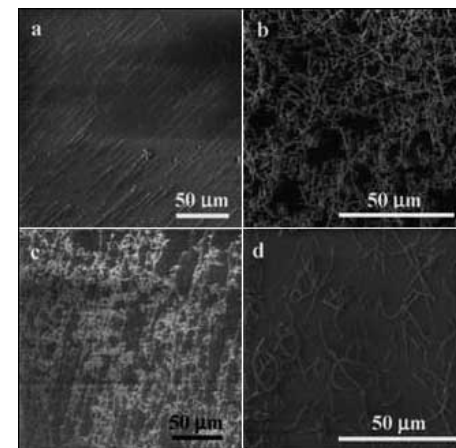
Cu(X)/HM carbon fibres



Ceramic Matrix Composites



Стеклопластик



Композиты углерод-углерод



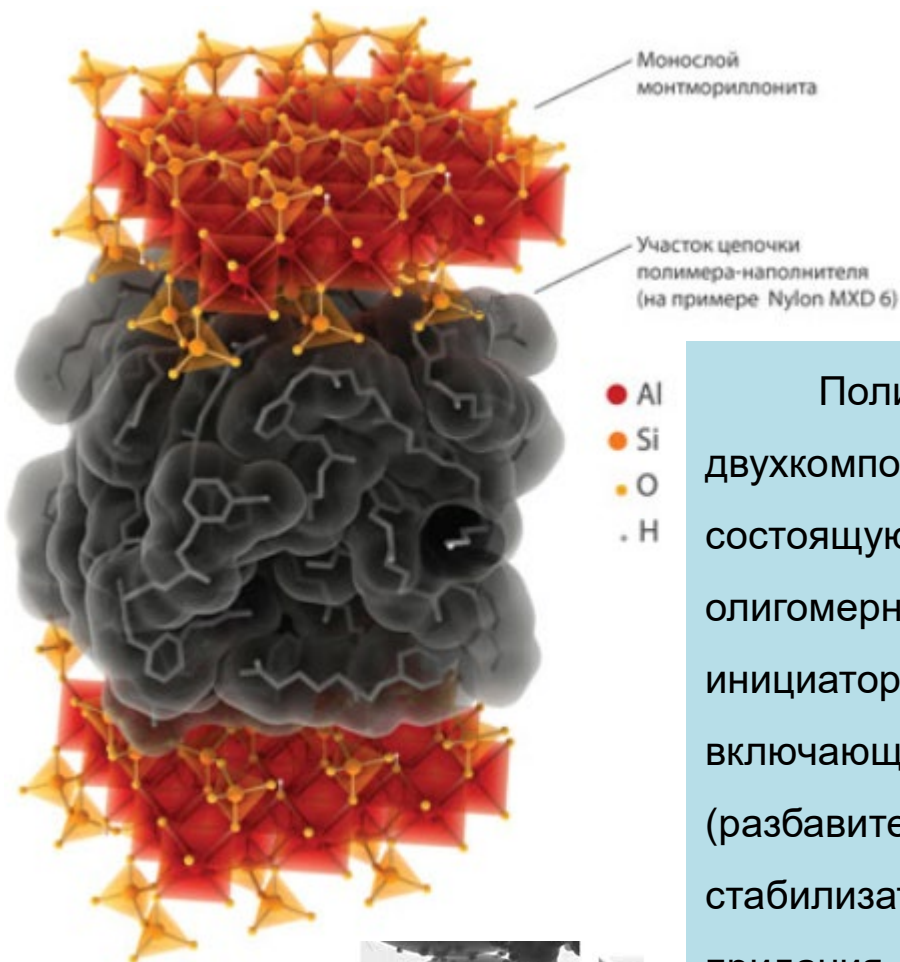
Основные требования к матрицам

Основные требования к матрицам можно подразделить на пункты:

- 1) требования непрерывности матрицы и характер ее взаимодействия с наполнителем (непрерывная матрица способна наиболее полно воспринимать напряжения от внешних нагрузок и перераспределять их на наполнитель);
- 2) требования необходимых деформационно-прочностных показателей;
- 3) специфические требования для функциональных ПКМ различного назначения: тепло-, термо-, огне-, свето-, влаго-, грибо-, химостойкость, радиационная стойкость, степень сохранения свойств матриц при нагревании, выдержке в средах с разной влажностью и т.д.



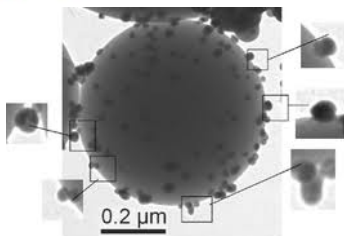
2.2 Полимерные матрицы



В качестве полимерных матриц используют:

- реактопласты,
- термопласты и
- эластомеры.

Полимерное связующее представляет собой двухкомпонентную или многокомпонентную систему, состоящую из синтетической смолы (полимерной или олигомерной составляющей), отвердителей (или инициаторов и ускорителей отверждения), иногда включающую также пассивные и активные растворители (разбавители), пигменты и красители, пластификаторы, стабилизаторы и другие материалы, вводимые с целью придания связующим и композитам необходимых технологических и эксплуатационных свойств.





Основные требования, предъявляемые к полимерным связующим

Основными требованиями, предъявляемыми к полимерным связующим в производстве композитов, являются:

- когезионная прочность;
- смачивающая способность и адгезия к поверхности армирующего материала;
- технологичность при переработке и малая объемная усадка при отверждении;
- низкая токсичность и невысокая стоимость.

Природа матрицы определяет уровень рабочих температур композиционного материала, характеризует его устойчивость к воздействию внешней среды, химическую стойкость, теплофизические, электрические и другие свойства.



2.2.1 Терморреактивные полимерные матрицы

В исходном состоянии связующее представляет собой жидкость различной вязкости, которая в результате полимеризации при нормальной и повышенной температурах отверждается и переходит в нерастворимую и неплавкую матрицу.

В производстве конструкций из КМ наиболее широкое применение находят связующие на основе следующих смол:

- полиэфирных;
- эпоксидный;
- фенолформальдегидных;
- кремнийорганических;
- полиимидных.

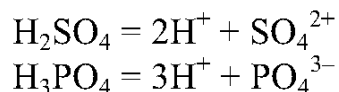


2.2.1.1 Полиэфирные связующие

Полиэфиры или **полиэстер**ы – высокомолекулярные соединения (полимеры), получаемые поликонденсацией многоосновных кислот или их альдегидов с многоатомными спиртами (органические соединения, содержащие в своём составе более одной гидроксильной группы -ОН.). Известны природные (янтарь и др.) и искусственные полиэфирные. Практическое применение получили глифталевые смолы, полиэтилентерефталат, полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты.

Полиэфирные смолы – это полимерные материалы, получаемые в результате поликонденсации между ненасыщенными дикарбоновыми кислотами и определёнными спиртами. При этом производство полиэфирных смол может осуществляться на основе, как многоатомных, так и ненасыщенных спиртов. Всё зависит от того, какими свойствами должны обладать готовые полиэфирные смолы.

По числу в молекуле атомов водорода кислоты подразделяют на **одноосновные** и **многоосновные**.



Спирты могут содержать как одну, так и несколько гидроксильных групп OH. Спирты с несколькими группами OH называются многоосновными. Например, глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$,





Основные характеристики полиэфирных смол

«ДОСТОИНСТВА»:

- высокая стойкость к действию воды, минеральных масел, неорганических кислот, многих органических растворителей;
- малая вязкость, обеспечивающая простоту совмещения их с армирующими материалами;
- способность отверждаться в широком температурном интервале без применения высоких давлений;
- простота модифицирования другими смолами.

«НЕДОСТАТКИ»

- невысокий по сравнению с другими связующими уровень механических характеристик;
- малая жизнестабильность;
- относительно большая усадка,
- наличие в большинстве марок смол токсичных веществ типа стирола.

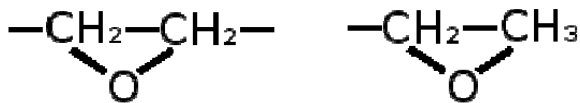
Изделия, выполненные с использованием полиэфирных связующих, могут длительно эксплуатироваться при температурах $T < 80$ °С.



2.2.1.2 Эпоксидные связующие

ЭПОКСИД, в органической химии – соединение, имеющее трехчленное кольцо и включающее кислород в молекулярной форме. Примером является эпоксиэтан (оксид этилена, C_2H_4O), который можно рассматривать как циклический ЭФИР. Из эпоксидов путем их полимеризации с ФЕНОЛАМИ получают ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ.

Эпоксидные смолы – это олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных групп:



и способные превращаться в полимеры пространственного строения.





Основные характеристики эпоксидных смол

«Достоинства»

- хорошие свойства по многим физико-механическим показателям;
- высокие адгезионные характеристики, позволяющие достаточно полно использовать свойства армирующих материалов;
- могут длительное время находиться в недоотвержденном состоянии, что позволяет изготавливать на их основе предварительно пропитанные и частично отвержденные полуфабрикаты (препреги);
- отверждение связующих протекает в широком диапазоне температур без выделения летучих веществ с малой объемной усадкой, равной 1...5%;
- отвержденные эпоксидные связующие стойки к действию многих растворителей, масел и агрессивных сред, влагостойки.

«Недостатки»

- значительно более высокая стоимость;
- повышенная хрупкость и склонность к растрескиванию;
- изменение цвета (пожелтение) под воздействием ультрафиолета.

Изделия, изготовленные с применением эпоксидных связующих, могут эксплуатироваться при температурах до 200 °С.

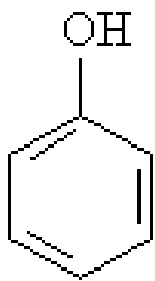


2.2.1.3 Фенолформальдегидные связующие

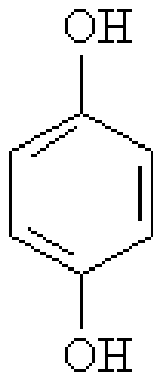
ФЕНОЛЫ – класс органических соединений. Содержат одну или несколько группировок С–ОН, при этом атом углерода входит в состав ароматического (например, бензольного) кольца.

По числу ОН-групп различают:

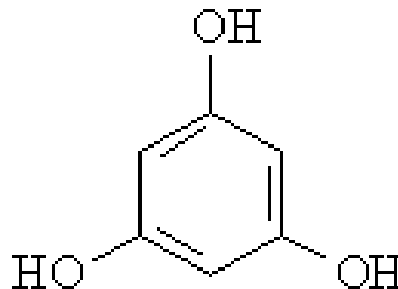
- одноатомные фенолы (аренолы): фенол (C_6H_5OH) и его гомологи;
- двухатомные фенолы (арендиолы): гидрохинон, пирокатехин, резорцин;
- трёхатомные фенолы (арентриолы): пирагаллол, флороглюцин, гидроксигидрохинон и т. д.



фенол



гидрохинон



флороглюцин



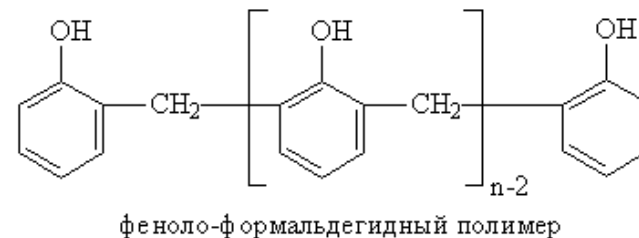
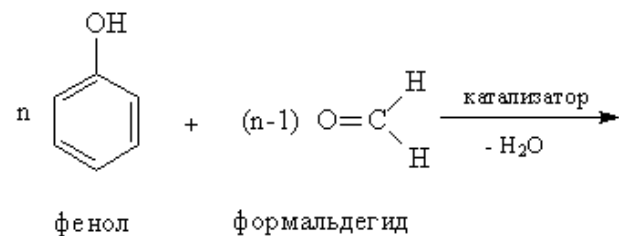
2.2.1.3 Фенолформальдегидные связующие (2)

Формальдегид (от лат. *formīca* «муравей») — бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде, спиртах и полярных растворителях.

Фенолформальдегидные смолы (англ. *PF*) – жидкие или твердые олигомерные продукты поликонденсации фенола с формальдегидом в щелочной или кислой среде (бакелиты, новолачные и резольные смолы).



С фенолом формальдегид вступает в реакцию поликонденсации:





Основные характеристики фенолформальдегидных смол

«Достоинства»

- высокая механическая прочность, жесткость;
- коррозионная устойчивость;
- теплостойкость;
- высокие электроизоляционные свойства;
- отличная растворимость в алифатических и ароматических углеводородах, хлорсодержащих растворителях и кетонах;
- малая стоимость;
- высокая адгезия к армирующим материалам.

«Недостатки»

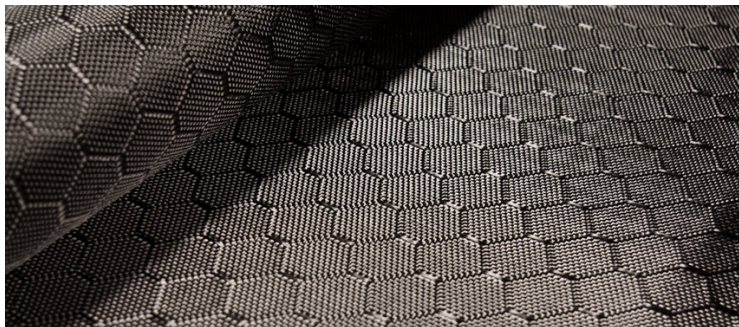
- токсичен, ядовит, огнеопасен;
- отверждаются при температурах 160..200 °С и относительно высоком давлении 30..40 МПа;
- хрупкость;
- большая объемная усадка (15..25%) при отверждении, связанная с большим количеством летучих веществ.

Полученные на основе фенолформальдегидных связующих композиты стабильны по своим свойствам при длительном нагревании до 200 °С.

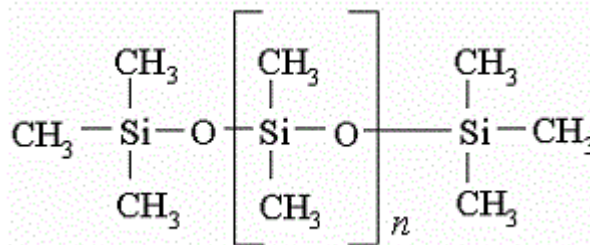


2.2.1.4 Кремнийорганические связующие

Кремнийорганические смолы – это высокомолекулярные (полимерные) вещества, которые образуются в результате химических превращений всевозможных мономерных соединений кремния (нитрида, карбида и т.д.).



КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, силиконы, представляют собой большую группу разнообразных жидкостей, каучуков и смол. Все они содержат кремний, связанный с органическим углеродом непосредственно или через кислород (полиорганосилоксаны).





2.2.1.4 Кремнийорганические связующие

Как и в любом другом полимерном материале, свойства кремнийорганических полимеров зависят от структуры и состава молекулярной решетки.

В настоящее время специалисты выделяют три основных типа кремнийорганических полимерных материалов:

- 1) к первой группе кремнийорганических полимеров относятся соединения, содержащие в своей структуре кроме атомов кремния другие, в том числе, и неорганические элементы;
- 2) ко второй группе кремнийорганических полимеров относятся материалы, структурная решетка которых состоит из чередующихся атомов углерода, кремния и кислорода;
- 3) к третьей группе наиболее изученных кремнийорганических полимеров специалисты относят материалы с органическими главными цепями молекул.

При получении кремнийорганических полимеров чаще всего используются методы гидролиза, реакции полимеризации протекают при определенных внешних условиях в присутствии катализаторов.



Основные характеристики кремнийорганических смол

«Достоинства»

- стойкостью к действию органических растворителей и минеральных кислот;
- высокие диэлектрические свойства;
- работоспособность в широком диапазоне температур;

«Недостатки»

- низкие по сравнению с другими связующими механические свойства при температурах до 100 °С;
- высокие давления при формовании изделий;
- длительный цикл отверждения;
- высокая стоимость.

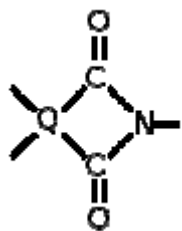
Полученные на основе кремнийорганические связующих композиты работоспособны при температурах от -200 до +350 °С.



2.2.1.5 Полиимидные связующие

Полиимид – новый класс термостойких полимеров, ароматическая природа молекул которых определяет их высокую прочность вплоть до температуры разложения, химическую стойкость, тугоплавкость.

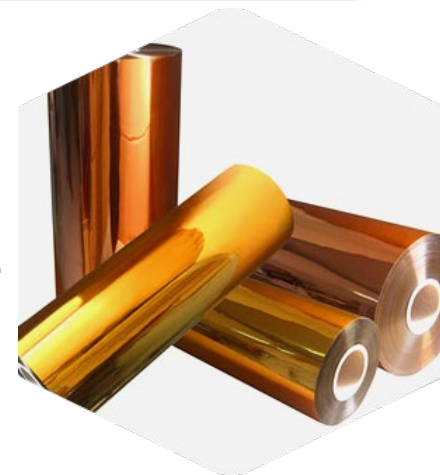
Полиимиды – это циклоцепные гетероциклические полимеры, содержащие в основной или боковой цепи макромолекулы циклическую имидную группу:



, где



- различные ароматические группировки.





Основные характеристики полиимидных смол

«Достоинства»

- высокая теплостойкость и стабильностью свойств при повышении температуры до 230°;
- высокая стабильность размеров и низкая ползучесть при низких температурах;
- стойкость к деформациям при длительной нагрузке и к износу;
- высокие механические характеристики;
- стойкостью к действию различных агрессивных сред;
- низкий коэффициент трения (0,05-0,17 по стали);
- высокая для органических полимеров теплопроводность;
- хорошие диэлектрические характеристики;
- отличная радиационная стойкость,

«Недостатки»

- технологические трудности при изготовлении материалов на их основе, связанные с высокой температурой отверждения (300..350 °С);
- относительно низка стойкость полиимидов к щелочам под действием которых они гидролизуются;
- длительное УФ-облучение вызывает заметное изменение свойств полиимидов, особенно во влажной атмосфере.



2.2.2 Термопластичные полимерные матрицы

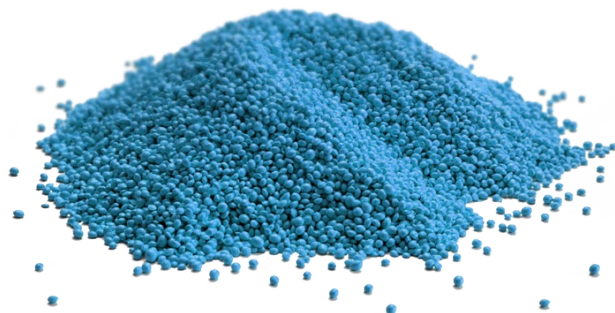
Термопластичные полимерные материалы получили широкое распространение во всех отраслях народного хозяйства. Благодаря комплексу таких ценных свойств, как химическая стойкость, высокие показатели тепло- и электроизоляционных свойств, низкая плотность, красивый внешний вид, формуемость в изделия высокопроизводительными методами. Однако их применение в качестве конструкционных материалов без армирующей составляющей ограничено относительно низкой прочностью, малой жёсткостью и склонностью к ползучести.

Введение арматуры в термопласты является одним из наиболее эффективных путей улучшения их свойств. В том случае, когда термопласты должны быть использованы как конструкционные материалы, наиболее целесообразно в качестве упрочняющего наполнителя вводить волокна органического происхождения, так же могут быть использованы, стеклянные, асбестовые, углеродные и металлические волокна.

Свойства армированных термопластов изучены очень мало, публикации носят разрозненный и нередко противоречивый характер. Большинство работ посвящено описанию частных исследований, и только стеклонаполненные полиамиды и поликарбонаты выпускаются в промышленном масштабе.



Термопластичные материалы





2.2.2.1 Полиолефины

Полиолефинами называется группа полимерных материалов, получаемых путем полимеризации и сополимеризации непредельных соединений ряда олефинов – этилена, пропилена, бутена, гексена и др.

Полиолефины – наиболее крупнотоннажные полимеры, производство которых достигает десятков тонн (35% мирового объема производства полимеров). Важнейшими представителями этого класса полимеров являются полиэтилен и полипропилен.





Полиэтилен

Полиэтилен – это высокомолекулярный продукт полимеризации этилена $(-CH_2-CH_2-)_n$. Обладает ценным комплексом свойств:

- высокая прочность;
- стойкость к действию агрессивных сред и радиации;
- исключительные диэлектрические свойства;
- работоспособность в широком диапазоне температур (от 0 до +80 °С).

В зависимости от метода получения в настоящее время выпускается несколько типов полиэтилена:

- ✓ полиэтилен низкой плотности (ПЭНП),
- ✓ полиэтилен высокой плотности (ПЭВП),
- ✓ сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)



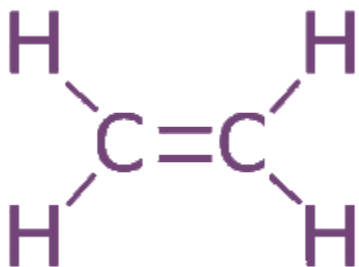


Полиэтилен низкой плотности

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) получают полимеризацией этилена при высоком давлении (100-3500 МПа), температуре 200-300 °С в присутствии инициаторов (кислород, перекиси).

Молекулярная масса ПЭНП 20 000-500 000 (главным образом 20 000-40 000).

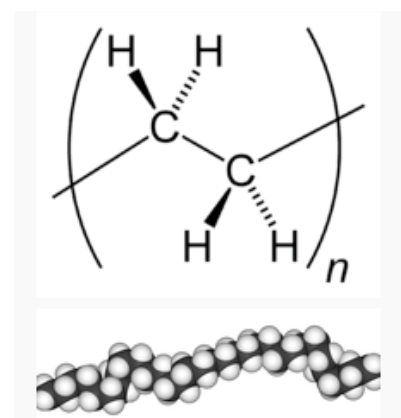
Этилен (по ИЮПАК: этен) — органическое химическое соединение, описываемое формулой C_2H_4 . Является простейшим алкеном (олефином), изологом этана. При нормальных условиях — бесцветный горючий газ со слабым запахом. Частично растворим в воде (25,6 мл в 100 мл воды при 0 °С), этаноле (359 мл в тех же условиях). Хорошо растворяется в диэтиловом эфире и углеводородах.



Этилен

Характеристик этилена

Общие	
Хим. формула	C_2H_4
Физические свойства	
Молярная масса	28,05 г/моль
Плотность	0,001178 г/см ³
Термические свойства	
Т. плав.	-169,2 °С
Т. кип.	-103,7 °С



Полиэтилен



Полиэтилен низкой плотности

Молекулярная масса ПЭНП 20 000-500 000 (главным образом 20 000-40 000).

Полиэтилен низкой плотности – легкий, прочный, гибкий материал с низкой газо- и водопроницаемостью, хороший диэлектрик. Обладает высокой химической стойкостью к органическим растворителям и агрессивным средам при определенных температурах и концентрациях.





Полиэтилен низкой плотности (2)

ПЭНП Применяется для изготовления:

- пленок,
- ламинированных упаковочных материалов (с фольгой, с бумагой),
- для изоляции проводов и кабелей,
- для изготовления детских игрушек,
- изделий бытового назначения,
- медицинских изделий,
- для изготовления бутылок (для воды и соков, моющих средств и т. д.) и других видов упаковочных изделий (банки, коробки),
- для изготовления пенополиэтилена (герметизация швов в строительстве, защита хрупких изделий, амортизирующие материалы и т. д.).

Выпускается в виде гранул или порошков без добавок (базовые марки) и в виде композиций на их основе со стабилизаторами и другими добавками, окрашенный и неокрашенный.





Полиэтилен высокой плотности

Полиэтилен высокой плотности получают полимеризацией этилена при низком давлении (0,2-6 МПа), температуре 80-180 °С с использованием металлоорганических катализаторов. Молекулярная масса ПЭВП может меняться в пределах 30 000-3 000 000, однако основная масса полимера (стандартный ПЭВП) имеет молекулярную массу от 30 000 до 700 000.

По сравнению с ПЭНП характеризуется более высокой теплостойкостью, повышенными показателями физико-механических характеристик при растяжении и изгибе.





Полиэтилен высокой плотности

ПЭВП применяется для изготовления трубопроводов для транспортировки жидкостей и газов, коррозионно-устойчивой аппаратуры, всевозможных бутылок, бочек и других емкостей, в производстве автомобильных бензобаков, в качестве изоляционного материала в электротехнике и электронике, для изготовления тары и т.п.

ПЭВП выпускается в виде порошка (базовые марки), а композиции на их основе – в виде порошка или гранул, содержащих стабилизаторы, пигменты и разнообразные целевые добавки. Кроме того, выпускается ряд марок модифицированного ПЭВП (сополимеры с пропиленом и другими сомономерами).



Сверхвысокомолекулярный полиэтилен

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен – это также полиэтилен, получаемый на металлоорганических катализаторах, но его молекулярная масса может достигать 5 000 000-8 000 000 (а.е.м).

Высокая технологичность позволяет перерабатывать полиэтилен практически всеми известными методами переработки термопластов.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен по сравнению с обычным ПЭВП обладает:

- повышенными прочностными показателями,
- низким коэффициентом трения,
- высокой износостойкостью,
- стойкостью к растрескиванию,
- химической стойкостью в наиболее агрессивных средах.

Температурный интервал эксплуатации СВМПЭ от -260 до +120 °С.



Сверхвысокомолекулярный полиэтилен

В отличие от ПЭНП и ПЭВП из-за очень больших значений молекулярной массы ($> 1\ 000\ 000$) переработка СВМПЭ осуществляется методами спекания, прессования и плунжерной экструзии (штранг-прессование). В последние годы разработаны марки СВМПЭ, пригодные для переработки методами экструзии и литья под давлением.

СВМПЭ выпускается в виде порошка, при необходимости введения модифицирующих добавок (стабилизаторов, красителей, наполнителей) требуется особо тщательное и интенсивное перемешивание.

СВМПЭ применяется для изготовления высокопрочных технических изделий, стойких к удару, растрескиванию и истиранию (шестерен, втулок, муфт, роликов, валиков, звездочек и т. п.), изолирующих деталей аппаратуры, работающей в диапазоне высоких и сверхвысоких частот, для изготовления пористых изделий (фильтров, глушителей шума, прокладок), для изготовления высокопрочных волокон, для замены дорогостоящего и дефицитного фторопласта.



Сверхвысокомолекулярный полиэтилен

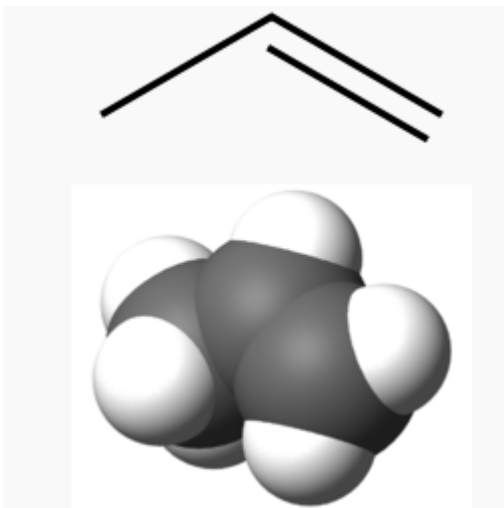




Полипропилен

Полипропилен – высокомолекулярный продукт полимеризации пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ при низком и среднем давлении (0,3-10 МПа) и температуре 80 °С на стереоспецифических катализаторах Циглера-Натта.

Пропилён (пропен) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ — непредельный (ненасыщенный) углеводород ряда этилена, горючий газ. Вещество с наркотическим действием более сильным, чем у этилена. Класс опасности — четвертый[1].



Характеристики пропилена

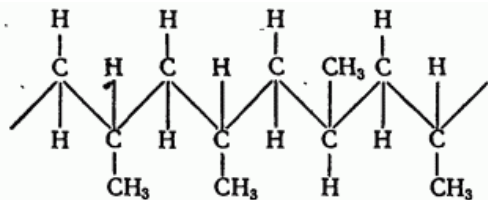
Общие	
Хим. формула	C_3H_6
Физические свойства	
Молярная масса	42.08 г/моль
Плотность	0.695@-47 °С
Термические свойства	
Т. плав.	- 185.2 °С
Т. кип.	- 47.6 °С



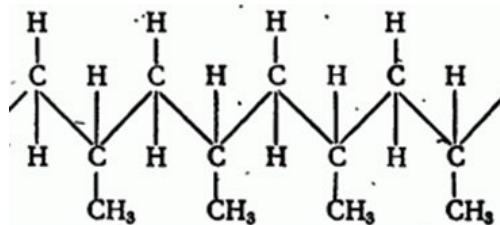
Полипропилен

Полипропилен – высокомолекулярный продукт полимеризации пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ при низком и среднем давлении (0,3-10 МПа) и температуре 80 °С на стереоспецифических катализаторах Циглера-Натта.

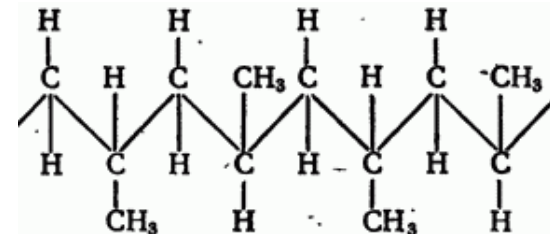
В зависимости от условий полимеризации структура полипропилена (ПП) может меняться. Выпускаемый в промышленности полимер является смесью различных структур с различным содержанием изотактической части, что сказывается на его свойствах.



Нерегулярная (атактическая) структура полипропилена:



Изотактическая структура полипропилена.



Синдиотактическая структура полипропилена.



Полипропилен

Наибольший интерес представляет полипропилен с молекулярной массой $80-200 \times 10^3$ и содержанием изотактической части 80-95%. Полипропилен более жесткий материал, чем полиэтилен, его температура плавления выше (100-170 °С). Температурный интервал эксплуатации полипропилена – 10-140 °С, все изделия из полипропилена могут подвергаться стерилизации.

ПП выпускается в виде порошка белого цвета или гранул, стабилизированным, окрашенным или неокрашенным. На основе базовых марок выпускается значительное число композиций (морозостойких, наполненных различными наполнителями, самозатухающих), а также окрашенные материалы с широкой цветовой гаммой.



Полипропилен

Основным направлением использования полипропилена являются производство двухосноориентированной пленки для упаковки пищевых продуктов и изготовления конденсаторов, производство волокон и нитей для технических и бытовых целей. Большой ассортимент изделий из полипропилена используется в автомобильной промышленности; кроме того, изделия из полипропилена широко используются для изготовления слабонагруженных изделий, а также для изготовления деталей бытовой электроаппаратуры.

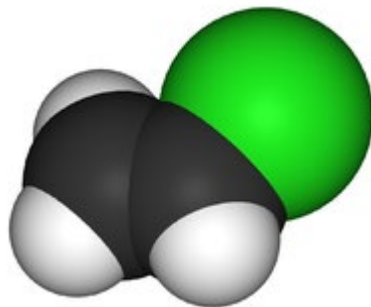
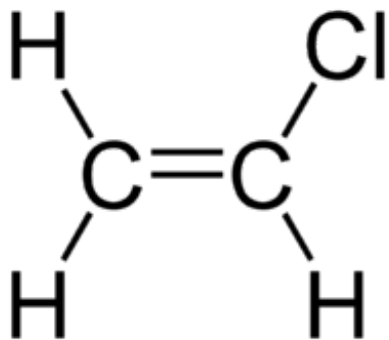




2.2.2.2 Поливинилхлорид (-CH₂-CHCl)_n

Поливинилхлорид (ПВХ) – термопластичный материал, получаемый полимеризацией винилхлорида – хлорзамещенного этилена. Является основным компонентом двух типов материалов – жесткого (винилпласт) и эластичного (пластикат).

Винилхлорид (хлористый винил, хлорвинил, хлорэтилен, хлорэтен, этиленхлорид) — органическое вещество; бесцветный газ со слабым сладковатым запахом, имеющий формулу C₂H₃Cl и представляющий собой простейшее хлорпроизводное этилена. Вещество является чрезвычайно огне- и взрывоопасным, выделяя при горении токсичные вещества. Винилхлорид — сильный яд, оказывающий на человека канцерогенное, мутагенное и тератогенное действие.



Характеристики Винилхлорида

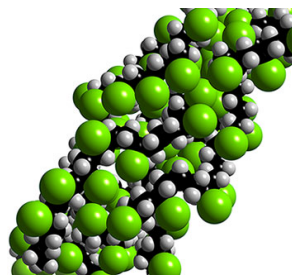
Общие	
Систематическое наименование	хлорэтилен
Традиционные названия	винилхлорид, хлористый винил
Хим. формула	CH ₂ =CHCl
Рац. формула	C ₂ H ₃ Cl
Физические свойства	
Состояние	бесцветный газ
Молярная масса	62,498 г/моль
Плотность	0,9106 (при 20 °C) ^[1] ; 0,9730 (при - 15 °C) ^[2]



2.2.2.2 Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$

Поливинилхлорид (ПВХ) – термопластичный материал, получаемый полимеризацией винилхлорида – хлорзамещенного этилена. Является основным компонентом двух типов материалов – жесткого (винилпласт) и эластичного (пластикат).

Выпускается в виде белого порошка, структура и размер частиц которого зависят от метода полимеризации (от 0,1-1,0 мкм у эмульсионного до 100-200 мкм у суспензионного). Один из наиболее крупнотоннажных полимеров, по объему производства занимает второе место (после полиэтилена).





2.2.2.2 Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$

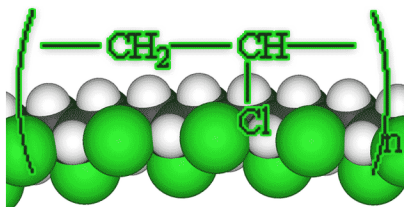
Свойства, технология получения и переработки жестких и эластичных материалов существенно отличаются.

«Достоинства»

Жесткий ПВХ обладает достаточно высокой механической прочностью, высокими водо- и химостойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками.

«Недостатки»

К числу недостатков относятся низкая ударная прочность и невысокая температура эксплуатации (не выше 70-80 °С).





Поливинилхлорид

Поливинилхлорид применяется для:

- изготовления листов,
- труб,
- профильных изделий,
- пленки.

Рецептура приготовления включает:

- полимер,
- стабилизаторы,
- смазки,
- красители (пигменты),
- наполнители.

Поливинилхлорид перерабатывается в широкий ассортимент изделий методами экструзии, вальцевания и каландрования, или прессованием (в виде сухих смесей) и литьем под давлением (в виде предварительно приготовленных гранул).





Поливинилхлорид

Эластичный ПВХ (пластикат), содержащий значительные количества различных пластификаторов (до 50%), характеризуется большим разрывным удлинением, возможностью эксплуатации при низких температурах (до -50°C).

Поливинилхлорид используется в производстве шлангов, кабелей, пленок, искусственной кожи.



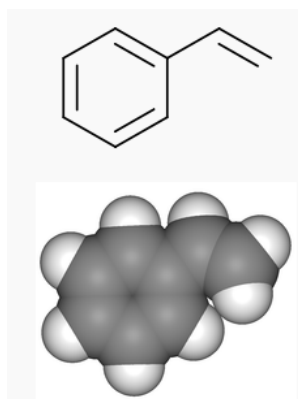


Полистирольные пластики - $[(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))]_n-$

К этой группе термопластов общего назначения относятся **полимеры стирола**, а также его сополимеры с другими мономерами (акрилонитрил, метилметакрилат, α -метилстирол, бутадиен и др.), получаемые различными методами.

Стиро́л C_8H_8 (фенилэтилен, винилбензол, этенилбензол) — бесцветная жидкость со специфическим запахом. Стирол практически нерастворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях, хороший растворитель полимеров.

Стирол



Характеристики Стирола

Общие	
Хим. формула	C_8H_8
Физические свойства	
Молярная масса	104.15 г/моль
Плотность	0.909 г/см ³
Термические свойства	
Т. плав.	30 °С
Т. кип.	145 °С



Полистирольные пластики - $[(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n]$

По объему производства полимеры и сополимеры стирола уступают только полиолефинам и поливинилхлориду.

Полистирол общего назначения получают непрерывной блочной полимеризацией в аппаратах колонного типа, а также суспензионным или эмульсионным способом.





Полистирольные пластики - $[(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))]_n-$

Полистирольные пластики выпускается в виде порошка или гранул, хорошо окрашивается.

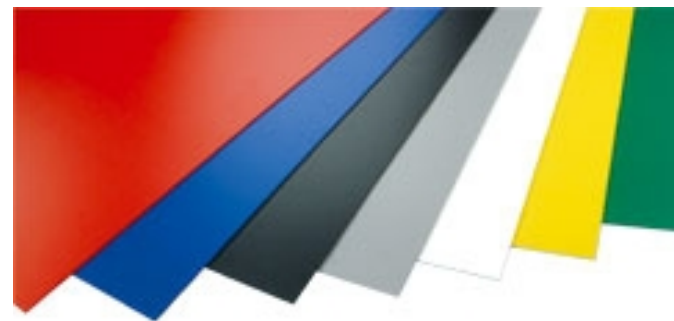
Полистирол отличается высокими диэлектрическими свойствами, оптической прозрачностью, низкой теплостойкостью (до 70 °С) и низкой ударной вязкостью, хорошо перерабатывается в изделия методами литья под давлением и экструзии.

Полистирольные пластики предназначен для изготовления широкого ассортимента изделий электронной, электротехнической и радиотехнической промышленности, товаров народного потребления, а также листов, профилей, пленок и нитей.

На основе полистирола разработан ряд марок ударопрочных материалов, содержащих каучук (УПС, УПМ, УПК – продукты сополимеризации стирола с каучуком, и АБС-продукты сополимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии каучука), и сополимеров различного строения (САН, САМ, МС, МСН и др.).



Полистирольные пластики



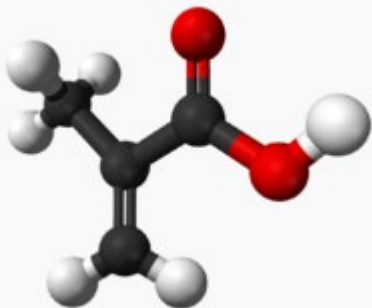


2.2.2.4 Полиметилметакрилат $[(\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{COCH}_3))_n]$

Полиметилметакрилат – термопластичный материал, получаемый полимеризацией метилметакрилата или его сополимеризацией с другими мономерами акрилового ряда.

Метилметакрилат (ММА) — сложный метиловый эфир метакриловой кислоты; бесцветная, маслянистая жидкость с ароматическим запахом, легко испаряется и воспламеняется.

Метакриловая кислота (2-метил-2-пропеновая кислота; 2-метилпропеновая кислота) — химическое органическое соединение, непредельная одноосновная карбоновая кислота.



Общие	
Систематическое наименование	2-метил-2-пропеновая кислота
Хим. формула	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$
Физические свойства	
Молярная масса	86,06 г/моль
Плотность	1,015 г/см ³

Характеристики метилкрилата

Общие	
Систематическое наименование	Метилметакрилат
Хим. формула	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
Физические свойства	
Молярная масса	100,12 г/моль
Плотность	0,94 г/см ³
Динамическая вязкость	0,0006 Па·с

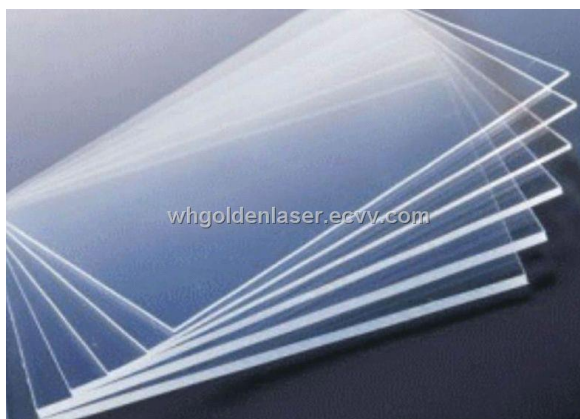
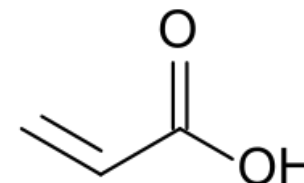


2.2.2.4 Полиметилметакрилат $[(\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{COCH}_3))_n]$

Акриловая кислота (пропеновая кислота, этенкарбоновая кислота)
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — простейший представитель одноосновных непредельных карбоновых кислот.

Полиметилметакрилат производится в виде:

- листовых (органическое стекло),
- гранулированных и порошкообразных материалов,
- выпускаются прозрачные бесцветные, прозрачные цветные и замутненные органические стекла.





2.2.2.4 Полиметилметакрилат $[(\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{COCH}_3))_n]$

Достоинства полиметилметакрилата:

- исключительно высокой прозрачностью (коэффициент светопропускания до 90–95%),
- высокой температурой размягчения (90–140 °С для различных марок),
- хорошими механическими свойствами, которые могут существенно возрастать при вытяжке.

Недостатки полиметилметакрилата:

- склонность к поверхностному растрескиванию (сначала помутнение, затем появление трещин «серебра» – растрескивания поверхности),
- чувствительность механических характеристик к концентраторам напряжений.



2.2.2.4 Полиметилметакрилат $[(\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{COCH}_3))_n]$

Марочный ассортимент **полиметилметакрилата** включает около 15 марок органического стекла, предназначенного для:

- остекления самолетов,
- окон и световых проемов (фонарей) бытовых и промышленных зданий.

Гранулированные и порошкообразные материалы перерабатываются в изделия методами:

- литья под давлением,
- экструзии,
- прессования.

Гранулированный полимер также выпускается:

- прозрачным,
- замутненным (с различной величиной интегрального светопропускания),
- окрашенным в различные цвета.

Имеются марки, предназначенные для изготовления часовых стекол и остекления приборов.



2.2.2.4 Полиметилметакрилат $[(\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{COCH}_3))_n]$

Марочный ассортимент **полиметилметакрилата** включает около 15 марок органического стекла, предназначенного для:

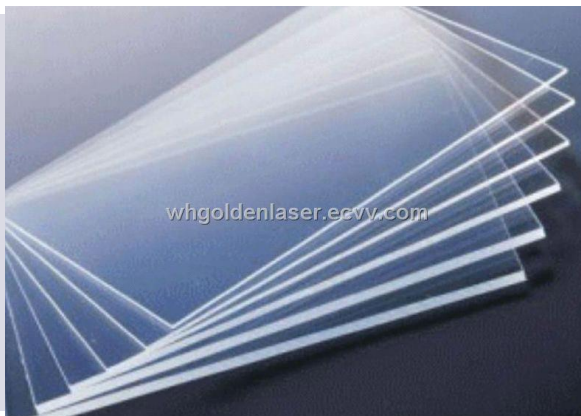
- остекления самолетов,
- окон и световых проемов (фонарей) бытовых и промышленных зданий.

Переработка листового и блочного (свыше 25 мм) органического стекла осуществляется:

- механическими методами (сверление, фрезерование),
- методами свободной вытяжки,
- вытяжки с помощью матриц и пуансонов (механопневмоформование).



Полиметилметакрилат





2.2.2.5 Полиамиды

Полиамиды представляют собой гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся амидные группы $-CO-NH-$. Они относятся к группе конструкционных термопластов, способных длительное время работать при воздействии значительных нагрузок.

Полиамиды — пластмассы на основе линейных синтетических высокомолекулярных соединений, содержащих в основной цепи амидные группы $-CONH-$. Полиамиды используются в машиностроении, автомобильной промышленности, текстильной промышленности, медицине и других областях.

Среди марок полиамидов, выпускаемых промышленностью, наиболее известны:

- Полиамид-6 ($[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$);
- Полиамид-12 ($[-NH-(CH_2)_{11}-CO-]_n$);
- Полиамид-66 ($[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$);
- Полиамид-610 ($[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-]_n$).

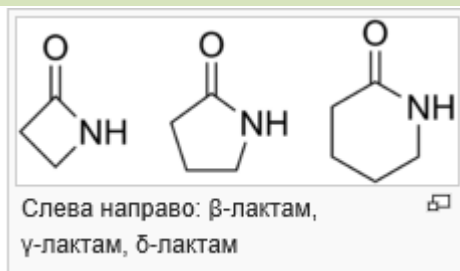


2.2.2.5 Полиамиды

Полиамиды получают двумя методами:

- полимеризацией циклических лактамов (капролактама, энантолактама, лауриллактама и др.);
- поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами (или их солями).

Лактам — циклический амид. Количество атомов в цикле может быть указано с помощью префиксов, например β -лактам (4-членный), γ -лактам (5-членный), δ -лактам (6-членный цикл). Также у многих лактамов есть исторически сложившиеся тривиальные названия, например γ -лактам — пирролидон, ϵ -лактам — капролактама.



Диамины — углеводороды, у которых два атома водорода замещены NH_2 -группами. Устойчивыми являются лишь соединения, обе аминогруппы которых связаны с различными углеродными атомами.



2.2.2.5 Полиамиды

Среди конструкционных термопластов полиамиды занимают первое место в мире по объему производства.

Полиамиды применяются в:

- электротехнике,
- машиностроении,
- приборостроении,
- производстве товаров широкого потребления.

В настоящее время синтезировано множество полиамидов различного строения, однако практическое значение имеют далеко не все из них.

Наиболее распространенными являются полиамид-6 (капрон, на основе капролактама), полиамид-66 (наилон на основе адипиновой кислоты и гексаметилендиамина), полиамид-610 (на основе гексаметилендиамина и себаценовой кислоты), полиамид-12 (на основе додекалактама).



Полиамиды





Полиамиды

Достоинства

Полиамиды характеризуются:

- высокими физико-механическими показателями (особенно при ударных нагрузках),
- прекрасной стойкостью к маслам, углеводородам (бензин, керосин),
- химической стойкостью (особенно в щелочных средах),
- низким коэффициентом трения,
- высокой износостойкостью,
- способностью работать в абразивных средах.

Недостатки

К недостаткам полиамидов следует отнести:

- нестабильность размеров в условиях эксплуатации, связанную с довольно значительным водопоглощением (в зависимости от химического строения от 1,0 до 4,2% во влажной атмосфере, от 1,5 до 11% в воде);
- неэластичность.



Полиамиды

По внешнему виду полиамиды – твердые, рогоподобные вещества от белого до светло-кремового цвета.

Температуры плавления полиамидов 6; 66; 12 соответственно равны 210-215, 264, 175-180 °С.

Свойства полиамидов, могут быть значительно улучшены введением в них различных наполнителей, таких как:

- стекловолокно,
- асбест,
- синтетические и углеродные волокна,
- графит, тальк, дисульфид молибдена, кварц, нитрид бора.

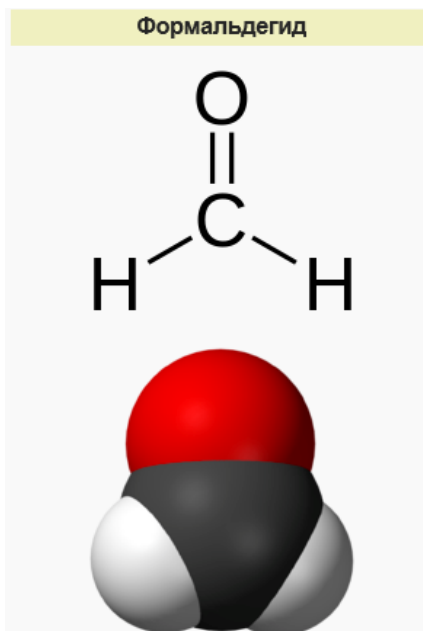
Механическая прочность полиамидов при введении стекловолокна возрастает в 2-3 раза.



2.2.2.6 Полиформальдегид (CH₂O)_n

Полиформальдегид (полиоксиметилэн, полиацеталь, англ. Polyoxymethylene (**POM**)) (—H₂C—O—)_n — продукт полимеризации формальдегида с молекулярной массой: 40—120 тыс.

Формальдегид (от лат. formīca «муравей») — бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде, спиртах и полярных растворителях. Ирритант, токсичен.



Характеристики формальдегида

Общие	
Традиционные названия	муравьиный альдегид, метаналь
Хим. формула	CH ₂ O
Рац. формула	HCHO
Физические свойства	
Состояние	газ с острым запахом
Молярная масса	30,03 г/моль
Термические свойства	
Т. плав.	-118 °С
Т. кип.	-19 °С
Энтальпия образования	-115,9 кДж/моль



2.2.2.6 Полиформальдегид $(\text{CH}_2\text{O})_n$

Термопластичный линейный полимер (полиметиленоксид), в главной цепи которого чередуются атомы углерода и кислорода.

Полиформальдегид характеризуется:

- достаточно высокой теплостойкостью (температура эксплуатации до $140\text{ }^\circ\text{C}$),
- высокой прочностью и жесткостью,
- химостойкостью,
- стойкостью к углеводородам и маслам,
- низким водопоглощением и высокой размерной стабильностью,
- низким коэффициентом трения.

При нагреве выше $220\text{ }^\circ\text{C}$ идет процесс деструкции с выделением формальдегида – газа с резким запахом.



2.2.2.6 Полиформальдегид $(\text{CH}_2\text{O})_n$

Полиформальдегид выпускается в виде ряда марок сополимеров СФД и СТД, предлагаемых для переработки:

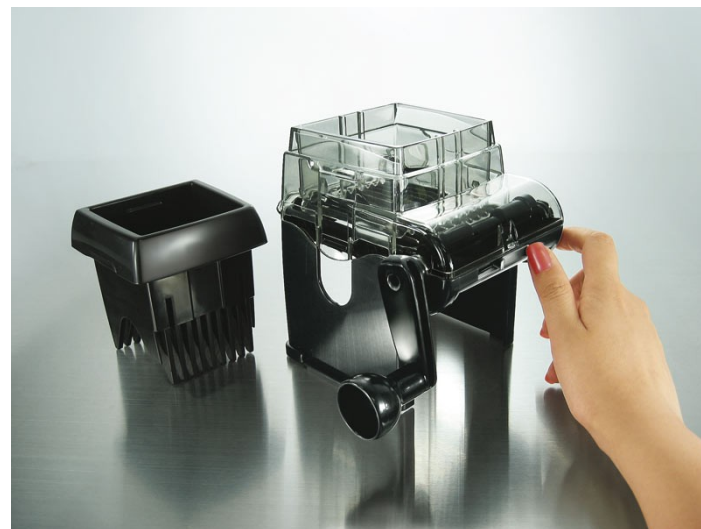
- методами литья под давлением,
- экструзии.

Применение. Полиформальдегид относится к группе конструкционных материалов, предназначенных для изготовления самых разнообразных деталей технического назначения.





Полиформальдегид





2.2.2.7 Полиуретаны

Полиуретаны – гетероцепные полимеры, макромолекула которых содержит незамещённую и/или замещённую уретановую группу $—N(R)—C(O)O—$, где $R = H$, алкилы, арил или ацил.

Уретаны (карбаматы) — соединения общей формулы $R'R''NCOOR$, где R' и R'' — H , Alk , Ar ; R — Alk , Ar . Уретаны являются эфирами неустойчивой карбаминовой кислоты H_2NCOOH и её N -замещённых производных, в первоначальном значении уретанами именовались этилкарбаматы, однако в настоящее время термины уретаны и карбаматы синонимичны.

В макромолекулах полиуретанов также могут содержаться простые и сложноэфирные функциональные группы, мочевинная, амидная группы и некоторые другие функциональные группы, определяющие комплекс свойств этих полимеров.



2.2.2.7 Полиуретаны

Полиуретаны относятся к синтетическим эластомерам и нашли широкое применение в промышленности благодаря широкому диапазону прочностных характеристик.

Используются в качестве заменителей резины при производстве изделий, работающих в агрессивных средах, в условиях больших знакопеременных нагрузок и температур.

Диапазон рабочих температур полиуретанов – от -60°C до $+80^{\circ}\text{C}$.



Полиуретаны

Достоинства:

- высокая износостойкость;
- высокая морозостойкость;
- хорошая длительная прочность в условиях знакопеременных нагрузок;
- хорошая ударопрочность;
- возможность свариваемости, легкоштампуемости, механической обработки.

Недостатки:

- горюч, при горении выделяет токсичные вещества;
- токсичен при производстве;
- сильно впитывает влагу и обладает плохой влагуостойчивостью;
- плохая устойчивость от солнечного света, требует покрытия.



Физико-механические показатели различных типов полиуретана

Показатель полиуретана	НИЦ ПУ-5	СКУ-ПФЛ-100	ТСКУ-ФЗ-4	СКУ-ПФЛ-74	Ур-70 В	ПТГФ-1000	СУРЭЛ-20Ф	СКУ-ПФЛ-100М	Диафор-ТДИ	ЛУР-СТ	ТТ 129/194
Твердость по Шору усл.ед.	88÷93	95÷ 98	40÷90	88÷92	70÷80	95÷98	93÷97	95÷100	86÷88	75÷85	80÷100
Предел прочности при растяжении, кгс/см.кв	320÷450	350÷400	250÷350	400÷450	230÷390	350÷420	390÷500	450÷500	380÷460	400÷470	380÷520
Относительное удлинение при разрыве, %	450÷ 580	310÷350	400÷550	400÷ 470	670÷800	310÷370	330÷390	350÷370	500÷600	600÷7000	320÷850
Сопротивление раздиру, кгс/см	75÷ 100	90÷ 110	20-30	70-80	30-45	90-110	90-110	85-95	55-65	20-30	90-110
Условное напряжение при 100 % удлинении, кгс/см ²	75-95	130- 160	25-30	60-80	20-35	130-160	140-160	-	45-55	50-80	140-160
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Не более10	Не более10	Не более10	Не более 8	Не более 15	Не более 10	Не более 8	Не более 10	Не более 10	Не более 10	Не более 10
Температурный диапазон, °С	50	70	80	70	80	80	80	80	80	50	50



Полиуретаны





Прочие термопластичные материалы

Помимо рассмотренных в современной автомобильной промышленности нашли применение множество других современных термопластичных материалов, которые используются как в сочетании с армирующей составляющей, так и без неё – это

- ✓ полисульфоны,
- ✓ фторполимеры,
- ✓ полифениленсульфиды,
- ✓ полиэфиркетоны,
- ✓ полифениленоксиды и др.



2.3 Металлические матрицы





2.3.1 Волокнистые композиты с металлической матрицей

Волокнистые композиты с металлической матрицей имеют два основных преимущества по сравнению с более распространенными композитами с полимерной матрицей:

- 1) они могут использоваться при значительно более высоких температурах;
- 2) они более эффективны в относительно малогабаритных сильно нагруженных элементах конструкций.

Типичными композитами с металлической матрицей являются:

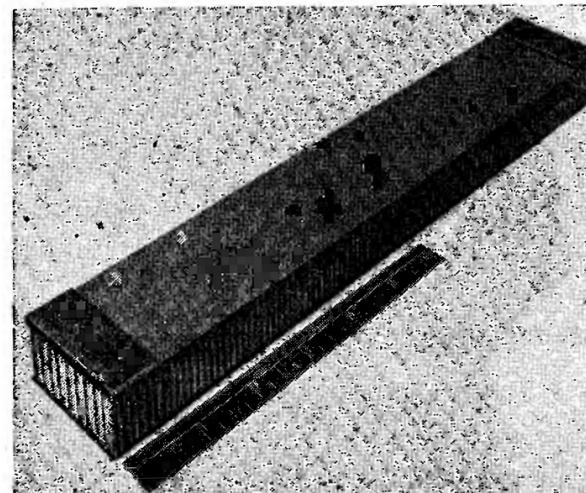
- бороалюминий (волокно бора — матрица на основе алюминиевых сплавов);
- углеалюминий (композиты с углеволокном);
- композиты с волокном карбида кремния (SiC) в титановой или титан-алюминивой матрице;
- композиты с волокном карбида кремния матрице на основе никеля.



Примеры КММ



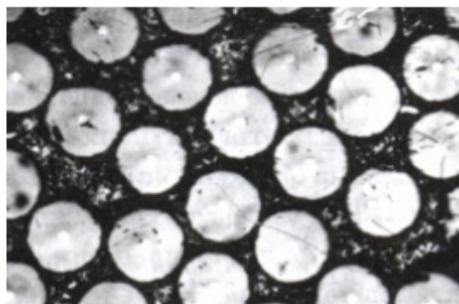
Привод поворотного сопла, привод поршневого штока в двигателях F119 истребителя F22
Состав: титановый сплав Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti-6242) и моноволокно SiC диаметром 129 мкм.
Производственный процесс состоит из сплетения тонкой проволоки титанового сплава с волокном карбида кремния и органическим связующим и дальнейшей горячей изостатической консолидации.



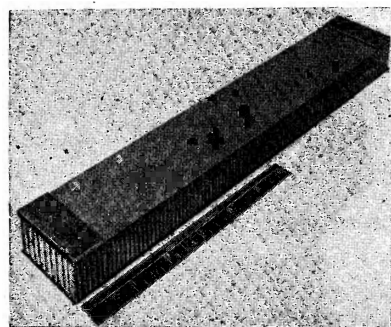
Трехслойная балка с несущими слоями из бороалюминия



2.3.1.1 Бороалюминий и другие КММ на основе алюминиевой матрицы



Промышленное применение нашел материал ВКА-1, содержащий 50% непрерывных высокопрочных волокон бора в матрице алюминия.



Трехслойная балка с несущими слоями из бороалюминия

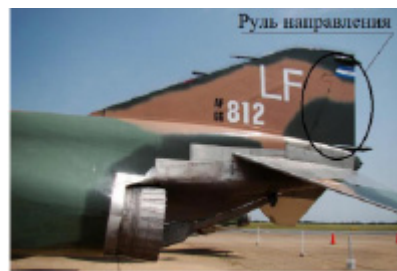


Таблица 13.2 - Свойства компонентов КМ на основе алюминиевой матрицы

Тип волокна	γ , г/см ³	σ_b , МПа	E , ГПа	σ_b/γ , км	E/γ , 10 ³ км	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	T_{max} , °С
Матрица из Al-сплава	2,63–2,8	250–573	69–73	20	2,5	11–13	150
C	2,1–2,3	850/70	360/35	90	20	1,0–3,6	500
B	2,6	1800/330	250/140	70	10	6,0	540
SiC	2,85–2,9	1600/350	230/140	56	7	6,1	300
B · SiC	2,7–2,8	1400/320	220/180	50	–	–	–
Al ₂ O ₃	3,4	1200	260/140	34	7	–	–

Примечание: В числителе – продольные, в знаменателе – поперечные значения прочностных характеристик.

По модулю упругости и теплостойкости бороалюминевые композиты превосходят все высокопрочные алюминиевые сплавы. Бор мало разупрочняется с повышением температуры, поэтому композиты сохраняют высокую прочность до 400 – 500°С. Высокая демпфирующая способность материала обеспечивает вибропрочность изготовленных из него конструкций.



2.3.1.2 КММ с матрицей на основе магния

Для создания металлических КМ с еще более малой плотностью применяется магний. Композиционные материалы на основе магния на 30 % легче, чем сплавы алюминия.

Магний – один из легких металлов, для которого не возникает проблем взаимодействия с углеродными, борными волокнами и волокнами из карбида кремния.

Перспективная система углеродные волокна-магний обладает самыми высокими удельными характеристиками: $E_{уд} = 23,5 \cdot 10^3$ км, $s_{уд} = 115$ км.

Таблица 13.3 -Свойства металлических КМ на основе магниевой матрицы

Свойства	Магниевые сплавы	Армирующие волокна		
		С	В	Al ₂ O ₃
γ , г/см ³	1,74–1,83	1,9–1,95	2,15	2,5–2,9
$\sigma_{в}$, МПа	200–280	825	550	530
E , ГПа	43–45	352	150	210
$\sigma_{уд}$, км	15,5	115*	25	20
$E_{уд}$, 10 ³ км	2,5	23*	7	8
α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	14–15	–	–	–
T_{max} , °С	–	300–320	–	–

* Проектируемые значения свойств.





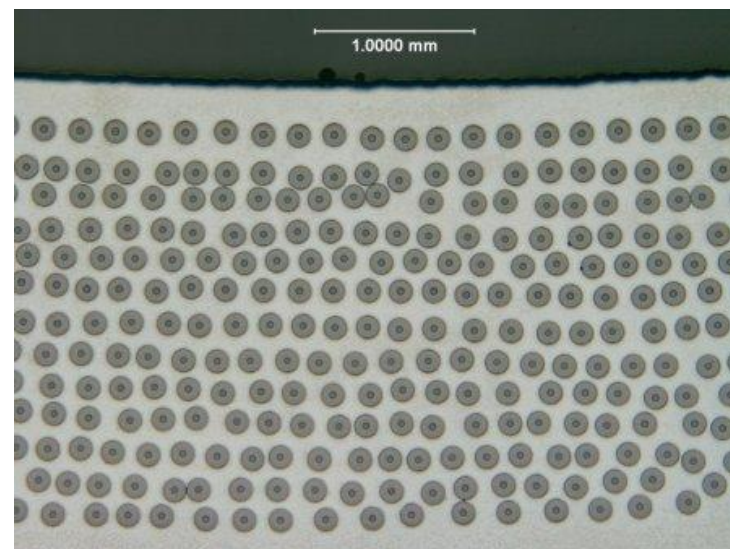
2.3.1.3 КММ с матрицей на основе титана

Металлы с высокой пластичностью и прочностью хорошо совмещаются с высокопрочными и жесткими волокнами с низкой плотностью и пластичностью, образуя КМ с повышенной жесткостью и малой массой. Примером такой комбинации может быть титан, армированный волокнами бора или карбида кремния. Однако такие системы имеют пониженную усталостную прочность из-за остаточных напряжений и химического взаимодействия между волокнами и матрицей при высоких температурах изготовления.

Таблица 13.4 - Свойства металлических КМ на основе титановой матрицы

Свойства	Титановые сплавы	Армирующие волокна		
		В	SiC	В · SiC
γ , г/см ³	4,5	3,3–3,5	3,8–4,0	3,7–3,9
σ_b , МПа	500–1200	1500/550	1720/650	1400/550
E , ГПа	113	230	250/200	290/200
$\sigma_{уд}$, км	27	43	46	37
$E_{уд}$, 10 ³ км	2,6	6,5	7,5	7,5
α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	9	–	–	4,5–5,7
T_{max} , °С	490	650	700	–

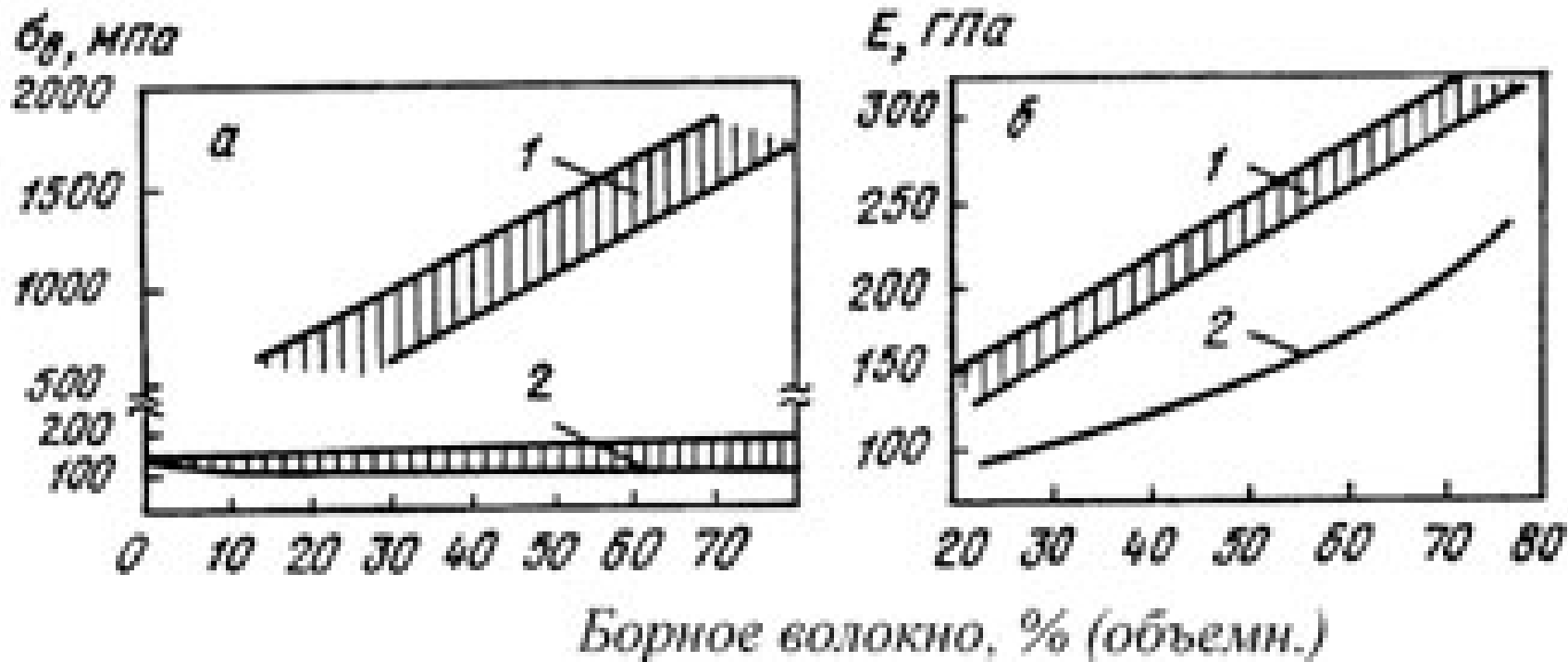
Примечание: В числителе – продольные значения прочностных характеристик, в знаменателе – поперечные.



METAL MATRIX COMPOSITES (MMC)
METALLOGRAPHY LABORATORY



2.3.1.4 Типичные свойства волокнистых КММ



Зависимость временного сопротивления (а) и модуля упругости (б) бороалюминиевого композитного материала вдоль (1) и поперек (2) оси армирования от объемного содержания борного волокна



2.3.2 Дисперсно-упрочненные композиты с металлической матрицей

В отличие от волокнистых композитов, в дисперсно-упрочненных материалах матрица является основной несущей нагрузку, а дисперсные частицы тормозят движения дислокаций, повышая предел текучести и прочность материала.

Высокая прочность достигается при размере частиц 10-500 нм при среднем расстоянии между ними 100—500 нм и равномерном их распределении в матрице. Дисперсно-упрочненные композиты могут быть получены на основе большинства применяемых в технике металлов и сплавов.



Структура
металлического
сплава
упрочненного
дисперсными
частицами



Применение дисперсно-упрочненных композитов



Изготовление электродов для контактной сварки и наконечников из новых дисперсно-упрочненных композиционных материалов



Металлокерамические композиты при производстве легкосплавных компонентов

Пример характеристик металлокерамического композита CeramTec AO-403

- Металлический сплав – 60% об. – AlSi9MgMn
- Керамический материал – 40% об. – Al₂O₃
- Плотность – 3,21 г/см³
- Предел прочности на изгиб – от 550 до 620 МПа
- Предел прочности на разрыв – от 380 до 460 МПа
- Разрывное удлинение – прибл. 0,5%

Примеры применения по металлокерамическим композитам:

- гильзы цилиндров в двигателях (трибологические характеристики),
- стенки углублений для плунжеров (трибологические характеристики),
- опорные диски тормозных колодок (вес),
- подшипники (тепловое расширение),
- тормозные диски (трибологические характеристики),
- спортивные товары и теплопоглотители в электронике.



2.3.3 Общие сведения о КММ

Формирование. Металлическая матрица может формироваться с помощью различных видов литья, обработки металлов давлением, порошковой металлургии, напыления, осаждения и т.д.

Все способы совмещения волокон и матрицы можно разделить на:

- твердофазные,*
- жидкофазные,*
- осаждения.*

Арматура металлической матрицы. Композиционные материалы с металлической матрицей могут быть упрочнены вторыми фазами: трехмерными упрочнителями (микрочастицы), двумерными упрочнителями (пластины) и одномерными упрочнителями (волокна) – каждый из этих классов упрочнителей имеет свои преимущества и особенности. Композиционные материалы, упрочненные пластинами, называют слоистыми.

В качестве матриц в композитах в последнее время стали применяться медь, свинец, цинк, никель, хром.



Проблема химической совместимости в КММ

У композиционных материалов с металлической матрицей температура изготовления обычно более высокая и матрица имеет модуль упругости на один или два порядка выше, чем у органических матриц из смол, поэтому проблемы химической и механической совместимости в этих материалах гораздо более серьезны.

Проблема химической совместимости в композиционных материалах с металлической матрицей решается двумя путями:

- 1) использованием низкотемпературной (в твердом состоянии) техники изготовления;
- 2) выбором термодинамически стабильных составляющих фаз, находящихся в равновесии друг с другом. (Соответствующая термомеханическая совместимость достигается путем использования пластичной матрицы, которая деформируется и принимает на себя все различные деформации, возникающие при термической обработке или путем выбора матрицы и армирующего компонента, имеющих близкие температурные коэффициенты линейного расширения.)



Достоинства КММ:

- высокая прочность;
- высокие модули упругости;
- высокая вязкость и ударная вязкость;
- малая чувствительность к изменениям температуры или тепловым ударам;
- высокая поверхностная стойкость и малая чувствительность к поверхностным дефектам;
- высокая электро- и теплопроводность;
- хорошая воспроизводимость свойств;
- хорошая технологичность соединений и окончательной механической обработки.



Недостатки КММ:

- требуют разработки усложнённой технологии с целью реализации преимуществ, которые они могут дать в инженерных конструкциях;
- при разработке следует тщательно рассмотреть проблемы химической и механической совместимости двух фаз;
- вследствие высоких прочности и модуля упругости матрицы механическое взаимодействие между матрицей и упрочняющим компонентом происходит в большей степени, чем в случае композиционных материалов с матрицей из смолы.



Применение КММ

Основные применение КММ в настоящее время — аэрокосмические конструкции, в будущем они могут заменить металлические сплавы во многих наземных приложениях, в том числе в автомобильной технике.

Авиастроение: горизонтальные и вертикальные стабилизаторы, рули, элементы хвостового оперения лонжероны, лопасти винтов, обшивку крыльев и др.

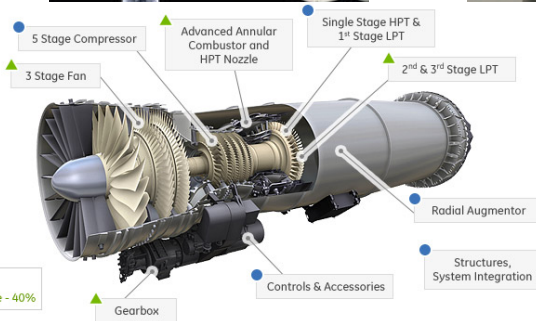
Автомобилестроение: накладки поршней и гильзы цилиндров двигателей, тормозные диски и колесные диски т.д.



2.4 Керамические матрицы

Керамика – неметаллический поликристаллический материал (обычно получаемый спеканием порошков) – оксиды, карбиды, нитриды и пр.

Применение керамики позволяет снизить расход дорогих и дефицитных металлов: титана и тантала в конденсаторах, вольфрама и кобальта в режущих инструментах, кобальта, хрома и никеля в тепловых двигателях.





Виды керамики в промышленности

В современной промышленности применение нашли следующие виды керамик:

- алюмосиликатная,
- кремнеземистая ($>80\% \text{SiO}_2$),
- кварцевая (чистый SiO_2),
- динасовая (добавкиоксида кальция, оксидов железа),
- корундовая ($>90\% \text{Al}_2\text{O}_3$),
- кордиеритовая ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$),
- цирконовая (ZrSiO_4),
- сподуменовая ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O}$) и др.



Характеристики основных видов керамики

Таблица 14.1 - Характеристика основных видов керамики

Функциональный тип керамики	Используемые свойства	Применение	Используемые соединения
Электрокерамика	Электропроводность, электроизоляционные, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства	Интегральные схемы, конденсаторы, вибраторы, зажигатели, нагреватели, термисторы, транзисторы, фильтры, солнечные батареи, твердые электролиты	BeO , MgO , Y_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , B_4C , TiC , CdS , титанаты, Si_3N_4
Магнетокерамика	Магнитные свойства	Головки магнитной записи, магнитные носители, магниты	Магнитомягкие и магнитотвердые ферриты
Оптокерамика	Прозрачность, поляризация, флуоресценция	Лампы высокого давления, ИК-прозрачные окна, лазерные материалы, световоды, элементы оптической памяти, экраны дисплеев, модуляторы	Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ThO_2 , ZnS , CdS



Характеристики основных видов керамики (продолжение)

Хемокерамика	Абсорбционная и адсорбционная способность, каталитическая активность, коррозионная стойкость	Сорбенты, катализаторы и их носители, электроды (например, топливных элементов), датчики влажности газов, элементы химических реакторов	ZnO , Fe_2O_3 , SnO , SiO_2 , MgO , BaS , CaS , TiB_2 , ZrB_2 , Al_2O_3 , SiC , титаниды
Биокерамика	Биологическая совместимость, стойкость к биокоррозии	Протезы зубов, суставов	Системы оксидов
Термокерамика	Жаропрочность, жаростойкость, огнеупорность, теплопроводность, коэффициент термического расширения (КТР), теплоемкость	Огнеупоры, тепловые трубы, футеровка высокотемпературных реакторов, электроды для металлургии, теплообменники, теплозащита	SiC , TiC , B_4C , TiB_2 , ZrB_2 , Si_3N_4 , BeS , CaS , BeO , MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , композиты
Механокерамика	Твердость, прочность, модуль упругости, вязкость разрушения, износостойкость, триботехнические свойства, КТР, термостойкость	Керамика для тепловых двигателей, уплотнительная, антифрикционная и фрикционная керамики, режущий инструмент, пресс-инструмент, направляющие и другие износостойкие детали	Si_3N_4 , ZrO_2 , SiC , TiB_2 , ZnB_2 , TiC , TiN , WC , B_4C , Al_2O_3 , BN , композиты



Керамические композиты

Керамические композиты представляют собой материалы, в которых матрица состоит из керамики, а арматура – из металлических и неметаллических наполнителей.

Армирование керамики производится металлическими, углеродными и керамическими волокнами.

Керамические материалы получают на основе высокоогнеупорных *оксидов тория, алюминия, бериллия, циркония, магния, ванадия*. Сопоставление свойств керамики и металлов привело к попыткам создания КМ, в которых керамическая матрица сочетается с металлическими включениями в виде порошка (керметы). Это материалы, которые содержат более 50% тугоплавкой металлической фазы. Созданы керметы на основе карбида титана и оксида алюминия, слюды и никеля, оксида системы алюминий-вольфрам-хром и многие другие.



Достоинства и недостатки

Достоинства:

- высокая температура плавления;
- высокая прочность при сжатии и растяжении;
- стойкость к вибрации и термоудару;
- стойкостью к окислению;

Недостатки:

- хрупкость, которая снижает область их применения;
- малая возможная область применения из-за специфических физико-механических свойств.



Механические характеристики некоторых керамических композитов

Таблица 14.4 - Свойства основных марок режущей керамики

Фирма-изготовитель	Марка	Состав основной фазы	Твердость		Прочность при изгибе, МПа	Плотность, г/см ³	Средний размер зерен, мкм
			HRA	HV			
ВНИИТС (Россия)	BO-13	Al ₂ O ₃	92	–	450–500	3,96	1–3
	ВОК-60	Al ₂ O ₃ + TiC	94	–	600–650	4,25	1–3
«Feldniuhle» (Германия)	SN60	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	–	2200	600	3,97	2
	SN20	Al ₂ O ₃ + TiC	–	2100	600	4,28	2
	SN100	Si ₃ N ₄ + Y ₂ O ₃	–	1700	800	3,30	–
«Hertel» (Германия)	AC5	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	–	1700	500	4,00	1,8
	MC2	Al ₂ O ₃ + TiC	–	2000	–	4,25	–
	HC1	Si ₃ N ₄	–	1500	800	3,30	–
«Sandvik Ceramant» (Швеция)	CC620	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	–	1650	–	–	2–3
«Krupp-Widia» (Германия)	CC650	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ + TiO ₂	–	1800	400–500	4,27	–
	CC680	Si ₃ N ₄	91,2	1500	–	–	–
«NGK» (США) Россия	Widalox	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ + TiO ₂	–	1730	650	4,12	–
	CX2	Al ₂ O ₃ + TiN	–	–	750	4,15	–
	Эльбор	–	–	–	700	3,45	–



Механические характеристики ударопрочной керамики

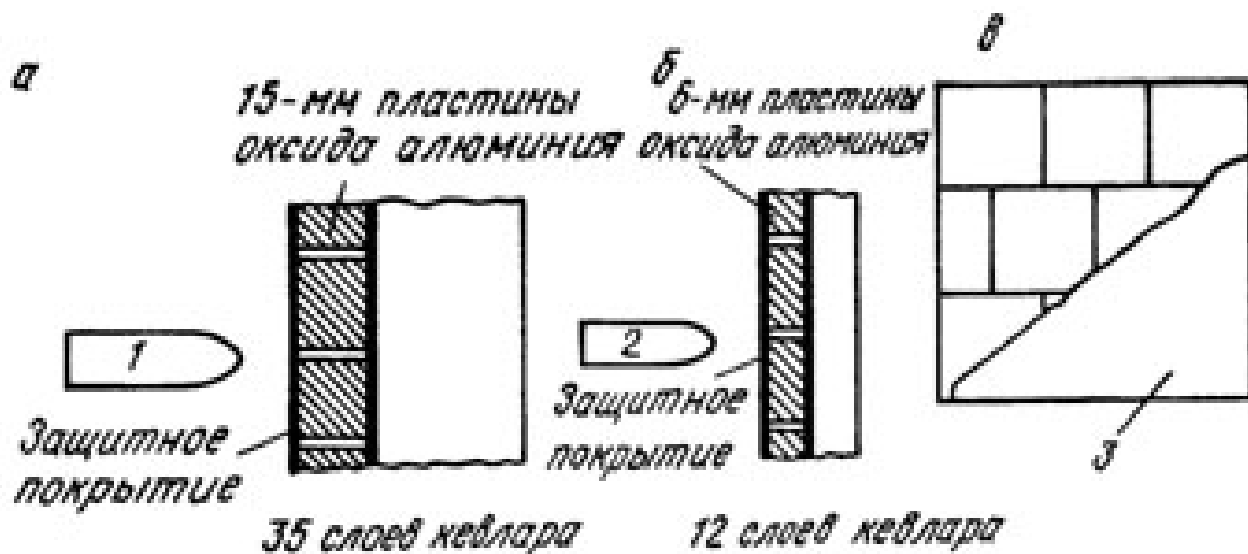
Таблица 14.5 - Свойства ударопрочной керамики

Материал	Плотность γ , г/см ³	Твердость по Кнупу H_K , ГПа	σ_s , МПа	E , ГПа	$T_{ал}$, К	Критерий бронестойкости M , (ГПа · м) ³ × К/кг
Горячепрессованный карбид бора B_4C	2,5	30	300	450	3300	$5,3 \cdot 10^3$
Горячепрессованный диборид титана TiB_2	4,5	33	350	570	3400	$5,0 \cdot 10^3$
Карбид кремния SiC	3,1	21	200	410	3300	$1,8 \cdot 10^3$
Спеченный оксид алюминия Al_2O_3	3,9	18	370	390	2320	$1,5 \cdot 10^3$
Бронева сталь	7,8	3,5	3000	210	1950	$0,5 \cdot 10^3$

Наиболее высокие защитные свойства имеют материалы на основе карбида бора. Их массовое применение сдерживается высокой стоимостью метода прессования. Поэтому плитки из карбида бора используют при необходимости существенного снижения массы броневой защиты, например для защиты кресел и автоматических систем управления вертолетов, экипажа и десанта. Керамику из диборида титана, имеющую наибольшую твердость и модуль упругости, применяют для защиты от тяжелых бронебойных и бронепрожигающих танковых снарядов.



Керамические бронепанели для автомобильной техники



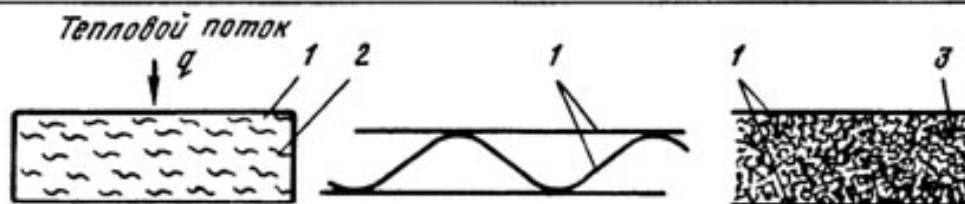
Конструкция керамической бронепанели: а, б – составляющие элементы бронепанели для защиты от бронебойных пуль разного калибра; в – фрагмент бронепанели, собранный из элементов а и б; 1 – бронебойная пуля калибра 12,7 мм; 2 – пуля калибра 7,62 мм; 3 – защитное покрытие частично снято



Исследовательский центр НАСА США (NASA Ames Research Centre) разработал составы теплозащитных волокнистых керамических плит, предназначенных для космических кораблей многоразового использования. Свойства плит ряда составов приведены в таблице 14.6. Средний диаметр волокон 3 – 11 мкм.

Таблица 14.6 - Составы и свойства теплозащитных плит из волокнистой керамики для космических кораблей многоразового использования

Марка материала	Состав, % (мас.)		Al ₂ O ₃	$\alpha, 10^{-7} \text{ К}^{-1}$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{ кПа}$	Плотность $\gamma, \text{ г/см}^3$	Температура поверхности теплозащиты, К	Абляция за 60 с, м	Средняя скорость уноса, м/с
	SiO ₂	Боросиликатное стекло							
FRCI	78	22	–	7,2	1800	0,18–0,22	1670–1733	0,012–0,014	$3,9 \cdot 10^{-3}$
АЕТВ12-20	68	12	20	10,1	2800	0,17–0,18	1670–1790	0,02–0,03	$2,3 \cdot 10^{-3}$
НТР16-22	78	–	22	9,9	–	0,22–0,27	1730	0,025	–



Система керамической теплозащиты лобовых поверхностей летательных аппаратов для температур от 1250 до 1700°С: 1 – керамика на основе SiC или Si₃N₄; 2 – теплоизоляция; 3 – спеченная керамика



Металлокерамические композиты



Металлокерамических композитов при производстве легкосплавных компонентов

Пример характеристик металлокерамического композита CeramTec AO-403

- Металлический сплав – 60%
об. – AlSi9MgMn
- Керамический материал – 40%
об. – Al₂O₃
- Плотность – 3,21 г/см³
- Предел прочности на изгиб –
от 550 до 620 МПа
- Предел прочности на разрыв –
от 380 до 460 МПа
- Разрывное удлинение – прил. 0,5%

При изменении структуры технической керамики и керамики специального назначения преследуются следующие цели:

- увеличение механической прочности;
- снижение влияния трения и износа (улучшение трибологических характеристик);
- снижение влияния теплового расширения;
- повышение термической стабильности.

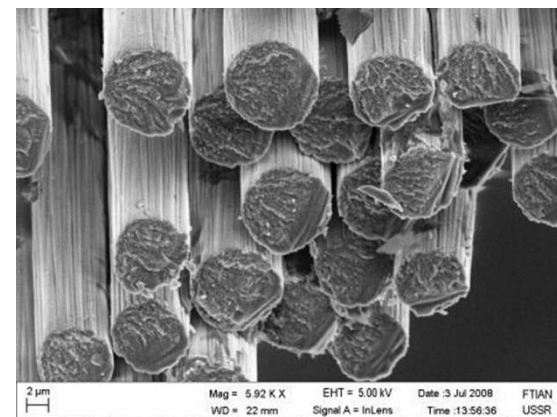
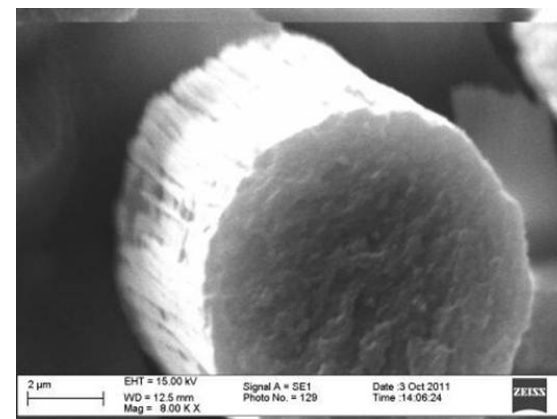
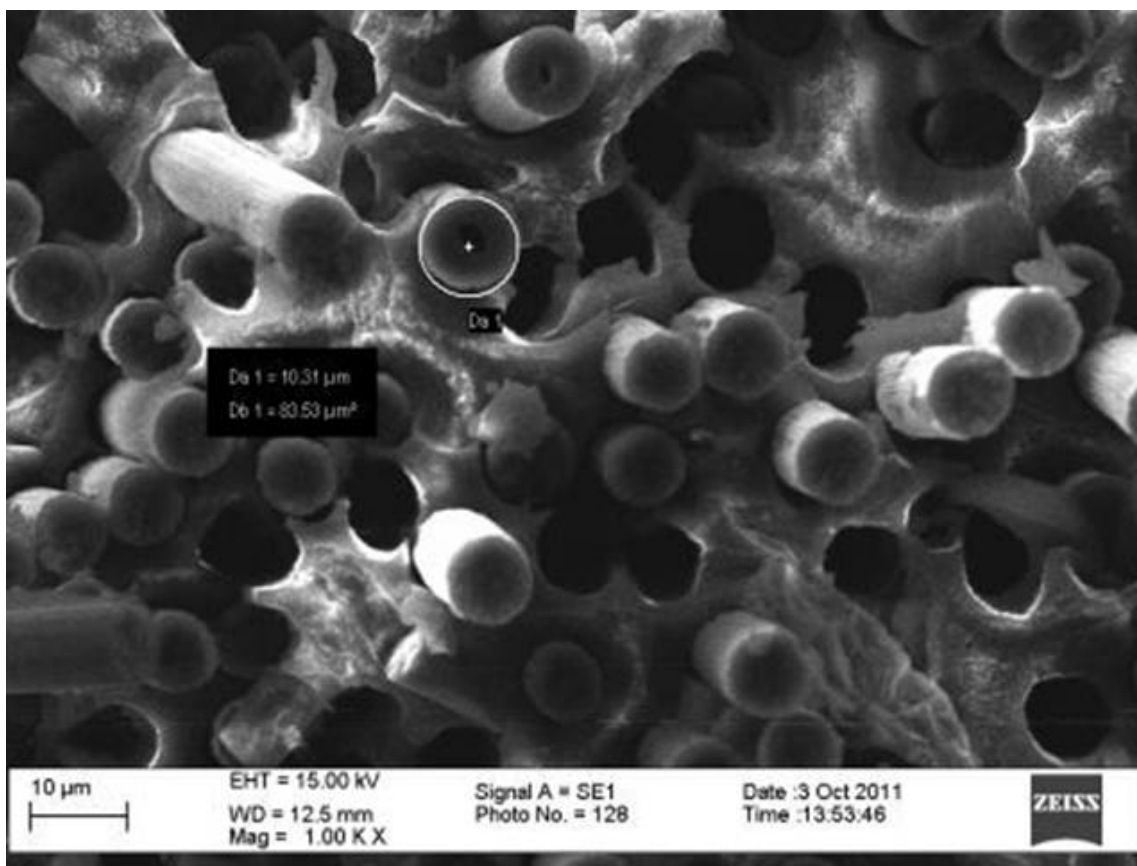
Примеры применения металлокерамических композитов:

- гильзы цилиндров в двигателях (трибологические характеристики),
- стенки углублений для плунжеров (трибологические характеристики),
- опорные диски тормозных колодок (вес),
- подшипники (тепловое расширение),
- тормозные диски (трибологические характеристики),
- спортивные товары и теплопоглотители в электронике.



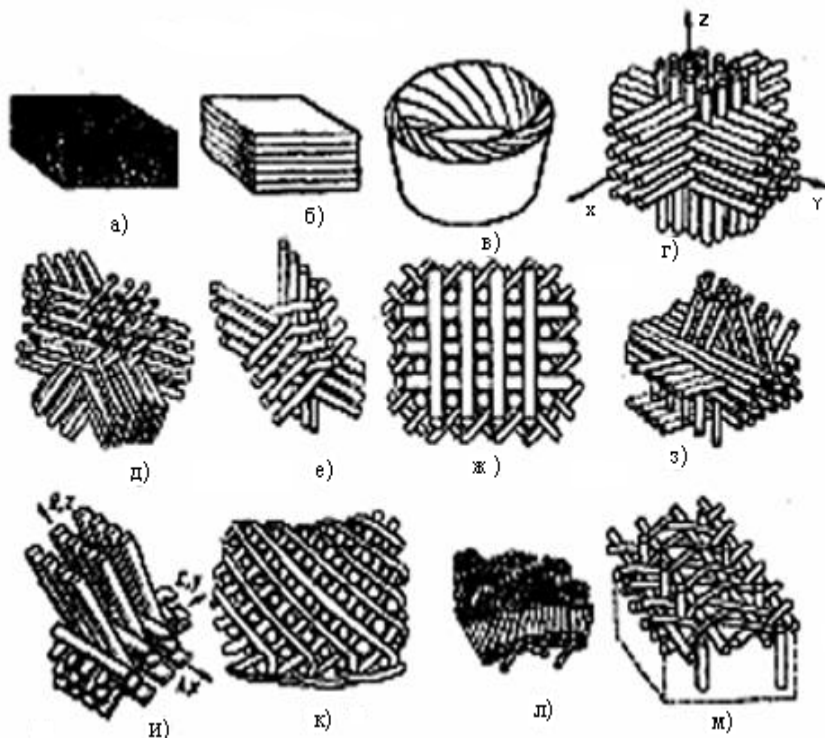
2.5 Углеродные матрицы

Углерод-углеродные материалы – композиционные углеграфитовые материалы на основе углеродной матрицы и углеродных волокон.





Общие сведения о материалах УУ



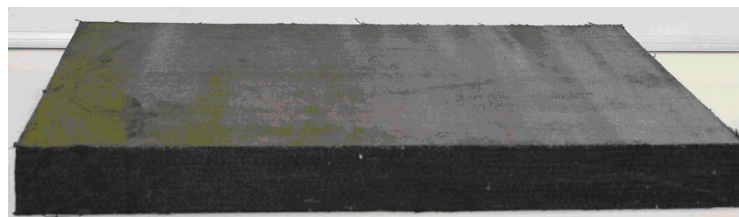
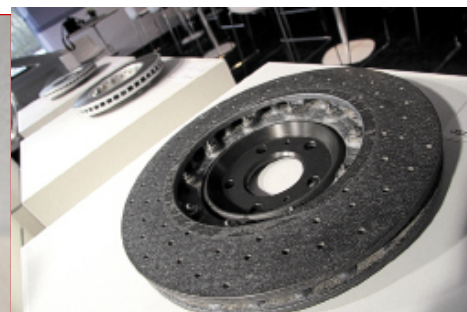
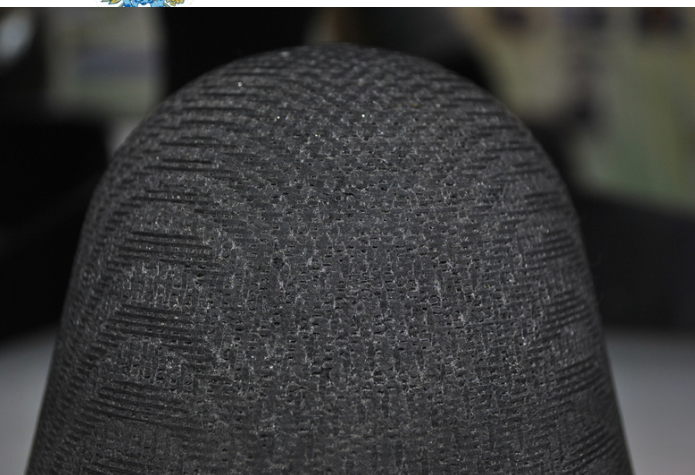
Расположение волокон в УУКМ

Композиционные материалы системы углерод-углерод впервые были созданы в начале 60-х годов прошлого столетия одновременно с появлением высокопрочных углеродных волокон.

Углерод-углеродные материалы по сравнению с графитом характеризуются низкой плотностью (вследствие пористости материала), высокими удельной прочностью и жесткостью, сохраняющимися неограниченно долго в инертных средах при температурах до 3000 С (при более высоких температурах свойства зависят от скорости сублимации углерода с поверхности материала), а также пластичным характером разрушений.



Образцы изделий из материала «углерод-углерод»





Сравнительные механические характеристики материалов УУ

Сравнительные механические свойства материалов [10-4]

Материал	Плотность 10^{-3} кг/м ³	Прочность при рас- тяжении, МПа	Модуль упругости, ГПа	Удельная разрывная прочность, МПа·м ³ /кг	Удельный модуль упругости, МПа·м ³ /кг
Стеклоуглерод	1,4	124	32	0,09	22,8
Поликристаллический графит высшего качества	1,9	42	12	0,02	6,42
Углеродные волокна: высокопрочные	1,74	2900	215	1,66	123,6
высокомодульные	1,95	2200	290	1,12	200,0
КМУУ					
UD	1,45	1350	175	0,93	120,0
3D	1,85	250	90	0,14	48,5
Углепластик на эпоксидной смоле, UD	1,56	1400	130	0,9	83,0
Сталь	7,8	1100	210	0,14	27,0
Алюминиевые сплавы	2,8 3,5	420 350	77 400	0,15 0,10	23,3 114,3



Основные достоинства и недостатки материалов уу

Достоинства:

- высокая теплостойкость;
- стойкость к тепловому удару и облучению;
- химическая инертность;
- высокие механические характеристики при повышенных температурах;
- малая плотность, что позволяет применять их в теплонагруженных защитных и конструкционных элементах.

Недостатки:

- хрупкость углеродной матрицы;
- сложность процесса получения;
- высокая стоимость.



Метод получения КМУУ

Углеродную матрицу получают в результате специальной обработки (*карбонизации*) систем, образованных из углеродных волокон и фенольных смол или пеков. Наиболее распространены два метода.

1) Метод получения углеродной матрицы на основе пиролиза.

Отвержденную смолу подвергают пиролизу (термическое разложение органических соединений без доступа воздуха) в инертной среде или в вакууме. Если конечная температура пиролиза не превышает 800..1500 °С, то получают карбонизированный материал. При нагреве карбонизированного материала до 2500..3000 °С происходит графитизация.

Преимущества метода:

- многократная пропитка улучшает механические свойства матрицы;

и недостатки:

- большая продолжительность процесса изготовления;

- усадка и увеличение пористости, что вызывает необходимость последующего уплотнения матрицы.

2) Метод прямого химического осаждения углерода из газовой фазы на заготовки из сухого углеродного волокна. При этом используется метан или другой газообразный углеводород в комбинации с водородом или аргоном. Процесс осуществляется при температуре 1000..1500 °С.

Преимущества метода:

- матрицы, полученные этим методом, имеют большую плотность;

- более высокое содержание углерода;

- лучшие характеристики сцепления волокна с матрицей;

недостатки:

- большая стоимость, чем матрицы, изготовленные из органических смол и пеков.



2.6 Добавочные наполнители

Введение неорганических наполнителей в связующие обусловлено в основном регулированием их свойств (повышение вязкости, электропроводности и др.), снижением стоимости изделия.

Как правило, добавочные наполнитель выполняет ряд функций одновременно:

- регулирует определенные технологические свойства;
- снижает внутренние напряжения, возникающие в процессе отверждения;
- снижение объемной усадки;
- понижает горючесть;
- повышает водостойкость и стойкость к действию агрессивных сред;
- оказывают ингибирующее действие при отверждении;
- снижают максимальную температуру саморазогрева связующего при отверждении.



Виды добавочных наполнителей

Наиболее дешевыми инертными наполнителями, например в производстве полиэфирных пресс-материалов, являются:

- песок,
- гипс,
- каолин (белая глина),
- полевошпат (породообразующих минералов из класса силикатов),
- мел,
- тальк,
- глины,
- карбонаты (соли и эфиры угольной кислоты).



Качество наполнителей определяется размерами частиц, содержанием влаги, химическим составом, а также (в особых случаях) специальными требованиями.



Добавочные наполнители в производстве стеклопластиков

В производстве стеклопластиков применяют также:

- *аэросил и белую сажу* – тиксотропные добавки т.е. для уменьшения вязкости,
- *коллоидно-графитовый препарат С-1* – повышение химической стойкости,
- *сажу канальную газовую ДГ-100* – повышение вязкости связующего и электропроводности, окрашивание связующего в черный цвет,
- *алюминиевую пудру* – окрашивание в серебристый цвет,
- *мел молотый обогащенный ММО* – повышение вязкости, снижение усадки,
- *поливинилхлорид эмульсионный Е-62* – повышение вязкости, снижение горючести.





Выводы

В этой лекции мы рассмотрели следующие вопросы:

- 1) рассмотрели основные типы полимерных матриц (в том числе основные реактопласты и термопласты);
- 2) рассмотрели основные типы и особенности металлических матриц;
- 3) рассмотрели основные виды керамических матриц и их особенности;
- 4) рассмотрели углеродные матрицы, их особенности и способы получения;
- 5) рассмотрели основные виды добавочных наполнителей матриц.



Контактная информация

E-mail: kartashov@bmstu.ru

мобильный телефон: +7(926)275-0886.

Спасибо за внимание!