

Савчук П.П., Кашицький В.П., Мельничук М.Д., Садова О.Л.

# КОМПОЗИТНІ ТА ПОРОШКОВІ МАТЕРІАЛИ

За редакцією д-ра техн. наук, професора  
Савчука П.П.

Луцьк 2017

УДК 620.2(075)  
ББК 30.3я73  
К 63

Авторський колектив:

*П. П. Савчук*, доктор технічних наук, професор (Луцький національний технічний університет);  
*В. П. Кашицький*, кандидат технічних наук, доцент (Луцький національний технічний університет);  
*М. Д. Мельничук*, кандидат технічних наук, доцент (Луцький національний технічний університет);  
*О. Л. Садова*, кандидат технічних наук, асистент (Луцький національний технічний університет).

Рецензенти:

*З. А. Дурягіна* – доктор технічних наук, професор, зав. кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету «Львівська політехніка»,  
*К. О. Дядюра* – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів Сумського державного університету;  
*Л. Д. Гулай* – доктор хімічних наук, професор завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки

*Рекомендовано до видання вченою радою  
Луцького національного технічного університету  
(протокол № 4 від 29 листопада 2016 року)*

К63 Композитні та порошкові матеріали: навчальний посібник / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, М.Д. Мельничук, О.Л. Садова; за заг. ред. П.П. Савчука. – Луцьк: Видавець: ФОП Теліцин О.В., 2017. – 368 с.  
ISBN 978-617-7070-88-6

Посібник є базовим джерелом знань про композитні та порошкові матеріали.

Призначений для студентів освітніх ступенів «бакалавр» та «магістр» технічних спеціальностей університетів. Також посібник може бути корисний викладачам-матеріалознавцям, інженерам, науковцям та спеціалістам, що працюють в галузі створення та покращення властивостей композитних матеріалів.

**УДК 620.2(075)**  
**ББК 30.3я73**

ISBN 978-617-7070-88-6

© Савчук П.П., Кашицький В.П.,  
Мельничук М.Д., Садова О.Д., 2017

© Луцький національний технічний університет, 2017



Tempus



## **КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ**

## **COMPOSITE MATERIALS**

**Навчальний посібник розроблено в рамках реалізації заходів проекту  
за програмою Темпус:**

«Модернізація навчальних планів дворівневої програми підготовки(бакалаври/магістри) з інженерного матеріалознавства на основі компетентного підходу та найкращого досвіду з впровадження положень Болонського процесу».

**Textbook was developed within the framework of project activities**

**Tempus:**

“Modernization of two cycles (MA, BA) of competence-based curricula in Material Engineering according to the best experience of Bologna Process" **543994-TEMPUS-1-2013-1-BE-TEMPUS-JPCR (MMATTENG)**

Інформація про проект на сайті: [www.mmateng.eu](http://www.mmateng.eu)

Проект фінансується за підтримки Європейської Комісії. Зміст даної публікації є предметом відповідальності авторів і не відображає точку зору Європейської комісії.

This project has been funded support from the European Commission. This publication reflects the views only of the authors, and the Commission cannot be held responsible for any use which may be made of the information contained therein.

**Луцьк 2017**

## Abstract

The manual is intended to help students to study the advanced class composite and powder materials, which are indispensable for modern development of science, technology and industry in general. Multivariate mechanical, thermal, chemical and operational properties of composites allows to obtain unique materials that can be used in various technical fields (electronics, tribology, air and rocketry, mechanical engineering and instrument making), in medicine, to protect equipment from high or cryogenic temperatures, to protect the environment. The ability to control the composition and technology of production of composites is a central element in the creation of materials with predicted properties, which expands the application field of these materials.

The first part is about composite materials, classification and manufacturing technology; the criterion of the compatibility of composite materials, properties and applications.

In the second part, considerable attention is devoted to the study of polymer composite, as the use of composite materials on polymer base plays a crucial role in solving the problems of saving energy, reducing material consumption, ensuring reliability, durability and safety of mechanical systems. In the section is given classification, structure, properties and applications of composite materials based on polymer matrices. The main types of binders and fillers, principles of management of properties of polymer composite and technologies of their production are described.

The third part contains the characteristic of composite materials with a metal base (aluminum, nickel, chromium, molybdenum and silver) and inorganic (ceramic composites; carbon-carbon composite materials) and their properties and applications.

The fourth part contains information about nanocomposite materials, properties and technologies for production of nanoparticles and nanostructures, types of nanostructures and their structure.

The fifth part introduces the reader to the present and future market of renewable materials that is extremely important to the environment, preservation of the environment and the planet as a whole. The characterization and classification of renewable and non-renewable raw materials are given. Examples of traditional materials from renewable sources, and new biomaterials are presented.

The sixth part is dedicated to materials produced by powder metallurgy. The properties, structure and technology of obtaining porous materials, electrical and magnetic, frictional and antifrictional materials are given.

The textbook is the basic source of knowledge about composite and powder materials and is designed for students of educational-qualifying levels "bachelor" and "master" of technical specialties of universities. Also, the manual may be useful for teachers of material science, engineers, researchers and professionals working in the field of creation and improvement of the properties of composite materials.

## Анотація

Навчальний посібник призначений допомогти студентам ознайомитись з прогресивним класом композитних та порошкових матеріалів, без яких неможливий сучасний розвиток науки, техніки та промисловості вцілому. Багатоваріантність механічних, теплофізичних, хімічних та експлуатаційних властивостей композитів дозволяє отримувати унікальні матеріали, які можуть бути використані в різноманітних областях техніки (електроніки, триботехніки, авіа- і ракетотехніки, машино- та приладобудуванні), в медицині, для захисту техніки від високих або криогенних температур, для захисту навколишнього середовища тощо. Можливість керування складом та технологією виготовлення композитів є центральною ланкою у створенні матеріалів з прогнозованими властивостями, що розширює область застосування даних матеріалів.

В першій частині подано відомості про композитні матеріали, класифікацію та технології виготовлення; критерії сумісності композитних матеріалів, властивості та області застосування.

У другій частині значна увага присвячена вивченню полімеркомпозитів, оскільки використання композитних матеріалів на полімерній основі відіграє вирішальну роль у розв'язанні проблем економії енергії, скорочення витрат матеріалів, забезпечення надійності, довговічності та безпеки механічних систем. У розділі приведено класифікацію, структуру, властивості та область застосування композитних матеріалів на основі полімерних матриць. Описано основні види в'язучих та наповнювачів, принципи керування властивостями полімеркомпозитів та технології їх отримання.

В третій частині подано характеристику композитних матеріалів на металевій основі (алюмінію, нікелю, хрому, молібдену та срібла) та неорганічній (керамічні композитні матеріали; вуглець-вуглецеві композитні матеріали), а також їх властивості та області застосування.

Четверта частина містить відомості про нанокompозитні матеріали, властивості і технології отримання наночастинок і наноструктур, типи наноструктур і їх будову.

П'ята частина знайомить читача із сьогоденням та майбутнім ринку відновлювальних матеріалів, що є надзвичайно важливим для екології, збереження навколишнього середовища та планети вцілому. Подано характеристику та класифікацію відновлюваних і невідновлювальних сировинних матеріалів. Наведено приклади традиційних матеріалів з відновлюваних джерел та новітні біоматеріали.

Шоста частина присвячена матеріалам, виготовленим методом порошкової металургії. Подано властивості, структуру та технології отримання пористих матеріалів, електротехнічних та магнітних, фрикційних та антифрикційних матеріалів.

Посібник є базовим джерелом знань про композитні та порошкові матеріали та призначений для студентів освітньо-кваліфікаційних рівнів «бакалавр» та «магістр» технічних спеціальностей університетів. Також посібник може бути корисний викладачам-матеріалознавцям, інженерам, науковцям та спеціалістам, що працюють в галузі створення та покращення властивостей композитних матеріалів.

# Частина 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

## 1.1. Поняття про композитні матеріали

**Композитними** називаються матеріали, які складаються з двох або більше фаз, що з'єднані між собою в'язучою речовиною, яка характеризується високою адгезійною міцністю. Композити зазвичай отримують поєднанням двох або більше компонентів, які нерозчинні або малорозчинні один в одному і мають різнофункціональні властивості.

Композитні матеріали (КМ) мають специфічну сукупність ознак:

- складаються з двох і більше компонентів, які відрізняються хімічним складом та мають чітко виражену межу розділу;
- мають властивості, що є відмінними від властивостей вихідних компонентів;
- неоднорідні в мікро- та однорідні в макрооб'ємі;
- властивості визначаються кожним з компонентів, якщо він знаходиться в матриці в достатній кількості.

Компонент, який неперервний у всьому об'ємі, називається **матрицею**, а неоднорідно розташовані тверді фази – **армуючими елементами** («армуючий» означає введений у матрицю з метою зміни властивостей матеріалу). Матриця надає необхідну форму виробу, впливає на створення властивостей композитного матеріалу, захищає наповнювач від механічних пошкоджень і інших дій середовища. Таким чином, у композитному матеріалі кожний компонент виконує свою специфічну функцію: матриця забезпечує пластичність, армуючий елемент – міцність матеріалу. Особливий клас композитних матеріалів – це природні матеріали. В якості матриць в композитних матеріалах можуть бути використані метали і їх сплави, полімери органічні і неорганічні, керамічні, вуглецеві і інші матеріали. Армуючі або зміцнюючі компоненти рівномірно розподілені в матриці. Вони, як правило, мають високу міцність, твердість і модуль пружності, тому за даними показниками значно перевершують матрицю.

Властивості композитних матеріалів залежать не тільки від фізико-хімічних властивостей компонентів, але і від міцності зв'язку між ними. Максимальна міцність досягається, якщо між матрицею і армуючими елементами відбувається утворення твердих розчинів або хімічних сполук.

Будь-який зразок класу композитних матеріалів представляє собою комбінацію в певних пропорціях основних (матриці, неорганічного наповнювача) і додаткових компонентів. Різні поєднання компонентів визначають фізичні, хімічні, біологічні та експлуатаційні властивості композитних матеріалів.

Виділяють наступні типи наповнювачів за розміром частинок:

- 1) макронаповнювач – 10...100 мкм;
- 2) мінінаповнювач – 1...10 мкм;
- 3) мікронаповнювач – 0,1...1 мкм;
- 4) нанопаповнювач – 0,01...0,1 мкм.

Більшість матеріалів містять в своєму складі різні наповнювачі, а в описі вказують середній розмір частинок, що дозволяє віднести матеріал до певного класу. Розмір частинок позначається на здатності до полірування і зносостійкості матеріалів: чим більший розмір частинок, тим гірше полірується поверхня матеріалу і менша його стійкість до зношування.

Композитні матеріали характеризуються наповненістю за вагою й об'ємом. Більшість композитів містять від 50 % до 80 % наповнювача за вагою і від 35 % до 70 % за об'ємом. Виділяють низько-, середньо- і високонаповнені матеріали. Ступінь наповнення

композитних матеріалів, в першу чергу, впливає на консистенцію і усадку, а також на оптичні властивості і міцність. Чим вищий ступінь наповнення матеріалу, тим менша його усадка, вища міцність, в той же час матеріал буде мати більшу щільність.

В композитних матеріалах з дисперсним наповнювачем найбільше поширення отримала металева матриця. Композити на металевій основі зміцнюються рівномірно розподіленими частинками різної дисперсності. Дані матеріали відрізняються ізотропією властивостей. В таких матеріалах матриця сприймає все навантаження, а дисперсні частинки наповнювача перешкоджають розвитку пластичної деформації. Ефективне зміцнення досягається за вмісту 5...10 % частинок наповнювача.

Армуючими наповнювачами є частинки тугоплавких оксидів, нітридів, боридів, карбідів.

Дисперсно-зміцнені композитні матеріали одержують методами порошкової металургії або вводять частинки армуючого порошку в рідкий розплав металу або сплаву.

Промислове застосування знайшли композитні матеріали на основі алюмінію, зміцнені частинками оксиду алюмінію ( $Al_2O_3$ ). Їх одержують пресуванням алюмінієвої пудри з подальшим спіканням (САП – **спечені алюмінієві порошки**). Переваги САП виявляються при температурах вище 300 °С, коли алюмінієві сплави знеміцнюються. Дисперсно-зміцнені сплави зберігають ефект зміцнення до температури 0,8  $T_{пл}$ .

В композитних матеріалах з одновимірними армуючими компонентами є елементи у формі ниткоподібних кристалів, волокон, дроту. Важливо, щоб міцні волокна були рівномірно розподілені в пластичній матриці. Для армування композитних матеріалів використовують безперервні або дискретні волокна діаметром 10-500 мкм.

Для армування легких металів застосовуються волокна бору, карбіду кремнію. Особливо цінними властивості мають вуглецеві волокна, їх застосовують для армування металевих, керамічних і полімерних композитних матеріалів.

Людство здавна використовувало природні композити, не здогадуючись про походження їх дивовижних властивостей. Класичним прикладом є саманна цегла (рис. 1.1), де поєднання глини і соломи утворює композит, який міцніший будь-якої глини або соломи самих по собі.



Рис. 1.1. Формування композитного будівельного матеріалу у формі цегли

Ще 1200 року нашої ери монголи створюють перший композитний лук (рис. 1.2) з деревини, кістки й тваринного клею. Дані луки були композитної конструкції, в якій комбінувалися сухожилля тварин, роги, бамбук, шовк, що з'єднувалися природною

сосною смолою. Сухожилля були розміщені в сторону розтягування лука; бамбук був використаний як серцевина, а пластинки з рогів сприймали стискання з боку носової частини. Вся конструкція була щільно обгорнута шовковою ниткою з використанням каніфолі. Древні дизайнери зброї звичайно інтуїтивно розуміли принципи композитного проектування. Останнім часом деякі з цих 700-річних музейних експонатів були випробувані та показали міцність близькою до 80 % від міцності сучасних композитних луків.



Рис. 1.2. Композитний лук

Передумовою появи композитних матеріалів сучасної епохи було створення синтетичних смол та волокон. У період між 1870 р. і 1890 р., відбулася революція в хімії, були розроблені синтетичні смоли, які можуть бути перетворені з рідини в тверду речовину шляхом полімеризації. Полімерні смоли перетворюються з рідкого стану в твердий шляхом зшивання молекул. Першими синтетичними смолами були бакеліт, целулоїд, меламін, полістирол, фенольні смоли та поліестер.

Появі сучасних композитних матеріалів також передувало винайдення штучних міцних та жорстких волокон. В 1932-1933 роках Расселом Гейм Слейтером було винайдено скловолокно.

Друга світова війна перевела індустрію композитів від досліджень до реального виробництва. Зусиллями військових були розроблені перші корпуси човнів. У той час вони не були застосовані у війні, ондак технологія швидко перейшла на комерційну основу після війни.

До 1947 року було повністю виготовлено та випробувано композитний кузов автомобіля. Цей автомобіль був досить успішним, що привело до розробки моделі Corvette 1953 р., який був виготовлений з використанням прес-форм зі скловолокна, що просочені смолою і сформовані в металевих матрицях. Протягом цього періоду були розроблені кілька перших методів формування. Зрештою, в майбутньому, два з цих методи перетворилися на домінуючі в автомобільній та інших галузях промисловості.

У 1961 році було вперше запатентовано вуглецеве волокно, але знадобилось кілька років, перш ніж композити з цього волокна з'явилися в продажу. Вуглецеві волокна надавали



конструкціям вражаючу жорсткість при малій вазі, тим самим відкриваючи ще більше можливостей в аерокосмічній та автомобільній галузі, для спортивних і споживчих товарів.

В 1960-х роках морський ринок став найбільшим споживачем композитних матеріалів. І дотепер композити домінують в малотоннажному суднобудуванні.

В 1964 р. в американській компанії DuPont групою вчених під керівництвом Стефані Кволек було отримано Кевлар. Це торгова назва арамиду у вигляді синтетичного волокна, що має високу міцність (у п'ять разів міцнішу від сталі). Технологія виробництва розроблена цією ж компанією в 1965 році, а з початку 1970-х років розпочато його комерційне застосування.

До середини 1990-х років в ряді галузей виробництва та у будівництві композити почали ефективно замінювати традиційні матеріали, такі як метал, бетон, дерево.

У середині 2000-х років розробники Boeing 787 Dreamliner офіційно допустили застосування композитів для високонавантажених конструкцій літака. У наш час композити тільки починають свій шлях у нанотехнологіях. Вуглецева нанотрубка – це структура діаметром менше 0,1 мкм. Завдяки малому розміру, геометрії і хімічній чистоті, вуглецева нанотрубка на порядки міцніша ніж макроволокна та метали, що використовуються у промисловості (рис. 1.3).

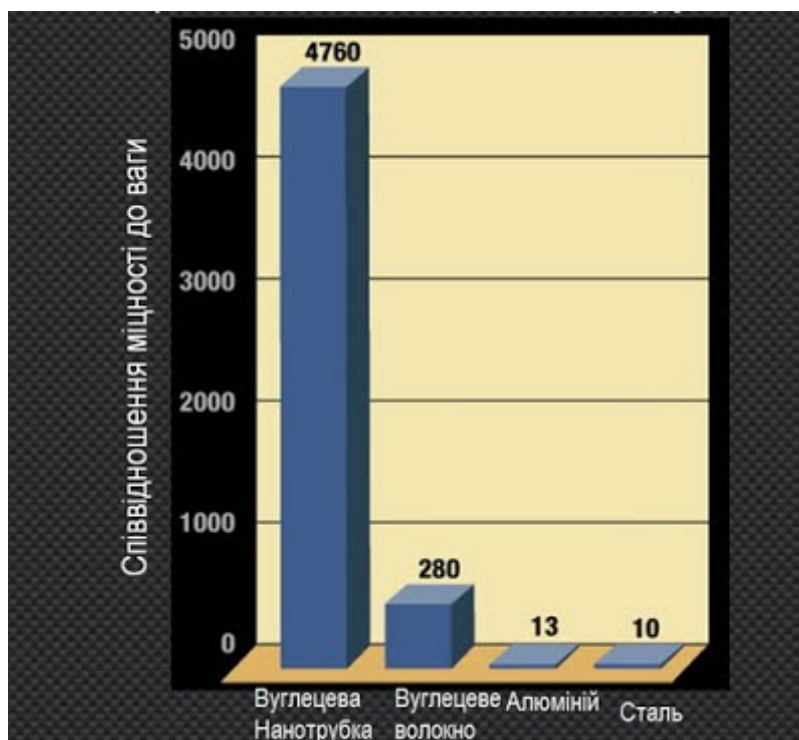


Рис. 1.3. Порівняльна оцінка властивостей класичних матеріалів та наноматеріалів

Великі надії покладаються на дослідження в галузі створення штучних волокон, подібних павутині, що мають феноменальні властивості.

Сучасні наукові дослідження стосуються розробки інтелектуальних композитів. Це нові матеріали, які здатні відновлюватися. Вони дають інформацію про свій стан, самі виправляють дрібні ушкодження й пам'ятають вихідну форму.

Сучасні дослідження в галузі композитів приваблюють гранти від урядів, виробників і університетів. Ці інвестиції спрямовані на створення нових волокон і смол, щоб ще більш розширити можливості композитів. Один з домінуючих напрямків сучасного матеріалознавства – використання екологічно чистих смол, які синтезовані на основі

рослинної сировини, що дозволить використовувати в промисловості відновлювані джерела, забезпечить повну вторинну переробку та утилізацію біологічно деградабельних матеріалів. Це насамперед необхідно для того, що відповідати сучасним вимогам щодо збереження довкілля.

Японські інженери вже створили прототип мобільного телефону, який після закінчення терміну вживання можна закопати у себе на подвір'ї. На цьому місці виросте соняшник, оскільки в телефон задалегідь заховали зернятко. Сам телефон в ґрунті перетвориться на добриво. Це і є той принцип сучасної інженерії, до якого слід прагнути. Звалища мають зникнути, усі відходи і використані непотрібні предмети повинні перероблятися.

## 1.2. Класифікація композитних матеріалів

Композитні матеріали переважно формуються на основі матриці та різнофункціональних наповнювачів, що дозволяє широко регулювати їх властивості. Властивості КМ найбільш суттєво залежать від природи вихідних компонентів, а також від характеру взаємодії між матрицею і наповнювачами.

КМ класифікують за наступними ознаками:

- 1) за матеріалом матриці та армуючих елементів;
- 2) за геометрією елементів;
- 3) за структурою та розташуванням елементів;
- 4) за методами та технологіями отримання;
- 5) за призначенням.

Повна характеристика композитних матеріалів повинна містити всі вказані ознаки, проте на практиці переважно обмежуються однією або кількома. Загальна назва композитних матеріалів зазвичай походить від матриці. Наприклад: полімерна матриця – полімеркомпозитний матеріал. Композитний матеріал, що містить два або більше різних за складом і природою матричних компоненти називають **поліматричним**. Наприклад, поєднання епоксидних та фенолформальдегідних смол призводить до утворення епоксифенольних композитних матеріалів, що за структурою являють собою взаємопроникаючі полімерні сітки, які додатково армовані наповнювачами. Характеристика композитних матеріалів за матеріалом матриці і армуючих елементів вказує на їх природу. Оскільки назва композитних матеріалів складається з двох частин, то спочатку відображають присутність наповнювачів, а в другій частині – природу в'язучого. Наприклад: полімеркомпозити, що армовані сферичними волокнами є склопластиками (скловолокнистами), металевими волокнами – металопластиками, органічними – органопластиками, борними – боропластиками, вуглецевими – вуглепластиками тощо. Для неметалевих і металевих композитних матеріалів чіткої номенклатури не існує. Найчастіше використовується подвійна назва: матеріал матриці, а потім матеріал волокна. Наприклад, Cu – W (мідна матриця та вольфрамові волокна).

Композитні матеріали, що містять два або більше різних за складом або природою види армуючих елементи, називають поліармованими. Поліармовані композитні матеріали поділяють на прості (армовані елементи, що мають різну природу, але однакову геометрію – скловуглепластик), комбіновані (різна природа і геометрія, наприклад: композитний матеріал, що має алюмінієву матрицю, вольфрамові волокна та титанову фольгу).

**За геометрією армуючих елементів** композитні матеріали поділяють на:

– порошкові (композитні матеріали типу псевдосплавів; композити, отримані із суміші різних порошків; дрібно- і нанодисперсні композитні матеріали);

– волокнисті (композитні матеріали армовані неперервними і дискретними волокнами);

– пластинчасті (композитні матеріали, армовані неперервними і дискретними пластинами). Наприклад: композитні матеріали, що являють собою почерговий набір пластинок із Al і Ti фольги.

**За структурою і розташуванням компонентів** композитні матеріали поділяють на групи:

– з каркасною структурою (**псевдосплави**, отримані шляхом просочування);

– з матричною структурою (дрібнодисперсні композитні матеріали);

– з пошаровою структурою (композити, отримані набором листів з матеріалів різної природи або складу, а також аналогічної фольги);

– з комбінованою структурою (матеріали, що містять комбінації попередніх груп). Наприклад, псевдосплави, каркас яких зміцнений дисперсними включеннями.

**За методом отримання** композитні матеріали класифікують:

– отримані рідкофазним методом (просочення арматури полімерами або розплавленим металом);

– твердофазним методом (екструзія, штампування, волочіння, дифузійне зварювання, зміцнення вибухом);

– методом осадження (напилення, наплавлення);

– комбінованими методами.

При отриманні композитних матеріалів методом осадження (напиленням) матриця наноситься на волокна з розчинів солей, або інших сполук, з парогазової фази, плазми, тощо.

### **1.3. Конструювання та технології виготовлення композитних матеріалів**

Змінюючи тип наповнювача та в'язучого, а також їх взаємодію і схему розміщення в матриці, можна отримувати вироби із заданим поєднанням механічних і експлуатаційних властивостей. Якщо розглядати композитні матеріали як самостійні конструкції, які потребують розрахунку і проектування, тоді процес їх створення можна називати конструюванням. Під час конструювання і отримання ізотропних композитних матеріалів використовують високодисперсні наповнювачі, які хаотично розташовуються в матеріалі. Механічні властивості таких матеріалів однакові у всіх напрямках. Орієнтування наповнювача (зазвичай волокон) обумовлює анізотропію властивостей (пружність і міцність). При однонаправленому армуванні волокнами композитні матеріали часто називають трансверсально-ізотропними. Вони мають площину ізотропії, що перпендикулярна напрямку армування вздовж осі X (рис. 1.4).

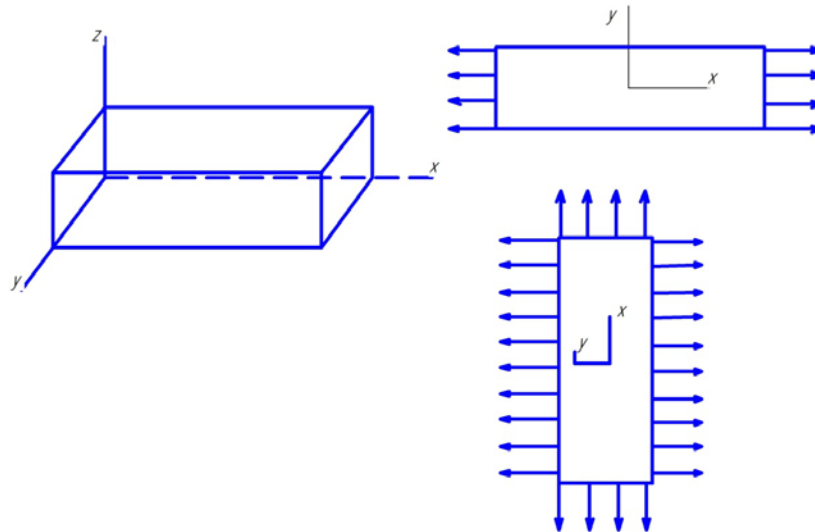


Рис. 1.4. Модель однонаправленого КМ з основними схемами розподілу напружень

Іншим різновидом орієнтованих композитних матеріалів є ортотропні пластики, армовані тканинами або волокнами з поздовжньо-поперечним розташуванням (рис. 1.5).

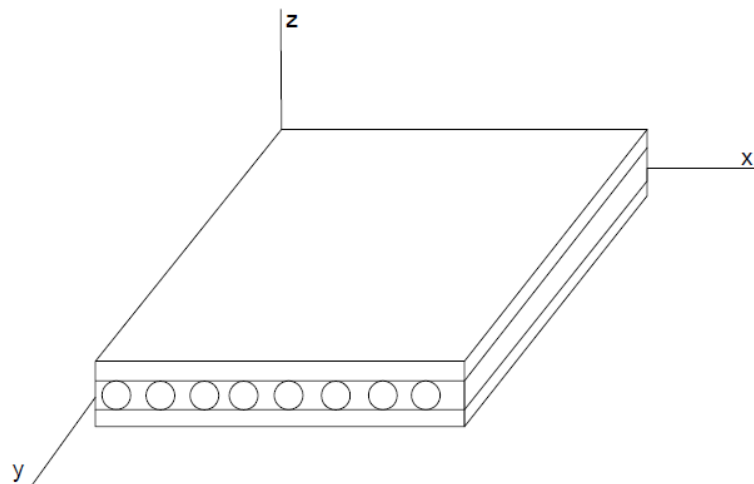


Рис. 1.5. Модель ортотропного композитного матеріалу

Під час виведення розрахункових формул, що зв'язують механічні характеристики однонаправлених композитних матеріалів з різними параметрами компонентів, приймають наступні припущення:

- волокна, укладені паралельно осі навантаження, не торкаються один одного;
- навантаження на армуючі волокна передається через матрицю, при цьому виникають дотичні напруження, що діють по поверхні розділу;
- обидва компонента деформуються, підкоряючись закону Гука;
- всі волокна, ідентичні за формою, розмірами та міцністю, однаково взаємодіють з матрицею.

Процес створення композитних матеріалів складається із наступних стадій:

- формування проектних вихідних даних;
- вибір складу композитного матеріалу та технології його виготовлення;
- формування композиту;

➤ оцінка основних властивостей створеного композитного матеріалу і порівняння їх з заданими в проекті.

Якщо процеси виготовлення виробу і композитного матеріалу суміщені, то властивості матеріалу та експлуатаційні параметри виробу оцінюють в конструкції. Проектні вихідні дані включають наступні відомості:

– **умови експлуатації** майбутнього виробу і їх відповідність механічним, фізичним та іншим характеристикам, що визначають працездатність виробу та довговічність його роботи. Наприклад, для важконавантажених деталей літаків важливе значення мають механічні характеристики ( $\sigma_v$ ,  $KC$ ,  $\psi$ ,  $E$  тощо). Тому необхідно знати межу міцності, в'язко-пружні властивості, опір втомі, параметри оточуючого середовища під час експлуатації і їх вплив на властивості матеріалу. Важливими характеристиками матеріалу, що працює в прецизійній парі, є теплове розширення, зносостійкість, теплофізичні характеристики.

– **економічні параметри** охоплюють потреби і очікуваний об'єм виробництва, ресурс виробу і його ремонтпридатність, затрати праці, засоби на дослідження, капіталовкладення у виробництво, потреби в створенні спеціального обладнання, наявність сировинної бази по основних компонентах, транспортні витрати, можливість переробки та утилізації відходів;

– **соціальні фактори** визначають умови та ступінь безпеки праці при виготовленні і використанні композитних матеріалів та виробів, вплив виробництва на оточуюче середовище, наявність кваліфікованого персоналу та методик підвищення їх кваліфікації тощо.

Основні проектні дані відображаються в карті технічного рівня запланованої продукції. Технічний рівень продукції визначається за результатами патентно-інформаційних досліджень шляхом співставлення їх параметрів з відомими аналогами. Для того, щоб нові матеріали мали змогу конкурувати з відомими, їх функціональні показники повинні переважати показники аналогів на момент початку виробництва.

Наведена на рис. 1.6. схема дає уявлення про шляхи досягнення необхідних механічних характеристик композитних матеріалів на етапах конструювання.

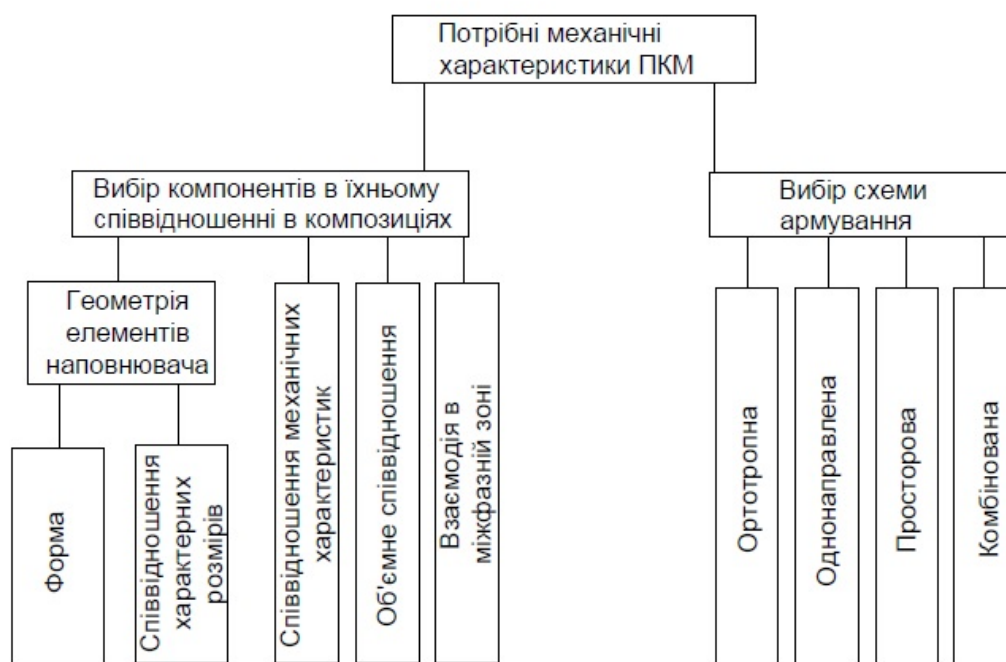


Рис. 1.6. Схема створення оптимальної конструкції КМ

#### 1.4. Вибір оптимального складу та оцінка властивостей композитних матеріалів

Дана операція є найважливішим етапом під час конструювання матеріалу і базується на поєднанні досвіду науково-дослідних розробок, використанні довідкової інформації та новітньої літератури, практичного досвіду та інтуїції дослідників. Вибір складу композитного матеріалу є результатом оптимізації об'ємного вмісту матриці і армуючих елементів. При цьому найкращий варіант визначають на основі інформації, отриманої на попередніх етапах конструювання за наступною послідовністю:

- вибір та аналіз властивостей матриці;
- вибір основних наповнювачів;
- введення різнофункціональних добавок;
- вибір технології формування композиту.

Матриця конструкційного композитного матеріалу має виконувати дві функції:

- 1) гальмувати поширення тріщин від волокна до волокна;
- 2) передавати дію зовнішніх сил до волокна.

Тому спочатку здійснюють орієнтовний вибір матеріалу матриці, основних наповнювачів і армуючих елементів. Зокрема, металеві матриці забезпечують високу міцність, тепло- та електропровідність, стабільність розмірів, однак відрізняються низькою зносо- та хімічною стійкістю. Полімерній матриці, при відносно низькій міцності і теплостійкості, характеризуються невисокою густиною і високою хімічною стійкістю. Керамічні матриці характеризуються високою термостійкістю, міцністю і жорсткістю, однак, процес їх переробки у виробі надто енергомісткий, що підвищує їх вартість.

Конкурентність композитних матеріалів суттєво залежить від вибраних наповнювачів. Переважно в композиції доводиться використовувати декілька армуючих наповнювачів, оскільки одна і та ж речовина може покращувати одні властивості й погіршувати інші. Визначення вмісту і відносного розташування різних наповнювачів в матриці залежить від вимог міцності, жорсткості, вартості, технологічності, тощо.

Технологію виготовлення композиту вибирають за такими основними параметрами:

- необхідна продуктивність обладнання і використаних площ;
- кваліфікація персоналу;
- вимоги безпеки праці;
- критерії сумісності компонентів тощо.

Важливою характеристикою композитного матеріалу є його технологічність, тобто комплекс технологічних і конструктивних параметрів, що досягаються в процесі створення матеріалу і конструкції. Дані параметри забезпечують максимальну ефективність процесу виготовлення при мінімальних затратах. Наприклад, полімерні композитні матеріали з порошковими наповнювачами переробляють найпродуктивнішим способом – литтям під тиском і екструзією, композитні матеріали із суміші металу і керамічних порошоків – високотемпературним спіканням. У багатьох випадках при виробництві композитних матеріалів використовується проміжна стадія з виготовленням напівфабрикатів, які називаються **препрегами** (композиції наповнювачів, що просочені олігомерами).

Оцінка властивостей матеріалу здійснюється розрахунковими і експериментальними методами. Розрахункові найчастіше використовують для оцінки надійності виробу у відповідальних випадках. Для розрахункової оцінки використовують методи мікро- і макромеханіки, оптимізації характеристик та властивостей з використанням довідкової інформації. Отримані результати співставляють з вихідними проектними даними і у випадку неспівпадіння коригують склад, структуру чи технологію.

## 1.5. Критерії сумісності композитних матеріалів

Для успішного встановлення оптимальної технології виготовлення та складу композиту з метою отримання матеріалу з найвищими функціональними показниками необхідно знати процеси, що відбуваються в матеріалі під час виготовлення, переробки у виробі і наступної експлуатації. В процесі формування композитного матеріалу відбувається фізико-хімічна взаємодія компонентів, які знаходяться в різних агрегатних станах, що призводить до утворення фаз і меж розділу між складовими частинами. Зона розділу фаз визначає більшість властивостей, що характеризують композитний матеріал, як конструкційний матеріал: міцність, стійкість до механічного зношування та корозії, тепло-, електропровідність тощо. Міжфазна взаємодія компонентів в композитному матеріалі залежить від їх термодинамічної, кінетичної та механічної сумісності.

**Термодинамічна сумісність** – властивість матриці і армуючих елементів знаходитись в стані термодинамічної рівноваги при різних значеннях температури під час виробництва та експлуатації. Такий стан може бути досягнутий, якщо компоненти здатні ефективно взаєморозчинятись.

**Кінетична сумісність** – властивість компонентів знаходитись в стані **метастабільної** (відносно стійкої) рівноваги внаслідок адсорбції, дифузії та інших хімічних реакцій. Термодинамічно несумісні компоненти при певних умовах (температура, тиск, тривалість впливу) можуть бути сумісними кінетично, що забезпечує досягнення відповідних властивостей.

**Механічна сумісність** досягається при відповідності в певних межах характеристик пружності, пластичності, коефіцієнта теплового розширення та інших характеристик компонентів композитного матеріалу. В спрощеному уявленні прийнято, що в композитному матеріалі між компонентами можуть існувати наступні типи адгезійних зв'язків, що суттєво впливають на міцність композиту вцілому:

- механічні;
- фізичні;
- хімічні;
- комплексні.

**Механічні зв'язки** виникають в композитному матеріалі внаслідок механічного зачеплення компонентів за допомогою спеціально сформованих виступів, впадин чи природних нерівностей на поверхні частинок, а також існування сил тертя. Вони суттєво впливають на механічні властивості композитного матеріалу з армуючими елементами у вигляді сіток, тканин, джгутів тощо.

**Фізичні зв'язки** є результатом міжмолекулярної взаємодії в поверхневих шарах компонентів. Найчастіше вони виникають при змочуванні, наприклад, розчином матриці армуючих елементів. Мірою змочуваності є крайовий кут між змочуваною поверхнею і дотичною до поверхні рідини на межі змочування. Ефективність змочування характеризується питомою поверхневою енергією, що пропорційна добутку кількості зв'язків (на одиниці площі поверхні) та роботі, яку необхідно здійснити для розриву зв'язків.

На межі розділу матриця – наповнювач важливу роль відіграють **поверхневі явища**. Сили зчеплення рідини з твердим тілом характеризуються роботою адгезії  $W_a$ , що дорівнює роботі їх розділення. **Адгезія** – це результат поєднання двох різнорідних речовин, а **когезія** – це поєднання структурних елементів однорідних речовин, а точніше формування зв'язків у самій речовині.

Робота когезії, що характеризує сили зв'язку в середині фази, дорівнює роботі утворення нової поверхні при розриванні однорідної рідини, тобто:

$$W_k = 2\sigma S_p,$$

де  $\sigma S_p$  – поверхнева енергія;  $W_k$  – характеризує сили зв'язку в середині фази.

Розглянемо межу поділу рідина – тверде тіло на прикладі краплі, що знаходиться на поверхні твердого тіла (рис. 1.7).

Проаналізуємо рівновагу цих сил:

$$\sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta = \sigma_{13}$$

або

$$\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23} \cos \theta$$

1. Якщо  $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta$  (рис. 1.7, а), то крапля розтікається, і якщо  $\theta = 0$ ,  $\cos \theta = 1$ , тому це умова повного змочування.

2. Якщо  $\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta$  (рис 1.7, б), то крапля стягується до середини. Кут  $\theta$  збільшується, а значення  $\cos \theta$  зменшується і, перейшовши через  $90^\circ$ , стає від'ємним, а за  $\theta = 180^\circ$   $\cos \theta = -1$ , тому спостерігається повне незмочування, крапля набуває форми кулі.

Приклади: повне змочування – вода на склі; повне незмочування – ртуть на склі.

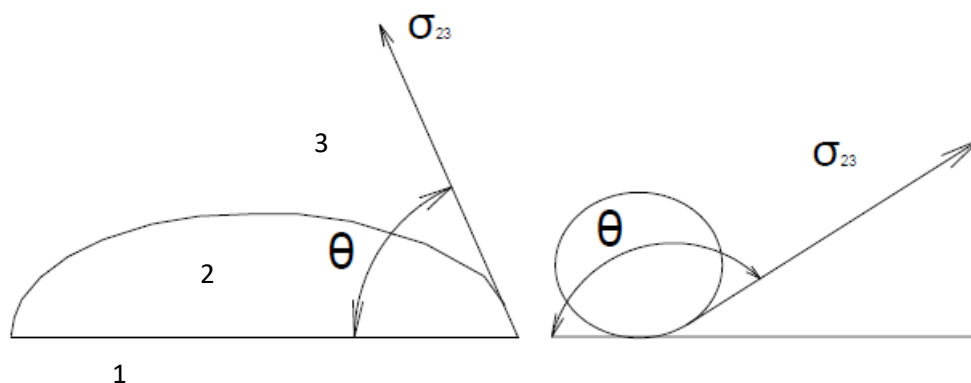


Рис 1.7. Схема сил, що діють під час взаємодії рідини (2) з твердим тілом (1) та повітрям (3)

Робота адгезії буде відповідно рівна:

$$W_A = \sigma_{13} + \sigma_{23} + \sigma_{12};$$

$$W_A = (\sigma_{13} - \sigma_{12}) + \sigma_{23};$$

$$W_A = \sigma_{23} \cos \theta + \sigma_{23};$$

$$W_A = \sigma_{23}(1 + \cos \theta);$$

Отже для визначення  $W_a$  потрібно знати лише коефіцієнт поверхневого натягу рідини та крайовий кут. Робота адгезії значною мірою залежить від поверхневого натягу рідини і властивостей твердого тіла.

З метою підвищення адгезії у разі просочення волокнистих матеріалів смолами використовують тонкі проміжні покриття, що називаються **апретами**.

Чим краще змочування, тим кращий зв'язок між компонентами композиту. Якщо тверде тіло взаємодіє з двома незмішуваними рідинами, то відбувається вибіркоче змочування. Енергія цих зв'язків невелика і не перевищує  $10^{-5}$  Дж/см<sup>2</sup>.



## 1.6. Зв'язки, які утворюються в композитних матеріалах

Отже, між матрицею і наповнювачем можуть бути такі типи зв'язків:

- механічний;
- зв'язок при змочуванні й розчиненні;
- реакційний;
- об'ємно-реакційний.

На рис. 1.8 схематично зображено типи зв'язків для матриці і волокна.

**Механічний зв'язок** виникає за рахунок сил Ван-дер-Ваальса (молекулярних сил). Композитні матеріали зазвичай мають низьку міцність при поперечному розтязі та повздовжньому стиску, якщо наповнювачем є волокно. Каркас може бути спеченим разом з наповнювачем, наприклад псевдосплав  $\text{Cu} - \text{W}$ .

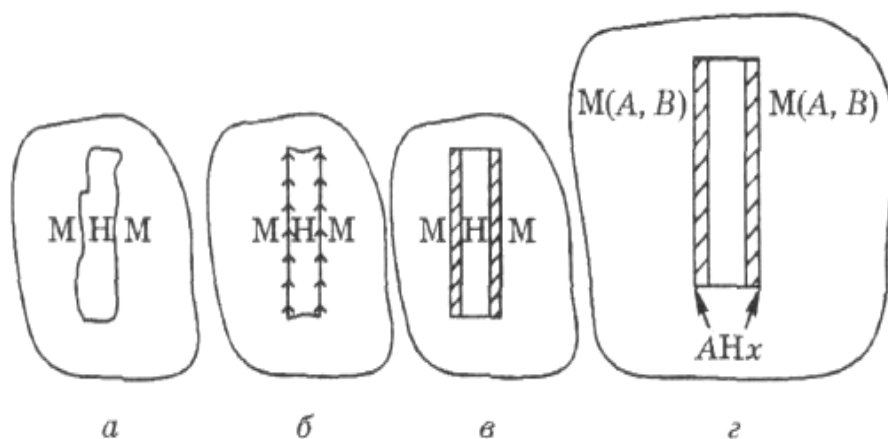


Рис. 1.8. Схеми зв'язків між наповнювачем Н (ниткою) та матрицею М: а – механічний; б – зв'язок при змочуванні та розчиненні; в – реакційний; г – об'ємно-реакційний

**Зв'язок при змочуванні і розчиненні** виникає під впливом сил поверхневого натягу і супроводжується незначним розчиненням компонентів. Реалізується цей тип зв'язку в разі просочення волоконного або спеченого пористого каркаса розплавленою матрицею або смолою за відсутності хімічних реакцій. Наприклад,  $\text{Cu} - \text{W}$ ,  $\text{Nb} - \text{W}$ , полімерні пластики. Після полімеризації в пластиках зазвичай виникає механічний зв'язок.

**Реакційний зв'язок** виникає під час протікання хімічних реакцій на межі поділу фаз і супроводжується утворенням хімічних сполук, наприклад  $\text{Ti} - \text{C}$ .

**Об'ємно-реакційний зв'язок** – це різновид реакційного зв'язку, коли загальна хімічна реакція відбувається в кількох стадій, одна з яких визначає швидкість утворення зв'язку (рис. 1.8, г). Наприклад, у парі «легований алюмінієм титан – бор» реакція відбувається так: спочатку твердий розчин алюмінію в титані реагує з бором з утворенням складного дибориду  $\text{AlB}_x$ , який потім реагує з титаном і утворює диборид титану  $\text{TiB}_x$  і твердий розчин алюмінію в титані.

Звичайно, даний перелік не вичерпує всіх можливих зв'язків, тому що в композитних матеріалах можуть бути різні поєднання матриць і наповнювачів, а також різні технологічні процеси утворення композитних матеріалів.

Майже в усіх випадках мають місце і відіграють вирішальну роль дифузійні процеси.

## 1.7. Поверхні розділу в конструкційних композитних матеріалах

Матриця в композитних матеріалах поєднує волокна в моноліт, передає волокнам і перерозподіляє між ними зовнішнє навантаження, гальмує тріщини. Розглянемо детальніше,

яким чином матриця 1 навантажує волокно 2 (рис. 1.9) діаметром  $D$ . Сила  $dF$ , що діє на циліндричну поверхню ділянки волокна довжиною  $dx$ , виникає за рахунок того, що матриця 1 зчеплена з волокном і на неї діє сила  $F$ .

$$dF = nD\tau dx, \quad (1.1)$$

де  $\tau$  – дотичне напруження, що діє на одиничну площу бічної поверхні волокна.

У волокні виникає напруження  $d\sigma_x$ , що розтягує його на поперечному перерізі  $ds$ , розташованому на відстані  $dx$  від лівого торця волокна:

$$d\sigma_x = \frac{dF}{ds} = \pi D\tau dx : \frac{\pi D^2}{4} = 4 \frac{\tau}{D} dx. \quad (1.2)$$

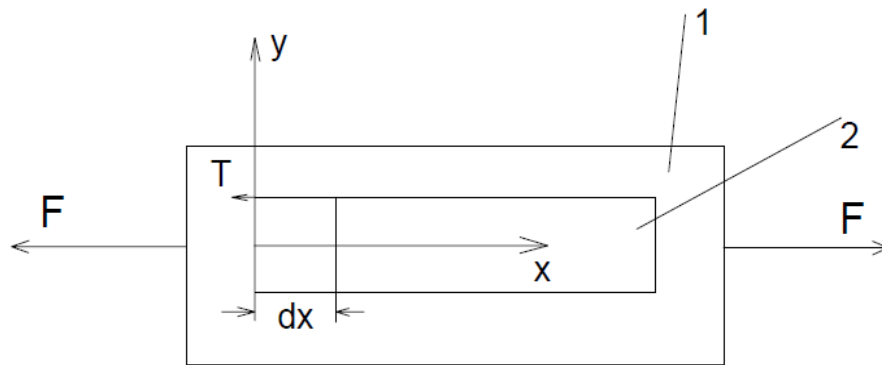


Рис. 1.9. Схема навантаження матрицею (1) волокна (2):  $F$  – зовнішня сила, що розтягує матрицю 1;  $\tau$  – дотичне напруження, що діє на одиницю бічної площі волокна

Посередині волокна довжиною  $l$  напруження у волокні досягне значення:

$$\sigma = 4 \int_0^{l/2} \frac{\tau}{D} dx = 2 \frac{\tau}{D} l. \quad (1.3)$$

Якщо міцність волокна на розтяг становить  $\sigma_b$ , то волокно розірветься посередині, коли  $\sigma = \sigma_b$ .

Отже, гранично доцільна довжина волокон:

$$l_k = \frac{D\sigma_b}{2\tau}. \quad (1.4)$$

Усі волокна з  $l > l_k$  під час навантаження композитних матеріалів розірвуться навпіл. Половинки виявляться недовантаженими. Тож не варто вирощувати довгі волокна. Маємо вчитися у живої природи. Так у зубній емалі кристали гідроксилапатиту мають довжину 300-500 нм при  $D = 50-120$  нм. В дентині  $l = 20-30$  нм, а  $D = 4-7$  нм. Розділимо середнє значення  $l$  на середнє значення  $D$  емалі і дентину (400 нм і 90 нм та 25 нм і 5,5 нм, відповідно), одержимо  $l/D = 4,5-4,6$ .

$$\frac{l_k}{D} = \frac{\sigma_b}{2\tau}. \quad (1.5)$$

Це число, як видно з (1.3), є характеристичним для композитного матеріалу емаль-дентин. Справді,  $\sigma_b$  є характеристикою нанокристалів гідроксилапатиту. Логічно, якщо природа в емалі використовує міцніші кристали, а в дентині – слабші. Краще в обох випадках використовувати якомога міцніші кристали. Тому слід чекати, що  $\sigma_b$  має максимальне значення. Дотичні напруження  $\tau$  є характеристикою межі гідроксилапатит-колаген. Немає підстав гадати, що природа завдає собі зайвого клопоту, варіюючи будову межі (а отже, і  $\tau$ )

залежно від місця в об'ємі зуба. Тому права частина рівності (1.5) є константою даного типу композитного матеріалу.

Для емалі-дентину, як видно,  $l/D = 4,5-4,6$ . Проте при пересиханні, наприклад, слонова кістка втрачає міцність. Зі старінням організму зуби і кістки також стають крихкими. Відбувається це за рахунок зменшення  $\sigma_e$  (порушується кальційовий обмін) та зміни структури меж (тобто зміни  $\tau$ ). Виникає запитання: чому в дентині кристали діаметром на порядок менші у порівнянні з емаллю (5,5 нм і 90 нм)? Дентин працює на згин, емаль – на зношування. При тонших кристалах та меншій їх концентрації легше забезпечується гнучкість матеріалу. Крім того, в дентині інтенсивніший, ніж в емалі, обмін речовин. А це легше забезпечити при меншому діаметрі кристалів.

### 1.8. Властивості композитних матеріалів

При створенні конструкційних композитних матеріалів важливим параметром армуючої фази є механічні напруження при розтязі протягом деякого часу (часова межа міцності або спрощено – міцність). Міцність визначається силою міжатомної взаємодії, спектром дефектів кристалічної будови та їх рухливістю, наявністю мікротріщин і концентраторів напружень. Міцність залежить від температури і середовища, в якому здійснюється механічне навантаження зразка. Перспективними матеріалами для конструкцій є матеріали з великим модулем Юнга. Їх можна розташувати в ряд перспективності, де значення  $E$  ( $10^5$  Н/мм<sup>2</sup>) наведені в дужках після назви речовини: алмаз (12), графіт (7,7), SiC (5,6), В (4,2), W (4,12), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3,9), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,9), TiN (3,5), AlN (3,5), Мо (3,23), Be (3,1), MgO (2,9), сталь (2-2,2), Ti (1,2), латунь (0,9-1,4), чавун (0,8-1,6), сплави Al (0,72), скло (0,61-0,87), кістка (0,3), ялина (0,14 – паралельно волокну), гума (0,00007).

Якщо з наведеного ряду виключити дорогі речовини (алмаз, W, Мо), шкідливі (Be) та ті, міцність яких менша за міцність сталі, тоді ряд перспективності речовин для використання їх у конструкційних композитних матеріалах як армувальних елементів буде мати вигляд: графіт, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, AlN, MgO, сталь.

Наведемо значення реальної міцності  $\sigma_e$  (МПа) речовин що використовуються на практиці: графітові волокна (7000-7500), сталевий дріт (3000-4000), борні волокна (4000), волокна SiC (3500), кевлар (2500-3000), скло (30-3000), титанові сплави (760-1800), міцна сталь (1500), льон (700), сплави алюмінію (150-600), латунь (120-400), магнієві сплави (200-300), бавовна і шовк (350), павутина (250), кістка (150), сухожилля (100), волокна коноплі (80-100), шкіра (40).

Простежується закономірність: чим довше людство вдосконалює матеріал, тим більш наближається його міцність до теоретичного значення. Так, скло використовується 6-7 тисяч років, реальне  $\sigma_e \sim 0,1E$ . Сталь – 2-3 тис. р.,  $\sigma_e \sim 0,01E$ . Шовк природа вдосконалює мільйони років, тому  $\sigma_e \sim 0,05E$ , що лише вдвічі менше граничного  $\sigma_e$ . Цікаво також, що  $\sigma_e$  льону перевищує  $\sigma_e$  дюралюмінію і вдвічі вищий ніж у бавовни та шовку. Враховуючи це, а також те, що льон можна вирощувати в Чорнобильській зоні промисловим способом, встановлено, що льон може бути для України перспективною сировиною для виготовлення волокон, технічних тканин і композитних матеріалів.

Розглянемо композитні матеріали, що складається з багатьох паралельних волокон.

Нехай зовнішня сила  $F$  прикладена вздовж волокон, довжина волокон  $l$  рівна довжині зразка. Сумарну площу поперечного перерізу волокон позначимо  $S_B$ , а всього зразка –  $S$ .  
Тоді

$$F = F_m + F_e \quad (1.6)$$

де  $F_M$  і  $F_B$  – сили, що розтягують відповідно, матрицю й волокна. Вираз (1.6) можна переписати:

$$\sigma_K S = \sigma_M (S - S_B) + \sigma_B S_B, \quad (1.7)$$

де  $\sigma_K$ ,  $\sigma_M$ ,  $\sigma_B$  – напруження у зразку, матриці й волокнах відповідно.

Об'ємна частка волокон  $V_h \sim f_l$ , об'ємна частка матриці  $V_b = \frac{S_b}{S}$ , а об'єм матриць  $V_M = \frac{S - S_B}{S} = 1 - V_b$ . Тому (1.7) перепишемо у вигляді:

$$\sigma_K = \sigma_M (1 - V_B) + \sigma_B V_B. \quad (1.8)$$

Одержали **правило сумішей** (правило **адитивності**) для розрахунку міцності композитного матеріалу, отриманого з довгих волокон. Якщо волокна крихкі (карбід кремнію, графіт, бор, гідроксилапатит), то  $V_B$  має бути якомога більшою, а матриця – добре взаємодіяти з поверхнею волокон.

Адгезія частинки характеризує хімічну сумісність кожного компонента композитного матеріалу. Хімічний потенціал відображає відношення концентрації елемента в кожній фазі до його гранично можливої концентрації. Наприклад, у композитних матеріалах Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хімічний потенціал алюмінію має бути однаковий в обох фазах, щоб уникнути дифузії алюмінію. Тоді волокна Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не змінюватимуть свої властивості.

**Питома поверхнева енергія** (енергія, що витрачається на утворення одиниці площі поверхні або одиниці площі межі між фазами або зернами) може бути дуже велика. Тому волокна при нагріванні композитного матеріалу прагнуть скоротитись, щоб зменшити питому поверхневу енергію на межі волокно-матриця. Якщо вони циліндричні, то при високій температурі на них можуть вирости грані. Так, в композитного матеріалу карбід вольфраму-кобальт співвідношення поверхневих енергій компонентів є оптимальним для того, щоб на частинках карбиду утворилися гострі ріжучі кромки (цей композитний матеріал використовується для виготовлення інструменту). Дифузія через межу волокно-матриця може сильно змінити зв'язок між компонентами, внаслідок чого зміняться дотичні напруження і, як результат, зросте ефективність передачі волокнам через матрицю зовнішніх напружень. При цьому зміняться неефективна довжина волокна та межа міцності.

Прикладом хорошого підбору компонентів є композитний матеріал Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При високій температурі реакційна зона поширюється на однакову відстань по обидва боки від межі розділу волокно-матриця. Послідовні стадії росту продукту взаємодії свідчать про рівномірність ходу реакції. Це забезпечує термодинамічну стабільність композитного матеріалу і значну міцність, оскільки волокна збільшуються в діаметрі рівномірно, без утворення концентраторів напружень (пор, виступів, впадин тощо).

Якщо до матеріалу прикласти напруження більше за границю текучості, тоді матеріал повільно деформується упродовж тривалого часу. Це явище називається **текучістю** (плинністю).

Так, нехай маємо атоми, між якими є зв'язки довжиною  $r$ . Коли на зв'язок діє сила  $F$ , енергія зв'язку  $U$  знижується на величину, що рівна роботі цієї сили при деформації зв'язку  $\Delta r$ . Робота рівна площі під кривою сила – деформація, тобто площі трикутника. Отже, енергія зв'язку при дії сили дорівнює  $F = 0,5 \cdot \Delta r$ . Імовірність того, що зв'язок буде розірваний, визначається відомою експонентою Больцмана:

$$P = e^{-\frac{B-0.5F\Delta r}{KT}}, \quad (1.9)$$

де  $K$  – стала Больцмана.

Якщо  $V$  – частота коливання атомів, які утримуються зв'язком, то щосекунди виникатиме  $V$  ситуацій, коли зв'язок може обірватись. Імовірність руйнування зв'язку протягом часу  $dt$  буде:

$$x = ve^{-\frac{E-0.5F\Delta r}{KT}} dt. \quad (1.10)$$

При будь-якому  $dt > 0$ ,  $x > 0$ . Отже, зв'язок може бути розірваний завжди, тому зразок деформуватиметься, тобто тектиме (повзтиме). У рідинах  $E$  дуже малий, оскільки зв'язок між молекулами (атомами) здійснюється слабкими (Ван-дер-Ваальсівськими) силами. Тому при дії найменшої сили рідина тече. В металах енергія  $E$  порівняно велика, і для значної текучості потрібні високі температури та великі навантаження. Повільна текучість технічних матеріалів реалізується за температур 0,4-0,7 від точки плавлення. Розрізняють три види текучості: логарифмічна, високотемпературна, дифузійна.

Логарифмічна текучість спостерігається навіть за дуже малих температур. Швидкість деформації, згідно з експериментом:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\alpha}{t}. \quad (1.11)$$

Після інтегрування (1.9) одержуємо:

$$\varepsilon = \alpha \ln t + \beta, \quad (1.12)$$

де  $\alpha, \beta$  – константи.

Це рівняння непридатне для  $t = 0$ . Експериментальні дані йому відповідають, коли виміри зроблено у реальному часі. Логарифмічна текучість мало залежить від температури. Так зміна температури зразка міді від 83 К до 300 К збільшує швидкість текучості лише втричі.

Пояснити це можна наступним чином. Коли навантажують зразок, то в першу чергу руйнуються найслабші міжатомні зв'язки і рухаються найменш загальмовані дислокації. Тому спостерігається значна деформація. Кількість слабких зв'язків вичерпується лавиноподібно, деформація зменшується.

При нульовій температурі текучість не може бути ініційована тепловими флуктуаціями. Проте зв'язок між двома атомами може бути зруйнований за рахунок тунелювання одного з атомів через потенціальний бар'єр  $E$ . Згідно з теорією

$$\varepsilon = 2\pi h\sqrt{2rM}, \quad (1.13)$$

де  $h$  – стала Планка,  $M$  – ефективна маса дислокації в розрахунку на міжатомну відстань, г.

Експериментально текучість наближається до  $T \sim 1,2$  К. Високотемпературна текучість проходить з більшою швидкістю, ніж логарифмічна, завдяки тому, що матеріал відпочиває, дислокації стають рухливішими. Ця текучість значною мірою залежить від температури.

Дифузійна текучість також дуже чутлива до температури. Якщо зразок розтягувати, то атоми переміщуються до кінців зразка (а вакансії – назустріч атомам) дифузійним шляхом.

Згідно з теорією дифузії атоми проходять за час  $t$  шлях

$$L = \sqrt{2Dt}, \quad (1.14)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії.

Оскільки

$$D = D_0 e^{-\frac{Q-0.5Fr}{KT}}, \quad (1.15)$$

де  $D_0$  – константа,  $Q$  – енергія активації дифузії,

тоді 
$$L = [2D_0 t e^{-\frac{Q-0.5Fr}{KT}}]^{0.5}. \quad (1.16)$$

Тому дифузійна текучість відіграє важливу роль у нанокристалічних матеріалах, коли розмір зерна співрозмірний з  $L$ . Навіть керамічні нанокристалічні матеріали, в яких велика енергія активації дифузії  $Q$ , можна штампувати. На цьому базується технологія виготовлення порівняно пластичних керамік.

Якщо зразок розтягувати багато разів, то він може зруйнуватись за напруження, що помітно менше межі міцності при однократному розтязі. Така поведінка матеріалу називається **втомою**.

Розглянемо виникнення втоми на прикладі металевого кристалу, що навантажується циклами розтяг-стискання (рис. 1.10).

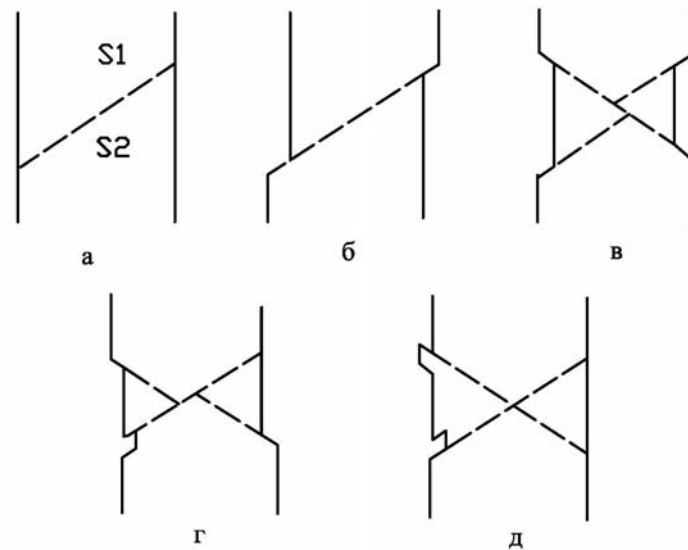


Рис. 1.10. Послідовність утворення концентраторів напружень на поверхні кристалу за умови збільшення циклів навантаження розтяг-стиск

Припустимо, що кристал у початковому стані має два дислокаційних джерела  $S_1$  та  $S_2$ , які генерують дислокації під час деформації кристала.

Нехай джерело  $S_1$ , генерує дислокації за менших напружень, ніж джерело  $S_2$ . Тоді при першому розтязі дислокації з  $S_1$  рухаються вздовж легкої площини ковзання (показана пунктиром на рис. 1.10, а, б). Виникає зсув, що породжує на поверхні два виступи. Може трапитись, що джерело  $S_2$ , генерує стільки дислокацій, що вони загальмуються. Тому при стисканні кристалу працюватиме джерело  $S_2$ . Уявімо, що генеровані ним дислокації рухаються по площині ковзання, орієнтованій симетрично до площини ковзання джерела  $S_1$ . Тоді виникне повний зсув із двома виступами (рис. 1.10, в), утворюючи потоншення. При подальшому розтязі-стиску на поверхні кристала виникнуть інші мікронерівності, кількість і величина їх наростатимуть зі збільшенням кількості циклів. Утворюватимуться і мікротріщини, які є концентраторами напружень. Тому зі зростанням кількості циклів  $N$  до  $10^{10}$  зменшуватиметься межа міцності (рис. 1.11). Деякі матеріали (залізо, алюміній, дюралюміній, сплави титану та магнію) мають межу втоми  $\sigma_0$  (рис. 1.12). При  $N = 10^5-10^7$  крива втоми виходить на насичення. Тоді при  $\sigma < \sigma_0$  зразок не руйнується. Матеріали, що

мають криву втоми першого типу (рис. 1.11) не придатні для виготовлення конструкцій, під час руйнування яких можливі значні руйнування технічного об'єкту.

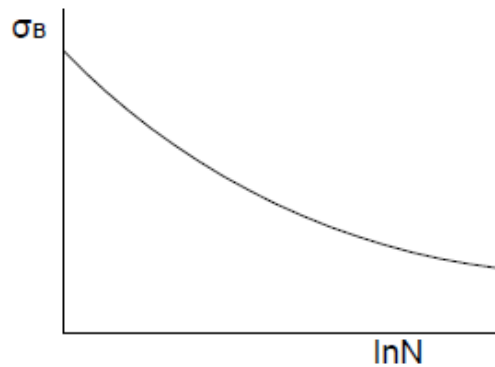


Рис. 1.11. Типова залежність границі міцності  $\sigma_b$  від кількості циклів навантаження  $N$

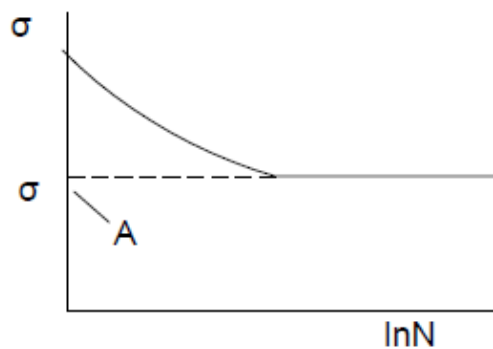


Рис. 1.12. Крива втоми  $\sigma_b(N)$  для авіаційних матеріалів (A – границя втоми  $\sigma_b$ )

У композитних матеріалах втома розвивається у зв'язку з виникненням тріщини в матриці, у волокні та по межі волокно-матриця. Оскільки природа границь змінюється залежно від типу композитного матеріалу, тому дати одну теорію виникнення втоми поки що неможливо. До кожного композитного матеріалу потрібен індивідуальний підхід.

Наведемо кілька прикладів. В композитних матеріалах W-Ag та Ag-сталь втома наростає зі збільшенням концентрації волокон. Пластичне срібло досить ефективно гальмує тріщини втоми.

В системі A1-B тріщини втоми зароджуються на вільних поверхнях та розгалужуються у мережу тріщин по межі волокно-матриця.

Для визначення опору поширенню тріщин у конструкційних матеріалах вимірюють в'язкість. Визначають енергію маятника  $mgh$ , де  $m$  – маса маятника,  $h$  – висота, з якої падає маятник, необхідну для руйнування шляхом згину стандартного зразка із надрізом посередині. Мірою в'язкості є енергія маятника, поділена на площу поперечного перерізу зразка в місці руйнування.

В'язкість руйнування характеризується роботою руйнування, її також характеризують критичним коефіцієнтом концентрації напружень  $K_k$ , коли тріщина має критичну довжину  $a = a_k$  і поширюється у зразку з великою швидкістю. В'язкість також описують критичною ( $a > a_k$ ) величиною інтенсивності виділення енергії при русі тріщини на одиницю довжини. У композитному матеріалі, згідно із законом збереження енергії,

$$\left(\frac{dW}{da}\right)_K = \left(\frac{dW}{da}\right)_M + \left(\frac{dW}{da}\right)_B. \quad (1.17)$$

В ідеальному композитному матеріалі руйнування відбувається шляхом переміщення вершини тріщини у суцільній фазі – матриці. Волокно може руйнуватись одночасно з поширенням тріщини, а може випереджати поширення. Оскільки зв'язок волокно-матриця має бути оптимальним, а не сильним, то поле напружень тріщини руйнує ці зв'язки, що частково зменшує напруження у волокні. Напруження у волокні в основному відповідає одновісному розтязі. Якщо точка руйнування волокна не лежить у площині поширення тріщини, то волокно буде витягуватися з матриці. Тому робота руйнування композитних матеріалів включає складову, що визначається тертям волокон у матриці:

$$W_1 = \pi D_B \tau l_B, \quad (1.18)$$

де  $l_B$  – довжина ділянки волокна, що витягується.

Повний вклад всіх волокон з об'ємною часткою  $V_B$  у в'язкість руйнування:

$$W_B = \pi V_B \tau l_B D_B. \quad (1.19)$$

У композитних матеріалах «вуглецеві волокна-поліефірна матриця»  $W_e$  обумовлює 80 % енергії руйнування. Зменшуючи дотичні напруження  $\tau$  можна збільшити  $W_e$  за рахунок зростання  $l_e$ .

Частка роботи руйнування  $W_m$ , що припадає на матрицю, для більшості композитних матеріалів (особливо полімерних) мала. Коли матриця металева,  $W_m$  може бути значною. Найбільш вивченим є композитні матеріали Cu-W. У мідній матриці під час руйнування спостерігають зони інтенсивної текучості. Із загальних міркувань зрозуміло, що  $W_m$  буде тим більшою, чим більші об'ємна частка матриці  $V_m$  та відносна деформація  $\varepsilon_m$ . Згідно формули:

$$W_m = \varepsilon_m \sigma_m \frac{D_B V_M^2}{V_B}. \quad (1.20)$$

Отже робота руйнування (в'язкість) композитних матеріалів з урахуванням (1.19) та (1.20) буде:

$$W_K = \pi V_B l_B \tau D_B + \varepsilon_m \sigma_m \frac{D_B V_M^2}{V_B}. \quad (1.21)$$

У формулі 1.21 від температури залежать  $\tau$ ,  $\varepsilon_m$ ,  $\sigma_m$ . Вони і визначають температурну залежність  $W_K(T)$ . Температура  $T_k$  при якій  $W_K$  різко зменшується, називається температурою переходу композитного матеріалу до крихкого стану.

Композитні матеріали з орієнтовним розташуванням волокон руйнуються в напрямках, паралельних волокнам. В'язкість композитних матеріалів залежить від поперечної міцності волокон, від міцності поверхні розділу волокно-матриця, від властивостей матриці та інших параметрів. Особливу увагу надають розрахункові схеми орієнтації волокон. Природа дає нам приклади найкращої орієнтації волокон (бамбук, стебла злаків, деревина). На рис. 1.13 показано, як орієнтація волокон впливає на в'язкість.

Найбільша в'язкість спостерігається тоді, коли волокна паралельні поздовжній осі зразка. Вони гальмують поширення тріщини, розгалужують її в напрямках, паралельних із волокном; зразок руйнується в усьому об'ємі, а на це потрібна велика робота. Дрова розколюють уздовж волокон (зразок 3 на рис. 1.13), оскільки за такого навантаження в'язкість найменша.



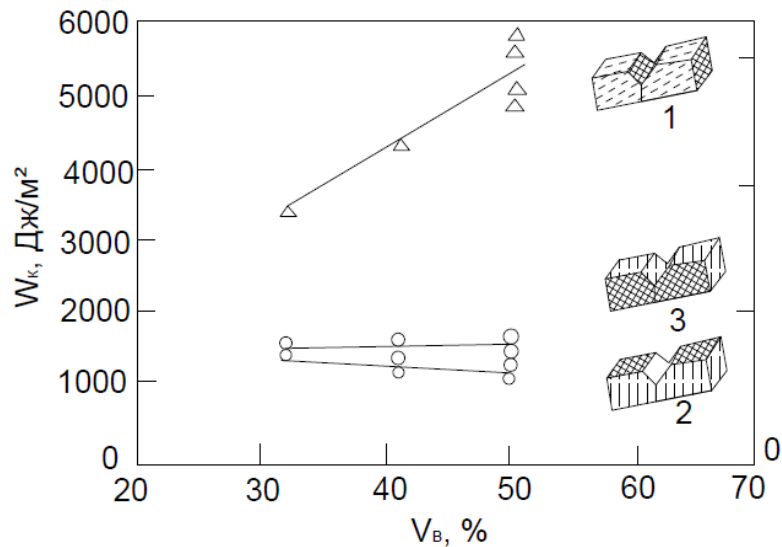


Рис. 1.13. В'язкість КМ Al-B залежно від вмісту волокон та їх орієнтації: 1 – волокна паралельній поздовжній осі зразка з надрізом (метод Шарпі); 2 – волокна перпендикулярні поздовжній осі зразка і паралельні граням надрізу; 3 – волокна паралельні напрямку удару

При випробуванні композитних матеріалів на в'язкість за методом Шарпі, удар маятника діє протягом 0,1-0,01 с. Тому енергія удару поширюється по всьому об'єму зразка. Розглянемо поведінку композитних матеріалів при імпульсних навантаженнях, коли тривалість імпульсу менша ніж 50 мкс, наприклад, роботу лопатки компресора реактивного двигуна. На лопатку діє відцентрова сила та вібрації. Лопатка має бути розрахована, щоб не руйнуватись при зустрічі зі сторонніми предметами, такими, як птахи, град, каміння, гайки, гвинти. Швидкість співудару близько 450 м/с. Імпульсна дія зосереджена в малому об'ємі. Тому може виникнути кратер, адже енергія від точки удару поширюється зі швидкістю звуку (3-10 мм/мкс), тому не встигає поширюватись по об'єму лопатки. Якщо в точці контакту композитний матеріал не зруйнувався, тоді руйнування може відбутись пізніше в інших точках, де відбулось фокусування хвиль. Щоб унеможливити руйнування лопатки, в її об'єм вводять спеціальну високоміцну сітку, а на її передню кромку встановлюють спеціальний протектор.

Отже, імпульсне навантаження відрізняється від квазістатичного (удар маятника) локальністю навантаження.

При дії швидких навантажень атоми матеріалу не встигають переміститися на значні відстані. Тому збільшуючи межу пружності й міцності, зменшується в'язкість. Навіть водяна крапля розбивається на уламки з гострими краями, як розбивається скло.

Композитні матеріали відрізняються від сплавів з високою анізотропією властивостей – неоднорідністю. Тому в композитних матеріалах виникають анізотропні хвилі, властиві для кристалів чи геологічних структур. Добираючи кути орієнтації волокон і шарів композитних матеріалів, можна уникнути руйнування конструкції.

Ще одна особливість композитних матеріалів – це наявність межі між фазовими складовими. Коли хвиля потрапляє на межу, виникає відбита хвиля. Тому та хвиля, що пройшла через межу, має меншу енергію.

## 1.9. Високотехнологічні сфери застосування композитних матеріалів

**Композитні матеріали для захисту від аеродинамічного нагрівання.** При поверненні об'єкта з космосу його кінетична енергія внаслідок тертя об повітря перетворюється на теплову. Температура поверхні перевищує температури плавлення тугоплавких речовин. Захист від такого перегріву здійснюється за допомогою матеріалів, які розкладаються (абляційні) чи випаровуються.

При розробці абляційних матеріалів їх випробовують у лабораторії за допомогою реактивних пальників, подібних на паяльну лампу. В пальнику є джерело тепла (електрична дуга) або це тепло виділяється при згорянні суміші газів, яку нагнітають у пальник (технічна назва – аеродинамічна труба). Можна досягти швидкостей газу  $M = 15-20$  за температур 5000 К (ціанове полум'я), 7000 К (електрична дуга між вугільними електродами – "вугільна дуга"), 15 000 К ("металева дуга"). Такі високі температури досягаються завдяки великому тиску в камері згорання. Товщину абляційного матеріалу вибирають такою, щоб він прослужив 1-5 хв, захищаючи об'єкт від перегрівання.

Теплозахисний композитний матеріал може бути шаруватим. Зовнішні шари, розпадаючись, беруть на себе головний тепловий удар. Внутрішні повинні протистояти силам, що діють на зовнішні шари. Розігрівання внутрішніх частин апарата, зумовлене теплопровідністю та випромінюванням, обмежується теплоізолюючими матеріалами і поверхнями, розташованими на внутрішній стороні теплового екрана. Фізичні параметри теплоізолюючих матеріалів див. у табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Теплоізолюючі матеріали

Матеріал	Робоча температура, К	Питома вага, г/см <sup>3</sup>	Відносна теплопровідність
Кварцеві волокна	1250	0,064	1
Волокна силікату Al	1530	0,096	3
Базальтові волокна	1000	0,08	3
КМ ZrO <sub>2</sub> -фосфат	2470	4	6
КМ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -фосфат	2200	2,4	7
ThO <sub>2</sub>	3000	9,6	20

Найменшу теплопровідність мають волокна. Це зумовлено тим, що в проміжках між волокнами, у своєрідних порах, вільний пробіг молекул газу більший, ніж діаметр пор. Тому молекули переносять тепло від однієї стінки пори до протилежної, не стикаючись між собою всередині пори. Такий стан називається вакуумом навіть при атмосферному тиску ( $10^5$  Па). Вакуум, як відомо, є хорошим теплоізолятором.

Отже, теплоізоляційні шари композитних матеріалів потрібно конструювати з волокон чи гофрованої фольги або плівок. Для того, щоб теплоізолюючий шар міг протидіяти деяким силовим навантаженням, його формують із композитних матеріалів «волокно-пориста матриця». Але при цьому різко зменшується робоча температура, зростає теплопровідність.

Теплопоглинання вимірюється в кВт/с у розрахунку на одиницю маси аблюючого шару. З діаграми видно, що найефективнішими металами є Be, Ti, Al. Окрім того, очевидно, що в металах витрати тепла на пароутворення в кілька разів перевищують інші витрати тепла. Тому потрібно створювати такі абляційні композитні матеріали, із поверхні яких рідина не здувалась би газовим потоком, а випаровувалась, відбираючи тепло від твердої поверхні.

Проте варто звернути увагу на ту частину тепла, що витрачається на нагрівання речовини і яка тим більша, чим більша теплоємність. Питома теплоємність водню в 15000 разів більша від питомої теплоємності алюмінію і в 100 000 разів від питомої теплоємності вольфраму. Тому варто використовувати у теплозахисних композитних матеріалах речовини, які містять багато водню.

У таблиці 1.2. зібрано дані про втрату ваги різними речовинами при абляції в аеродинамічній трубі, газ якої нагрівався електричною дугою. Час нагрівання – 10 с,  $T = 7\ 000\ \text{K}$ . Кращим є теплозахист, при якому на вбирання одиниці тепла витрачається менша маса. З таблиці дізнаємося, що легкоплавкий композитний матеріал «фенольна смола-нейлонові волокна» в 30 разів кращий за мідь за абляційним теплозахистом (у ньому багато водню).

Варто враховувати ще один фактор абляційного теплозахисту. Гази, що виникають при плавленні й випаровуванні, утворюють газовий екран (шлейф), який зменшує тепловий потік до поверхні захисного екрана та внутрішніх його шарів.

Тому потрібно вибирати такі складові композитні матеріали, які б давали багато газу. Цей газ може генеруватись на поверхні теплозахисту або в об'ємі композитного матеріалу.

Таблиця 1.2. Втрата маси (відносно графіту) за абляційного поглинання одиниці тепла різними матеріалами при дії газового потоку з температурою 7000 К

Матеріал	Втрата маси
Графіт	1
КМ фенольна смола-нейлонові волокна	2,1-7,8
SiC КМ смола – SiO <sub>2</sub> ,	2,7
SiO <sub>2</sub>	2,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5-17,0
ZrO <sub>2</sub>	16
Cu	75

На базі розглянутих закономірностей можна сформулювати чотири механізми захисту абляційними матеріалами:

- 1) поглинання тепла, зумовлене розпадом матеріалу;
- 2) поглинання тепла газами, що виникають при розпаді матеріалу і проходять через захисний шар;
- 3) зменшення конвекційного нагрівання поверхні завдяки великому виділенню газу з поверхні і створенню захисного газового шлейфа;
- 4) випромінювання тепла захисним шаром в навколишнє середовище.

Ці механізми необхідно враховувати в залежності від конкретної ситуації. Якщо швидкість порівняно невелика, то бажано використати механізм 3, оскільки товщина газового шлейфа при слабкому обтіканні буде значною, отже, захист ефективним.

**Композитні матеріали: тверде тіло-рідина.** Ракети на твердому паливі завжди готові до негайного запуску, витримують холод, спеку і довготривалу бездіяльність, бо в них є паливо і окислювач, змішані в оптимальній пропорції. Важливою деталлю таких ракет є сопло, що має витримувати високі температури, тиск, абразивну та хімічну дію продуктів згоряння. Щоб сопло теж було завжди готове до роботи, не бажано використовувати для охолодження його стінок рідини, бо для них потрібні насоси, труби і капіляри, захист від

корозії тощо. Ракетний двигун на твердому паливі – це двигун одноразового використання. Тому він має бути якомога дешевший, надійний та готовий до використання в будь-яку хвилину без профілактичного огляду, дозаправки чи ремонту.

Температура біля стінок сопла досягає точки плавлення вольфраму. Тому в сопло вставляють охолоджені абляційним способом вкладиші, виготовлені з композитних матеріалів на основі вольфраму чи графіту. Абляційне сопло не повинне в процесі роботи значно змінювати розмір, оскільки зміниться реактивна сила двигуна, можливе й аварійне руйнування сопла внаслідок потоншення стінок вкладиша.

Вольфрамовий вкладиш за формою нагадує кільце. Охолодження вкладиша здійснюється за рахунок розплавлення і випаровування легкоплавкого металу, що міститься в його порах. Ряд перспективних металів для просочування вкладишів такий: Cu, Al, Ag, Mg, Sn. Найкращим у цьому ряду є метал, для випаровування одиниці об'єму якого потрібно найбільше тепла. Цей метал має відповідати таким вимогам:

- точка кипіння має бути нижча за робочу температуру сопла;
- між температурою плавлення і кипіння має бути значний інтервал (при малому інтервалі можливе закипання всередині втулки, що спричинить його руйнування);
- велика питома теплота кипіння;
- відсутність взаємодії з вольфрамовою матрицею;
- ефективне змочування металом вольфраму (для забезпечення якісного просочування пористої заготовки).

Технологія виготовлення вольфрамових вкладишів у загальних рисах наступна. Змішують вольфрамові порошки різних фракцій, що відрізняються діаметром частинок. Суміші порошоків завантажують у гумовий мішок, якому надають потрібної форми за допомогою струшування, трамбування та вібрацій. Мішок із порошком пресують до густини 55-65 % (від густини суцільного вольфраму) за тиску 17-25 кг/мм<sup>2</sup>. Заготовку спочатку очищують в атмосфері сухого водню за 1100-1400 К (водень відновлює оксиди в порах заготовки), потім спікають за 2000-2400 К так, щоб пори були з'єднані між собою каналами (густина має бути в межах 75-83 %).

Спечену заготовку просочують у водні рідким металом, наприклад сріблом. Срібло виявилось найкращим матеріалом із технологічних причин. Його використання не підвищує вартість реактивного двигуна, бо вольфрам і срібло мають приблизно однакову ціну. Економічну проблему можна кардинально вирішити, використовуючи в реактивних двигунах композитні матеріали із графітової матриці, армованої графітовими волокнами.

Композитний матеріал C-C має такі характеристики: густина 1,8 г/см<sup>3</sup>,  $E = 6860 \cdot 10^7$  Па, робоча температура 2773 К. Матеріал не плавиться, лише сублімує (випаровується з твердого стану). Його можна просочувати абляційними матеріалами або захищати більш тугоплавким (керамічними) покриттям від окислення. Проте для двигунів на твердому паливі захисні покриття не обов'язкові, оскільки сопло одноразового короткочасного (~ 5 хв) використання і воно захищене шлейфом газів аблюючого матеріалу.

Перспективним для виготовлення сопла і головної частини ракети є композитні матеріали на основі матриці SiC.

**Функціональні композитні матеріали.** До функціональних композитних матеріалів належать такі, корисність яких визначається не міцністю (жаростійкістю, жароміцністю тощо), а іншими параметрами: малим електричним опором, великою коерцитивною силою, електронною емісією, термоелектричною силою, значним поглинанням нейтронів, сумісністю з біологічними тканинами тощо.

**Композитні матеріали в освітлювальних лампах.** Частка електричної енергії, що перетворюється в світло, тим більша, чим більша температура розжарення спіралі в лампі. Є дві причини, які заважають підвищувати температуру:

➤ випаровування вольфраму, внаслідок якого чорніє скляний балон і потоншується нитка розжарення;

➤ повзучість нитки під дією сили ваги, магнітних та електростатичних сил;

Щоб зменшити випаровування вольфраму, в балон додають композиційний газ (наприклад аргон із домішкою галогену йоду).

Пара йоду реагує з парою вольфраму і конденсатом вольфраму. Сполука потрапляє на розжарену спіраль, розкладається. Вольфрам осідає на дріт, відновлюючи його діаметр до початкової величини і знову починається дія йоду.

Щоб зменшити повзучість нитки, до вольфраму вводять частинки двоокису торію. Вони блокують рух дислокацій по площинах ковзання. Крім того, вони ускладнюють поширення мікротріщин. Тому спіраль стає менш крихкою. Довговічність лампи зростає в 2-3 рази, тепловіддача на 20-30 %.

У маяках (аеродроми, морські порти) використовують люмінесцентні імпульсні лампи. Лампа складається з катода, що емітує електрони, коли між катодом і анодом в імпульсі (тривалість – мілісекунди) подати високу напругу. Електрони збуджують газ (наприклад, ртутну пару в інертному газі). Газ дає ультрафіолетове світло, яке опромінює люмінофор. Люмінофор світиться видимим світлом (енергія одного імпульсу 10-15 кДж). Критичним елементом у імпульсній лампі є катод, який працює імпульсно.

**Оптичні композитні матеріали.** В оптиці широко використовуються дифракційні ґратки, в яких відстань між штрихами  $h$  сумірна з довжиною хвилі  $\lambda$ . Процес виготовлення дифракційних ґраток складний, високотехнологічний. Тому ґратки дорогі. Прозорі евтектичні матеріали з точним значенням  $h$  між пластинками (стержнями) можна виростити в діапазоні  $h = 0,1-1$  мкм (для інфрачервоного та видимого діапазонів світла). Площа пластини може бути значною, що забезпечить дослідження світла малої інтенсивності. Процес вирощування ґраток неперервний. Розплав, що міститься у ванні, рухають в напрямі щілини між нагрівником та холодильником. Товщина пластинки (не менша 50 мкм) визначається висотою ванни (плоскої ампули). Нахил кристалітів (штрихи) регулюється кутом між напрямом руху ампули і температурним градієнтом. Відстань  $h$  (період кристалічної ґратки) між кристалітами залежить від швидкості руху ампули.

Цим методом виготовляють матеріали для холодних катодів, фільтрів, магніторезистивних елементів і оптичних приладів. Поляризатори виготовляють із композитних матеріалів: ZnSb-NiSb, InSb-CrSb, InSb-FeSb, InSb-MnSb, InSb-Sb.

Використовують і інші композитні матеріали для виготовлення оптичних приладів. Так, композитні матеріали Mn-MnCl<sub>2</sub> мають дуже правильну волокнисту структуру. Композитний матеріал Co<sub>2</sub>Si-Co з  $h \sim 0,1$  мкм непрозорий, але поляризує видиме світло при відбиванні. Композитний матеріал NaCl-NaF має смугу пропускання в діапазонах  $\lambda = 5-9$  мкм та  $\lambda = 12-18$  мкм при  $h = 4,5$  мкм.

У 1990-2003 роках в енергозберігаючих технологіях широко використовувались оптичні композитні матеріали, якими покривають віконне скло. Вони складаються з шару срібла товщиною 10 нм, що розташований між шарами SnO<sub>2</sub>. Між срібним шаром і шаром SnO<sub>2</sub> є інша речовина, що блокує взаємодію Ag з SnO<sub>2</sub> і зменшує корозію срібла. Композитні матеріали характеризуються високою прозорістю у видимому діапазоні і високим коефіцієнтом відбивання в інфрачервоному. Тому коефіцієнт теплопровідності скла

зменшується від 5,8 Вт/м<sup>2</sup>К (віконне скло 1950 року) до 0,5 Вт/м<sup>2</sup> К (1994 рік). За рахунок цього річна витрата палива на обігрівання 1 м<sup>2</sup> вікна зменшується в 4-5 разів.

**Магнітні композитні матеріали.** Для розмагнічування постійного магніту звичайних розмірів потрібний рух доменних границь. У мікрочастинках може бути один домен. Існування багатьох енергетично не вигідно. Бо доменні межі мають поверхневу енергію: чим менша частинка, тим менші домени, тим більша питома енергія межі. Тому існує критичний діаметр  $D_k$  частинки, коли вона є однодоменною. Однодоменні частинки розмагнічуються поворотом усіх спінів. Для цього потрібна велика коерцитивна сила  $H_c$ . Зі зменшенням  $D < D_k$  зменшується кількість однонаправлених спінів у домені, тому зменшується  $H_c$ . Зі збільшенням  $D > D_k$  у частинці з'являються кілька доменів.

Якщо їх два, то в одному спіні вони направлені в один бік, а в другому – в протилежний. За рахунок цього зменшується сумарне магнітне поле та магнітна енергія. Перемагнічування легко здійснюється поступовою переорієнтацією спінів розташованих біля межі. Вона при цьому рухається. Магнітна енергія частинки наростає і стає максимальною при паралельному розташуванні спінів по всьому об'єму. Тому  $H_c$  зменшується при  $D > D_k$ .

Найбільша  $H_c$  у композитного матеріалу MnBi-Vi, де феромагнітна фаза MnBi у формі волокон. Цей композитний матеріал визначний і тим, що складається з феромагнітних хімічних елементів (їх в таблиці Менделєєва чотири Fe, Co, Ni, Hd).

Спад  $H_c$  при  $D < D_k$  однодоменних частинок та порошкових матеріалів на їхній основі зумовлений явищем супермагнетизму, коли перемагнічування частинок підсилюється тепловими флуктуаціями, подібно до того, як це відбувається при зміні напрямку магнітних моментів окремих молекул парамагнітного газу. Чим менша однодоменна частинка, тим більша імовірність, що енергія теплових коливань буде достатньою для повороту її спінів.

Тому тепло розмагнітить композитні матеріали з дуже малих частинок за відсутності магнітного поля. На це потрібен деякий час, тим більший, чим менша температура.

Композитний матеріал «сталь-Си» одержують прокатуванням пакету фольг. Початкова товщина фольги 20-30 мкм. Прокатують пакет доти, поки фольги не потоншаються до  $h \sim 10$  нм. Це тривалий процес. Вперше довготривалу деформацію використовували індійські, перські та сірійські ковалі для отримання шаруватих і волокнистих структур у шаблях (дамаська та індійська сталі).

Магнітом'які матеріали використовують для виготовлення осердь електромагнітів, антен, трансформаторів тощо. 10-20 електромагнітів здатні утримувати в повітрі вагон вагою 20-30 тонн. Зрозуміло, що магніти мають бути такими ж міцними, як вагонні колеса. На зупинці потягу необхідно, щоб електромагніт був повністю розмагніченим. Тому осердя слід виготовляти з матеріалу, що має малу  $H_c$  тобто з магнітом'якого. Отже, для електромагнітів потрібні композитні матеріали із великою магнітопроникністю, великою міцністю та малою коерцитивною силою.

Витки котушки розтягуються магнітними силами (збільшується радіус витка) і можуть розірватись. Наприклад, у полях 0,5-1 мегаерстед, що їх одержують у імпульсі (розряджаючи через соленоїд батарею конденсаторів), витримують лише дроти з міцної берилійової бронзи. Тому необхідно забезпечити міцність котушці. Котушку й осердя необхідно робити композитними. В осердя вводять неферомагнітні волокна (W, V, SiC). Вирощують евтектичні осердя, в яких матрицею є матеріали з великою магнітною проникністю (сплави з Fe, Ni, Co), а армуючі волокна – з монокарбідів (NbC, TaC). При цьому, однак, зменшується магнітна індукція  $B$ , бо зменшується об'єм феромагнітної складової композитного матеріалу.

Котушку зміцнюють, просочуючи її твердіючими електроізоляційними матеріалами. Але виникала інша проблема – перегрівання витків. Радикальним методом є використання надпровідних матеріалів та температур 80-110 К. Сучасний електромагніт являє собою моноліт із програмованим розташуванням електропровідників, ізоляторів, феромагнетиків, зміцнюючих волокон, трубопроводів з рідким азотом. За складністю він наближається до кістки – природного композитного матеріалу.

**Магнітні композитні матеріали для запису інформації.** Матеріали для запису і зберігання інформації за будовою подібні на композитні матеріали. У полімерній чи металевій неферомагнітній матриці розташовані феромагнітні частинки видовженої форми. Ці частинки повністю занурені в об'єм матриці. Диск з такого матеріалу обертається під електромагнітом. На електромагніт подаються імпульси струму. Виникають імпульси магнітного поля, які намагнічують ті феромагнітні частинки, що виявляються найближчими до полюсів електромагніту в мить появи магнітного імпульсу. Намагнічена ділянка відповідає запису "1", ненамагнічена – запису "нуль". Так записується інформація кодом "нуль-один". При обертанні диска під іншим електромагнітом в останньому індукуються електричні імпульси, за послідовністю яких можна прочитати, що записано. При обертанні диска під електромагнітом, в якому циркулює змінний струм, феромагнітні частинки розмагнічуються. Так здійснюється стирання.

Композитний матеріал для запису інформації не повинен бути магнітожорстким, бо його буде важко намагнічувати-розмагнічувати. Композитний матеріал не може бути занадто м'яким: інформація не має зникати внаслідок спонтанного розмагнічування частинок.

Відстань між частинками мусить бути якомога меншою, щоб записувати якомога більше інформації на одиниці площі. Але при дуже близькому розташуванні частинок вони будуть розмагнічувати одна одну внаслідок магнітостатичної взаємодії. Покриття поверхні диску має бути зносостійкою, з малим коефіцієнтом тертя при випадковому контакті з полюсами електромагніту (ширина повітряного проміжку між ними – кілька мікрон).

Нарешті, композитний матеріал має бути міцним і жорстким, щоб диск не рвався і не дуже змінював свій діаметр при стрімкому обертанні (за рахунок відцентрової сили), яке потрібне для швидкого читання чи запису інформації. Виготовлення таких композитних матеріалів є наукоємною технологією.

Для виготовлення феромагнітних частинок використовують ферити. Вони мають великий електроопір, тому їх можна перемагнічувати на великих частотах, не боячись електромагнітних втрат за рахунок індукованих струмів.

Ферити – це системи з оксидів заліза та оксидів двовалентних (інколи одновалентних) металів. Загальна формула феритів  $MeO \cdot Fe_2O_3$  (Me – символ металу). Для феритів характерно наступне: за відсутності магнітного поля спінові магнітні моменти сусідніх атомів антипаралельні, але сумарне поле ненульове. У феритах є доменна структура. Лінійні розміри доменів 0,001-0,1 мм, магнітний момент домена близько  $10^{15}$  магнітних моментів окремого атома. Товщина міждоменних стінок – кілька десятків атомних відстаней. У феритах є однодоменні, смугові, лабіринтні, циліндричні магнітні структури.

Матрицю композитного матеріалу для запису інформації виготовляють із полімеру або кераміки. Робочий шар композитного матеріалу розташовують на міцній металевій основі, що витримує обертання з частотою до 10000 об/хв. Щоб в основі магнітна головка не індукувала струми, товщину шару композитного матеріалу вибирають такою, аби магнітне поле головки не доходило до основи. Основа з найкращої сталі може витримувати до 40 000 об/хв. Основа з композитного матеріалу на базі графітових волокон – до

100 000 об/хв. Це гранично можливі частоти обертання дисків запам'ятовуючих пристроїв майбутнього.

**Полімерні композитні матеріали для дисплеїв.** До появи композитних матеріалів інженери конструювали машини, пристосовуючись до асортименту матеріалів, які серійно виробляла промисловість. Зараз конструктори мають можливість спочатку конструювати апарат, а потім вимагати новий матеріал для реалізації задуму. Інколи конструюється одночасно і апарат, і матеріал. Розглянемо у зв'язку з цим конструювання наукомісткого виробу, що називається полімерним монітором.

На рис. 1.14 показано будову фрагмента нескінченно довгої молекули поліетилену. Кожний атом обмінюється зі своїм сусідом електроном. Внаслідок цього між атомами встановлюється валентний зв'язок. Якщо полімер опромінити квантами світла, енергія яких достатня для виривання електрона зі зв'язку, наприклад, С-Н, то електрон стане вільним. А на його місці виникне електронна дірка. Якщо електрон залетів далеко від дірки, то рекомбінація не відбувається.

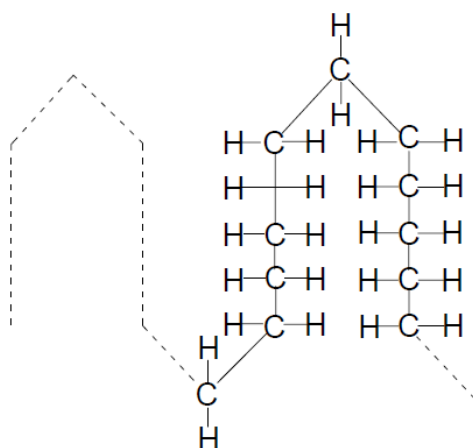


Рис. 1.14. Будова фрагмента поліетиленової молекули зі складками

Електрон і дірка існуватимуть тривалий час. Якщо до молекули прикласти електричну напругу, вона проводитиме струм. Електрони рекомбінуватимуть із дірками, випромінюючи кванти світла. Хімічну будову полімерів можна змінювати в широких межах, додаючи до молекули атоми-донори чи акцептори. Молекула буде поводитись як напівпровідник, витягнутий в атомний ланцюг.

Різні хімічні сполуки дають різні світлові кванти, випромінюють світло різних кольорів; політіюфен – червоний, поліпарафенілен – блакитний, поліфеніленвеніл – зелений, поліацетилен – інфрачервоний. Якщо на підкладку нанести поруч кілька точок із різних речовин і пропускати струм, то око бачитиме світіння цього острівця (пікселя), змішане за кольором. Для того, щоб змішаний колір змінювався за інтенсивністю та забарвленням, необхідно через кожну точку пікселя пропускати свій струм. Розглянемо спочатку будову одноколірного дисплея (рис. 1.15).

На товстий шар захисного полімеру 5 вакуумним розпиленням наносять електропровідні доріжки 2. Потім на шар доріжок виливають розчин полімеру 7. Все обертають із частотою в декілька тисяч обертів за хвилину. Завдяки цьому пластмаса розтікається тонким плоским шаром товщиною 0,1 мкм. Коли розчинник випарується, на шар пластмаси 1 наносять електропровідні металеві прозорі доріжки 3, перпендикулярні



відносно доріжок шару 2. На все це накладають товстий захисний шар 4 із прозорого полімеру.

Лист можна переносити у вигляді рулону. Його можна виготовляти конвеєрним способом. Чистота цеху має відповідати класу 1000. Це означає, що в кубічному футі (1 фут дорівнює 3048 см) міститься менше 1000 пилинок. У звичайному повітрі їх кілька мільйонів. Там, де виробляють вихідні матеріали (полімери), чистота відповідає класу 1-10. Така стерильність приміщення необхідна, щоб забезпечити рівномірність світіння листа композитного матеріалу по всій площі. Пилінка має розміри 5-10 мкм, а товщина шару полімеру – 0,1 мкм. Зрозуміло, що одна пилінка в даній ситуації викличе появу браку матеріалу. Лист композитного матеріалу працює так: на волокно *A* і на волокно шару 3 подають різницю потенціалів. Через об'єм оптичноактивного полімеру, що розділяє ці два волокна, протікає струм. Тому цей об'єм світиться. Інтенсивність світіння тим більша, чим більший тече струм. Щоб одержати картину на всьому листі, на усі волокна програмованим способом подаються електричні напруги. Лист розбито на певні ділянки. Кожну ділянку обслуговує окрема мікросхема, вмонтована у дисплей. Сукупністю мікросхем керує більш загальна мікросхема. Так зменшується кількість провідників у кабелі, яким дисплей з'єднаний із комп'ютером. І все ж недоліком дисплея є розгалуження провідників. Проте і ця проблема розв'язана. Ресурс дисплея – 30 000 годин, що перевершує в 10 разів ресурс кінескопа телевізора. Дисплей перевершує плоскі монітори за рівномірністю кольору та чіткістю зображення, споживає меншу потужність (на одиницю площі), дає більшу яскравість. Назва дисплея – LEP (Light Emitting Polymers).

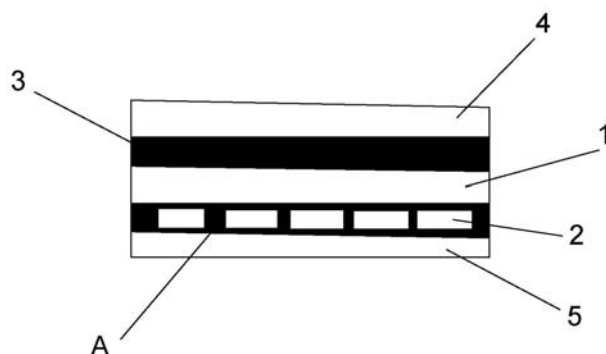


Рис. 1.15. Поперечний переріз композитного матеріалу для одноколірного полімерного дисплея:  
1 – електропровідний полімер, що випромінює світло; 2 – шар паралельних електропровідних (металевих або полімерних волокон, що орієнтовані перпендикулярно до площини стінки; 3 – шар електропровідних волокон, що орієнтовані перпендикулярно до волокон шару; 4, 5 – захисні полімерні шари

Для одержання кольорового зображення виготовляють композитні матеріали, в яких між захисними шарами 4-5 (рис. 1.15) розташовують ще два шари оптично активних полімерів, оточених двома шарами електропровідних волокон кожен. Отже, маємо 9 активних шарів, 2 захисних і 2 ізоляційних. Часто оптично активні полімерні шари роблять подвійними (світлополімер та електропровідний полімер). Отже, лист композитного матеріалу для дисплея містить 13-16 шарів. Припустимо, що нам потрібен дисплей для комп'ютера. Відстань від площини екрана до очей 50-60 см. Розрізняваний інтервал ока на цій відстані становить 50-60 мкм. Аби око не бачило окремих точок на екрані, необхідно, щоб відстань між провідними волокнами була 30-40 мкм. Тоді діаметр окремої точки екрана

становитиме також 30-40 мкм. У сучасних кінескопних дисплеях діаметр точки еквівалентний 220-290 мкм. Чим менший діаметр точки, тим чіткіше буде зображення. Ідеальне зображення – при діаметрі точки 30-40 мкм (при відстані до екрана 50-60 см).

**Електропровідні композитні матеріали.** Надпровідні матеріали характеризуються такими параметрами. За температури меншої за критичну  $T_k$  зникає електричний опір. Якщо збільшувати струм, то при певному критичному значенні  $I_k$  зникає надпровідність, її руйнує магнітне поле критичної величини  $H_k$ .

Для поліпшення надпровідних параметрів композитного матеріалу треба зменшувати товщину шару  $h$  і вводити до композитного матеріалу надпровідну матрицю, яка б зменшувала ефект близькості. Дана матриця мусить мати велику теплопровідність, щоб відводити тепло від волокон, які з певної причини (наприклад, струм локально зріс до значення  $I > I_k$ ) втратили надпровідність і почали нагріватись. Якщо теплопровідність матриці недостатня, то локальне нагрівання волокна швидко перекинеться на сусідні волокна, і кабель із композитного матеріалу зруйнується, адже по ньому проходить великий струм. Оскільки процес руйнування кабелю лавиноподібний, то необхідно збільшити час руйнування, Щоб автоматика встигла відключити кабель від джерела струму. Для цього збільшують об'ємну частку матриці. Тоді, при втраті волокнами надпровідності, матриця деякий час (поки не нагріється) бере на себе той струм, що протікав по волокнах.

Доцільно використовувати надпровідні матеріали в пристроях великої потужності. Наприклад, електродвигун тролейбуса діаметром 30-40 см важить понад 100 кг. Електродвигун такої ж потужності з надпровідних матеріалів має діаметр 7-10 см та важить 5-8 кг і має значно більший коефіцієнт корисної дії. Економією електроенергії компенсуються витрати на охолодження. Якщо надпровідні волокна виготовлено з надпровідної кераміки, то для охолодження двигуна можна використати порівняно дешевий рідкий азот.

**Композитні матеріали для ядерної енергетики.** Композитним матеріалам, які використовують у ядерних реакторах, слід мати такі параметри: велика теплопровідність, малий коефіцієнт термічного розширення, значна міцність; стійкість проти ударів, утоми і повзучості; значні температури плавлення та випаровування; сумісність із матрицею та малі коефіцієнти дифузії; стійкість до окислення.

Реактор із турбіною – це теплова машина, коефіцієнт корисної дії якої тим вищий, чим вища температура в реакторі і чим нижча температура пари при виході з турбіни.

Високу температуру плавлення мають оксиди, карбіди, графіт. Тому паливні елементи (в них виробляється тепло) можна виготовляти з  $UO_2$ ,  $U_3O_8$ ,  $(Th,U)C_2$ ,  $UC_2$ ,  $UC$ . Для матриці композитного матеріалу підходять матеріали, які уповільнюють нейтрони:  $BeO$ , піролітичний вуглець, графіт. При уповільненні нейтрона зменшується довжина його хвилі, а "діаметр" стає більшим. Тому в процесі руху нейтрон може зустріти ядро урану та поглинутись ним в результаті чого ядро розпадається – з виділенням тепла (його несуть уламки ядра) та нових швидких нейтронів. Останні «малі», оскільки швидкі, в них коротка довжина хвилі.

При поділі ядер виробляються газоподібні продукти. Вони шкідливі для довкілля. Тому в композитного матеріалу мусить бути шарувата оболонка, за структурою схожа на головку капусти. Частина оболонок (із дрібнодисперсного вуглецю) поглинає газу, а частина (з щільного безпористого  $SiO$  – не випускає газу з об'єму, де здійснюється поділ. Структура композитного матеріалу має бути такою, щоб тепло не затримувалось в об'ємі. Потужність реактора регулюють зменшенням чи збільшенням кількості нейтронів шляхом їх поглинання.

Для поглинання нейтронів використовують композитні матеріали, які містять переважно атоми бору.

В атомній галузі найчастіше використовують композитні матеріали для захисту від опромінення. Від електронів та  $\alpha$ -променів захистом може бути металева фольга і навіть папір, оскільки електрони легко поглинаються будь-якою речовиною (навіть повітрям). Від нейтрино захисту нема – вони пронизують наскрізь високі гори і навіть земну кулю. Захищатись потрібно від нейтронів, рентгенівського та гамма-проміння.

Головним важким захисним матеріалом є бетон. Легкий захист рухомих об'єктів, апаратури і людей від нейтронів здійснюють композитні матеріали, що містять водень (вода, пластмаси) і бор. Для захисту від гамма-променів та нейтронів – композитні матеріали з водню, бору і частинок свинцю.

**Радіопоглинаючі матеріали.** Радіопоглинаючі матеріали – це матеріали, що поглинають енергію радіохвиль. Вони використовуються для захисту людей і апаратури від радіохвиль, а також для маскуванню військових об'єктів (протидія радіолокаторам).

Ми живемо в радіочастотному "смогові". Радіохвилі довжиною від 1000 м до 3 см випромінюють антени радіостанцій, телестанцій, радіолокаторів, релейного і сотового зв'язку, мобільні телефони, кухонні високочастотні печі, кінескопи телевізорів і комп'ютерів, люмінесцентні лампи, лінії живлення радіоточок.

Тому наростає кількість захворювань (нервові хвороби, новоутворення тощо). Профілактика їх – це захист від радіохвиль за допомогою заземлених сіток, одягу, шоломів, панелей, екранів, спеціального віконного скла.

Повністю захиститись від радіохвиль неможливо. Всі екрани так чи інакше радіопрозорі. Радіопрозорість вимірюється відношенням величини потужності потоку випромінювання, що пройшло крізь шар матеріалу одиначної товщини, до величини потужності потоку, що увійшов у матеріал.

За принципом дії радіопоглинаючі матеріали розділяють на інтерференційні, градієнтні і комбіновані. По суті всі вони є композитними матеріалами.

Керамічні поглиначі можуть розігріватись внаслідок поглинання енергії до температури 1500 К. Якщо металеву поверхню літака покрити радіопоглинаючим шаром, то електромагнітна енергія радіолокатора, що відбилась від металевої поверхні, значно ослабне, не повернеться до радіолокатора. Літак не буде зафіксовано. Радіопоглинаючі покриття зменшують дальність дії радіолокатора більш, ніж утричі. Американський бомбардувальник "Стелс" довго називали невидимкою. Невидимість йому забезпечує те, що:

- значна частина поверхонь, які відбивають радіолокаційний промінь, виготовлено з радіопоглинаючих композитних матеріалів;

- металеві поверхні мають покриття із радіопоглинаючих матеріалів.

Додатковий захист забезпечується формою літака. Коли дивитись на нього спереду, то можна помітити, що він збудований неначе з плоских плит, розвернутих відносно напрямку польоту так, що відбиті від плит промені не досягають радіолокатора.

Існують інші хитрощі наукоємних технологій. У 2002 році США звинуватили Україну в продажу Іраку радіолокаторів "Кольчуга", вимагали розкрити ноу-хау. З формальної точки зору радіолокатор – не наступальна зброя, якщо він не встановлений на літаку чи військовому кораблі, "Кольчуга" – радіолокатор наземного базування. Він є елементом оборони країни, на чий території встановлений. У нього немає навіть радіолокаційного променя. Літаки він "бачить" завдяки тому, що вони самі випромінюють електромагнітні промені, особливо тоді, коли скидають бомби чи запускають ракети.

**Медична сфера застосування композитних матеріалів.** Звукопоглинаючі композитні матеріали виготовляють із волокон та шарів, слабо з'єднаних між собою, тобто пористих. Листи скріплюють у пакет так, щоб між ними були повітряні проміжки.

Вкладиші для вух (індивідуальний захист робітників) виготовляють із матеріалів, що містять слабо з'єднані між собою волокна нанокристалічного масштабу.

Медичні композитні матеріали використовують для виготовлення ендопротезів, адсорбентів. Ліки також у переважній більшості – композитні.

Спроба створити композитний вузол метал-покриття-капсула-живе тіло при зубному протезуванні хоч і вважається вдалою, проте відсоток браку в практичній стоматології ще досить вагомий. Складність межі живе тіло-метал зумовлена факторами:

- сили зв'язку між атомами металу і молекулами живої тканини слабкі (водневі, Ван-дер-Ваальсівські);
- у переважній більшості випадків метал хімічно агресивний до живого тіла;
- захисні сили організму прагнуть або витіснити метал із тіла, або створити навколо нього капсулу з речовини, схожої за властивостями на шкіру.

Особливий вид ендопротезів – суглоби (колінний, тазовий). Це великі об'єкти, тому їх недоцільно виготовляти зі сплавів благородних металів. Використовують метали, що пасивуються, наприклад титан. При контакті з живою кісткою титанова поверхня окислюється, покривається щільною і міцною плівкою оксиду і стає пасивною до живої тканини.

Частину ендопротезу, що вставляється в кістку, покривають шаром цементу. Виникає композит «кістка»-«цемент»-«оксид титану»-«титан». Трибоповерхні (чашечка і півсфера), покривають шарами міцного високомолекулярного поліетилену з малим коефіцієнтом тертя. Штучний суглоб необхідно змінювати через 10 років, бо цементний шар руйнується, внаслідок чого зменшується міцність з'єднання кістка-метал.

Ведуться пошуки щодо вдосконалення даного з'єднання. Для цього розробляють нові матеріали на основі Ni, Cr, Co, Mo, графіту. Шукають біологічно активний цемент, який би мав хорошу адгезію до металу і зрощувався б із кісткою.

У медицині широко використовують суспензії – суміші твердих частинок у рідині. Розглянемо особливості таких композитних матеріалів на прикладі високодисперсного кремнію (ВДК). Діаметр частинок ВДК близько 10 нм. Питома поверхня – 50-500 м<sup>2</sup>, густина порошку 30 кг/м<sup>3</sup>. Використовують аморфні частинки сферичної форми, що важливо для хорошої сумісності ВДК із біосередовищем (частинки неправильної форми з гострими кінцями викликають силікоз). Електронна структура фрагмента поверхні SiO<sub>2</sub> схожа на електронну структуру певних ділянок білкової молекули. Тому білок добре адсорбується частинкою ВДК. ВДК добре адсорбує і мікроби – до 9 млрд на грам сорбенту. Частинки ВДК склеюють мікроорганізми в мертвий конгломерат. Вони зв'язують також білкові токсини, якими бактерії отруюють хворих. Тому ВДК – ефективний сорбент при харчових отруєннях, токсикоінфекції, холері, сальмонельозі, дизентерії, гнійно-запальних хворобах тощо. На базі ВДК створено спектр композитних матеріалів для стоматології.

ВДК використовують як матрицю для композитних ліків. При цьому частинка ВДК адсорбує активну компоненту ліків, потрапляє в хворий орган і повільно віддає ліки. Тому вони діють довше та рівномірніше в часі.

## Частина 2. ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ

### 2.1 Класифікація полімерних композитних матеріалів

Полімерні композитні матеріали (ПКМ) класифікують за наступними ознаками:

1. за кількістю компонентів:

- двокомпонентні;
- полікомпонентні:
  - ❖ трикомпонентні, які поєднують дисперсні частинки і короткі волокна;
  - ❖ поліволокнисті гібридні, які поєднують волокна (склоорганопластики) з близькою або різною здатністю до деформування (скловуглепластики) (рис. 2.1, а);
  - ❖ поліматричні структури, наприклад, на основі поєднання термореактивних і термопластичних в'язучих (рис. 2.1, б).

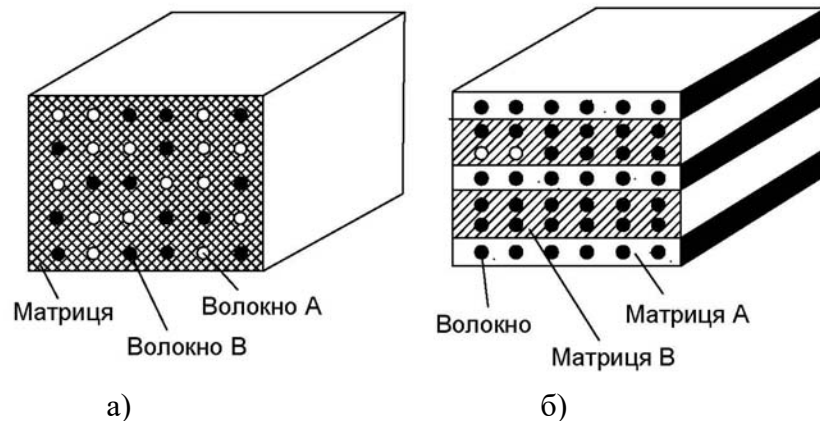


Рис. 2.1. Поліволокнистий (а) і поліматричний (б) ПКМ

2. за природою матриці:

- термореактивна;
- термопластична;
- гібридна.

3. за природою наповнювачів:

- органічні;
- неорганічні;
- комбіновані.

4. за формою армуючих компонентів:

- дисперсні;
- волокнисті;
- пластинчасті (листові);
- комбіновані.

5. за структурою:

- матричні;
- пошарові.

Полімерні композитні матеріали, які містять дисперсний наповнювач (порошок, лусочки, короткі волокна тощо) називають **наповненими**. Полімерні композитні матеріали, що містять армуючі довгомірні елементи (волокна, сітки, тканини тощо), називають **армованими**. Матричні ПКМ, армовані волокнами отримують назву за матеріалом армуючих волокон: наприклад, матеріали, армовані скляними волокнами, називаються **склопластиками**, вуглецевими – **вуглепластиками**, органічними – **органопластиками**, борними – **боропластиками**, базальтовими – **базальтопластиками** тощо. Природно, більш повними виявляються назви ПКМ, які об'єднують обидві ознаки (матеріал матриці і наповнювача): епоксисклопластики, феновуглепластики, а також в розгорнутому вигляді: поліамідні органопластики, поліефірні боропластики тощо.

**Шаруватими** називають матеріали, що складаються з шарів полімеру і металу або іншого монолітного матеріалу (кераміки), які чергуються. До них можна віднести фольговані полімерні плівки, полімерні покриття, що наносяться на різні металеві, керамічні та інші поверхні.

6. За направленням властивостей і схемою армування (табл. 2.1):

- ізотропні (квазіізотропні);
- анізотропні:
  - ❖ одномірноармовані (однонаправлені);
  - ❖ двомірно- або плоскоармовані:
    - ортотропна – орієнтація під кутом  $90^\circ$ ;
    - косокутова – орієнтація волокон;
    - хаотична структура.
  - ❖ тримірно- або просторово армовані.

7. за способом виготовлення ПКМ:

- просочені,
- пресовані,
- литі,
- спечені,
- напилені,
- формовані,
- штамповані,
- намотані,
- екструдовані,
- пултрудовані,
- комбіновані.

**Одностадійні методи:** екструзія і «мокре» намотування, пултрузія (протягування), вакуумне формування.

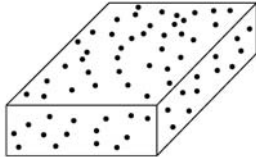
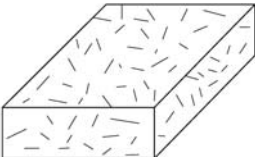
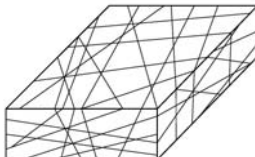
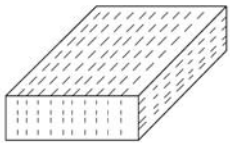
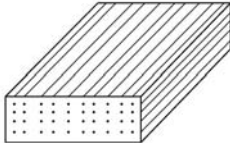

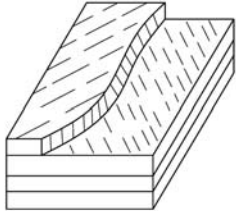
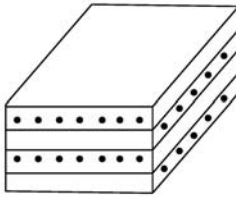
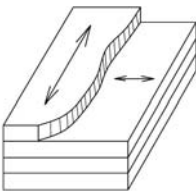
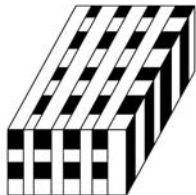
**Двостадійні методи** попереднього отримання просочених в'язучих неорієнтованих (премікси) або орієнтованих (препреги) волокнистих матеріалів (напівфабрикатів) з подальшим формуванням матеріалу (ламінату) методами «сухого» намотування, пресування, автоклавного формування.

8. за об'ємним вмістом наповнювача:

- низькоармовані (30-40 %);
- армовані (50-75 %);

- високоармовані;
- граничноармовані (75-95 %);

Таблиця 2.1. Схеми армування

Схеми армування	Види армуючих елементів			
	Рівновісні частинки	Дискретні волокна	Неперервні волокна	Плівки
Хаотична				-
Одно-мірна	-			
Двомірна	-			
Тримірна	-	-		-

9. За рівнем властивостей:

- низькоміцні, міцні, високо- і надвисокоміцні;
- горючі, важкогорючі і негорючі тощо.

10. За експлуатаційним призначенням:

– **конструкційні:** антифрикційні; фрикційні; хімічно стійкі (антикорозійні); електротехнічні; теплоізоляційні; звукоізоляційні; газоізоляційні; магнітні; оптичні.

– **функціональні:**

- однофункціональні звукоізоляційні (конструкційні);
- багатфункціональні, здатні до самодіагностики («розумні»);
- багатфункціональні, здатні до самодіагностики і самоадаптації («інтелектуальні»). Ці матеріали повинні вміти розпізнавати виникаючу ситуацію (сенсорна функція), аналізувати її і приймати рішення (процесорна функція), а також здійснювати необхідну реакцію (виконавча функція).

Велику кількість наповнювачів можна класифікувати за різними ознаками: походженням, будовою та розміром частинок, дією в полімерних композитах і каучуках. І. Гасманом була запропонована класифікація наповнювачів за походженням (рис. 2.2).

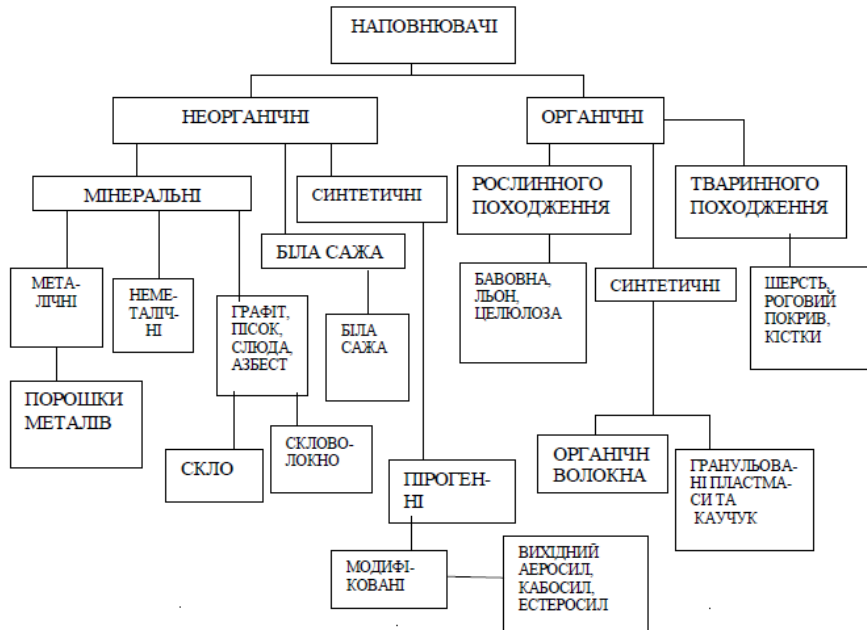


Рис. 2.2 Класифікація наповнювачів

На рис. 2.3 представлено класифікацію наповнювачів за розмірами та будовою частинок.

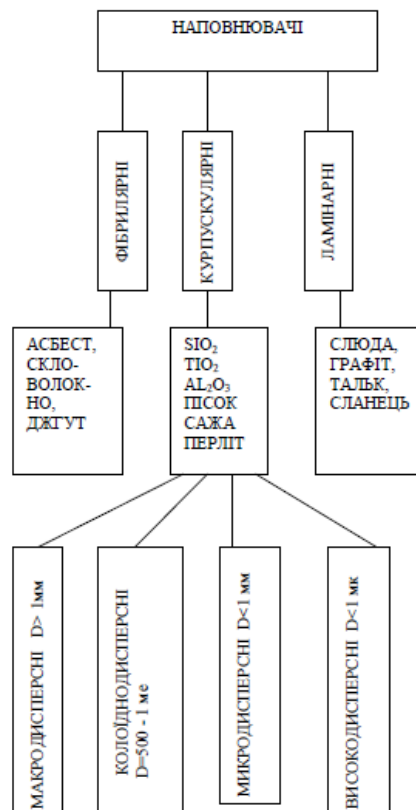


Рис. 2.3. Класифікація наповнювачів за розмірами та будовою частинок



## 2.2. Фізико-хімічні процеси на поверхні розділу матриця-наповнювач

Аналізуючи процеси, що відбуваються на межі поділу, перш за все мають на увазі **змочування і адгезію**.

В процесі змочування формується поверхня розділу між рідиною (в'язучим) і твердим тілом. Змочування наповнювача в'язучим – необхідний етап виготовлення будь-якого композиту. Змочувальну здатність в'язучого, визначають за крайовим кутом змочування  $\theta$  між твірною поверхні краплі в'язучого, нанесеної на плоску поверхню, та поверхнею (рис. 2.4).

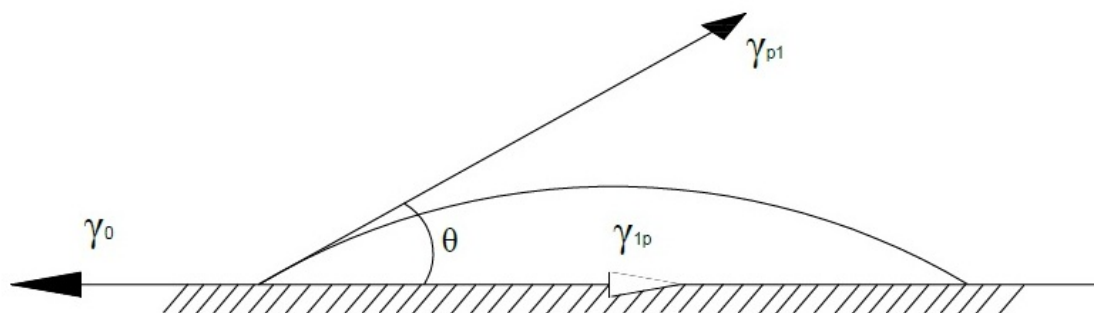


Рис. 2.4. Крапля рідини (в'язучого) на твердій поверхні

Встановлення крайового кута  $\theta$  – процес кінетичний, протягом якого кут змочування змінюється, досягаючи свого рівноважного значення  $\theta_{рівн}$  (рис. 2.5). Значення  $\theta_{рівн}$  є характеристикою змочування. Однак на практиці значення  $\theta_{рівн}$  досягається не завжди, і тоді використовують крайовий кут, виміряний за даного часу контакту.

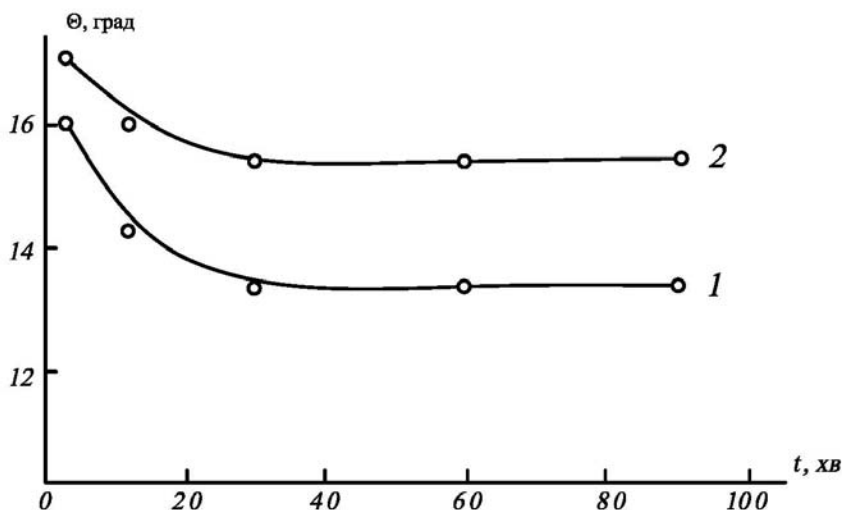


Рис. 2.5. Кінетика змочування волокон різної хімічної природи в'язучим ЕДТ-10:  
1 – сталевий дріт діаметром 50 мкм; 2 – скловолокно діаметром 40 мкм

**Рівноважний крайовий кут** – величина термодинамічна, яка не залежить від способу вимірювання. Згідно формули:

$$\cos\theta = (\gamma_0 - \gamma_{lp}) / \gamma_{pl}$$

впливає, що  $\theta_{pivn}$  залежить тільки від природи дотичних середовищ (від поверхневого натягу на межі) і не залежить, наприклад, від діючої на тіло сили тяжіння. Однак поверхневий натяг та крайовий кут, дуже чутливі до стану поверхонь розділу, до їх чистоти. Крайовий кут змочування характеризує процес утворення адгезійного з'єднання. Ще одна величина, яка використовується при описі цього процесу – термодинамічна робота адгезії  $W_{адг}$ :

$$W_{адг} = \gamma_{pl}(1 + \cos\theta)$$

де  $\gamma_{pl}$  – поверхневий натяг змочувальної рідини на межі розділу з повітрям.

Добре змочування, тобто утворення добре сформованої (без дефектів і пор) поверхні контакту між в'язучим і наповнювачем – необхідна, хоча і не завжди достатня, умова високої адгезії.

**Адгезія** – утворення зв'язків між поверхнями розділу двох різнорідних конденсованих тіл, що перебувають у контакті. В результаті на поверхні розділу утворюється адгезійне з'єднання. У полімерних волокнистих композитах адгезійне з'єднання виникає на поверхні розділу між наповнювачем (волокном) і в'язучим. Компонент, який знаходиться в твердому стані, називається **субстратом** або **підкладкою**; компонент, що знаходиться в рідкому стані – **в'язучим** або **адгезивом**.

Під час отримання композитів на основі реактопластів адгезив наносять на волокна у вигляді багатокомпонентних рідин, що містять олігомери, твердники, активні розріджувачі, розчинники, наповнювачі тощо; при виготовленні композитів на основі термопластів – у вигляді розплавів або розчинів полімерів. Після виготовлення композиту в'язуче і наповнювач знаходяться в твердому (або високоеластичному) стані. Відповідно, сформоване адгезійне з'єднання являє собою тверде тіло з чітко вираженою межею поділу фаз.

Змочування і адгезія виконують істотну роль не тільки під час армування полімерів волокнами, але і під час введення в полімерну матрицю дисперсних наповнювачів будь-якої природи. Так само, як в волокнистих композитах, процеси, що відбуваються на поверхні розділу полімер-частинки наповнювача, впливають на пористість матеріалу і весь комплекс його фізико-механічних властивостей. Однак виміряти (тобто оцінити кількісно) крайові кути змочування, термодинамічну роботу адгезії і адгезійну міцність в системах полімер-частинки наповнювача на сьогодні не є можливим через відсутність відповідних методів вимірювання. Про процеси, що відбуваються на межі поділу в таких системах, судять побічно – за зміною фізико-механічних характеристик одержуваних матеріалів. Найбільш об'єктивні висновки можна зробити під час обробки частинок наповнювача, так як в цьому випадку все визначається зміною взаємодій на межі розділу (властивості матриці в об'ємі практично не змінюються). В інших випадках (наприклад, при зміні температурно-часових умов отримання і випробування) змінюються не тільки поверхневі, але і об'ємні властивості матриці.

Адгезійна міцність (її також називають міжфазною міцністю, міцністю границі розділу, міцністю зчеплення) служить кількісною мірою адгезії, тобто кількісною мірою сил зчеплення адгезиву і субстрату. Якщо крайовий кут змочування характеризує процес утворення адгезійного з'єднання, то адгезійна міцність – процес його руйнування.

У композитах міцність зчеплення компонентів визначає ефективність передачі напружень через межу розділу. У пластиках, армованих волокнами, від міжфазної міцності в значній мірі залежить механізм руйнування матеріалу. Тому межу розділу часто розглядають як третій компонент композиту (на додаток до наповнювача і в'язучого). Для створення волокнистих композитних матеріалів з прогнозованими експлуатаційними властивостями, необхідно знати, яким чином властивості композиту залежать від адгезійної міцності з'єднань в системі «волокно-матриця» (рис. 2.6). Якщо повністю відсутня адгезія, тоді не існує і композиту, а міцність матеріалу дорівнює міцності незв'язаного пучка волокон. При досить високій адгезії «слабкою ланкою» в матеріалі (місцем, звідки розпочинається руйнування) виявиться матриця або волокна. Властивості такого композиту від міцності на межі розділу можуть і не залежати (область II). Це так звана область «ідеальної» адгезії. Знаючи межі ділянки II (рис. 2.6), можна дати відповідь на питання про те, до яких меж необхідно прагнути покращувати адгезію, щоб можна було максимально використовувати міцність наявних волокнистих наповнювачів. Таким чином, міцність композиту буде монотонно зростаючою функцією адгезійної міцності тільки в обмеженому інтервалі значень  $\tau_0$  (область I). На рисунку відзначена і гіпотетична область III, де зростання адгезії може призводити до зниження міцності армованого пластику.

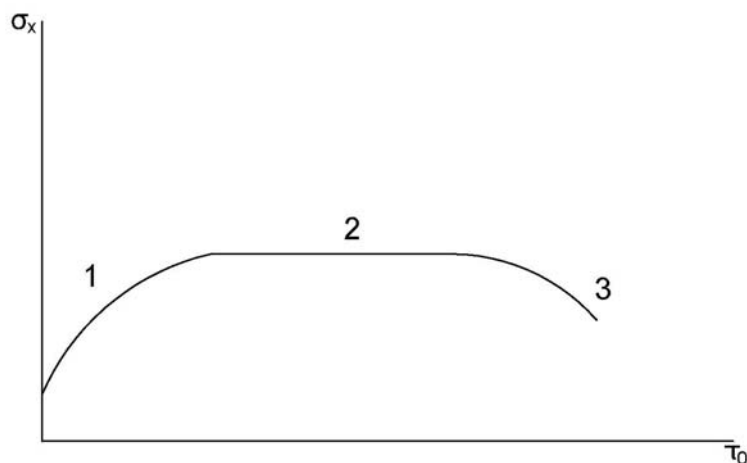


Рис. 2.6. Схема залежності міцності композитів  $\sigma_k$  від адгезійної міцності з'єднання волокно-матриця  $\tau_0$

У органопластиках, де армуючими елементами є полімерні волокна, в формуванні поверхні розділу між матрицею і наповнювачем суттєвий вплив мають не тільки процеси змочування, а й процеси дифузії матриці у волокно.

Це істотно відрізняє адгезію рідких олігомерів (полімерів) до полімерних волокон від їх адгезії до скляних, вуглецевих, базальтових і інших мінеральних волокон, де дифузія адгезиву в субстрат неможлива. Полімерне волокно може взаємодіяти з компонентами в'язучого не тільки на межі розділу, але і в об'ємі. Дифузія призводить до виникнення розмитої межі розділу. В результаті міжфазна область в органопластиках може мати значну протяжність і поширюватися як на шар матриці, що прилягає до волокна, так і на оболонку полімерного волокна. Глибина, на яку адгезив проникає в

субстрат, залежить не тільки від природи адгезиву і субстрату, але й від температурно-часових умов формування з'єднань. Звідси зрозуміло, що при вивченні адгезії в системах полімерне волокно-матриця необхідно особливо ретельно аналізувати характер руйнування і контролювати час, протягом якого рідке в'язуче контактує з волокном з моменту нанесення до початку процесу затвердіння.

### **2.3. Основні види в'язучих для полімеркомпозитних матеріалів**

Першими композитними матеріалами полімерної природи були фенопласти на основі фенолформальдегідних олігомерів, наповнених деревним борошном.

Надалі протягом тривалого часу терморективні олігомери залишалися основним видом в'язучих, на базі яких були розроблені текстоліти, древопластики (з березового шпону) та інші композитні матеріали.

Терморективні в'язучі на базі низькомолекулярних олігомерів різної природи мають ряд властивостей, завдяки яким вони протягом багатьох років отримали широке застосування. Це низька в'язкість олігомерів та їх розчинів, висока просочувальна здатність, відносно низькі температури затвердіння, дешевизна і доступність.

Однак у міру розширення областей та об'ємів їх застосування виявилось, що їм притаманний і ряд недоліків. Це в першу чергу обмежений час зберігання напівфабрикатів, токсичність застосовуваних розчинників, відносно висока пористість одержуваних матеріалів, тривалість циклів формування (через необхідність термообробки).

Тому з середини ХХ ст. в якості в'язучих ПКМ у все більш широких масштабах починають застосовуватися термопластичні полімери. Незважаючи на ряд складнощів технологічного характеру, використання термопластів дозволило істотно розширити температурний інтервал експлуатації ПКМ, різко підвищити комплекс механічних характеристик, в першу чергу ударних, знизити пористість і підвищити продуктивність.

При використанні в якості в'язучих термопластичних полімерів для регулювання швидкості і якості просочення в'язучим наповнювача в його склад може входити значне число компонентів – розчинники, розріджувачі (в тому числі активні), пластифікатори, поверхнево-активні речовини, апрети, стабілізатори (для захисту від термічної і термоокислювальної деструкції) тощо. Найважливішим завданням під час приготування в'язучого є рівномірне розподілення компонентів в його об'ємі. Використання в якості в'язучого терморективних олігомерів і полімерів передбачає включення до їх складу речовин, які дозволяють регулювати технологічні властивості як на стадії просочення (в першу чергу реологічні), так і на стадії затвердіння (швидкість і глибина затвердіння, ступінь конверсії реакційноздатних груп, екзотермічний ефект). До їх числа відносяться розріджувачі, загушувачі, ініціатори, прискорювачі полімеризації, каталізатори поліконденсації відповідно до особливостей конкретного виду в'язучого.

При виборі в'язучого доводиться враховувати досить суперечливі вимоги – поєднання високої міцності і теплостійкості, стійкості до розтріскування при ударному навантаженні і необхідної технологічності, що забезпечує можливість отримання різних виробів. Тому, крім оцінки експлуатаційних властивостей в'язучого (механічні властивості, теплостійкість, діелектричні властивості), необхідно враховувати також його

технологічні властивості (в'язкість, температура і швидкість затвердіння, час гелеутворення).

У процесі отримання виробів в'язуче в результаті фізичних та хімічних процесів перетворюється в матрицю, яка забезпечує монолітність ПКМ.

В останні роки все ширше в якості в'язучих знаходять застосування також суміші на основі обох типів полімерів, а також різні типи модифікованих в'язучих.

### 2.3.1. Термореактивні в'язучі (олігомери)

**Фенолформальдегідні полімери** (рис. 2.7, а) використовують у виробництві різних композитних матеріалів – прес-порошків, волокнітів, шаруватих пластиків тощо. Вироби (рис. 2.7, б) на основі фенолформальдегідних полімерів характеризуються високою механічною міцністю, теплостійкістю, стійкістю до кислот, добрими електроізоляційними властивостями.



Рис. 2.7. Загальний вигляд фенолформальдегідної смоли (а) та вироби з фенопластів (б)

Карбонізовані і графітові фенолформальдегідні матеріали знайшли широке застосування в якості теплового захисту в авіаційній і космічній техніці.

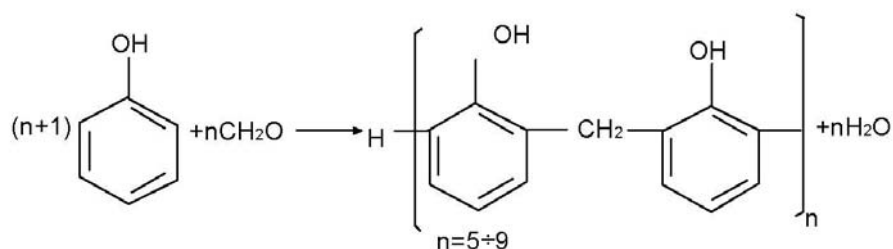
Широке застосування фенолформальдегідних олігомерів обумовлено низькою вартістю сировини, його доступністю, легкістю отримання сировини і переробки композитних матеріалів, високими споживчими властивостями виробів.

Фенолформальдегідні олігомери отримують реакцією фенолу з формальдегідом. На початкових стадіях реакції утворюються низькомолекулярні (молекулярна маса не вище 1500-2000) речовини – олігомери, які добре розчинні в органічних розчинниках.

Термопластичні (новолачні) олігомери отримують взаємодією надлишку фенолу з формальдегідом (мольне співвідношення 1:0,78...0,86) за наявності каталізаторів, тоді як термореактивні (резольні) олігомери синтезують при надлишку формальдегіду (мольне співвідношення 1:1,1...2,1) в присутності основ.

На основі фенолформальдегідних олігомерів і різних наповнювачів отримують композитні матеріали – **фенопласти**.

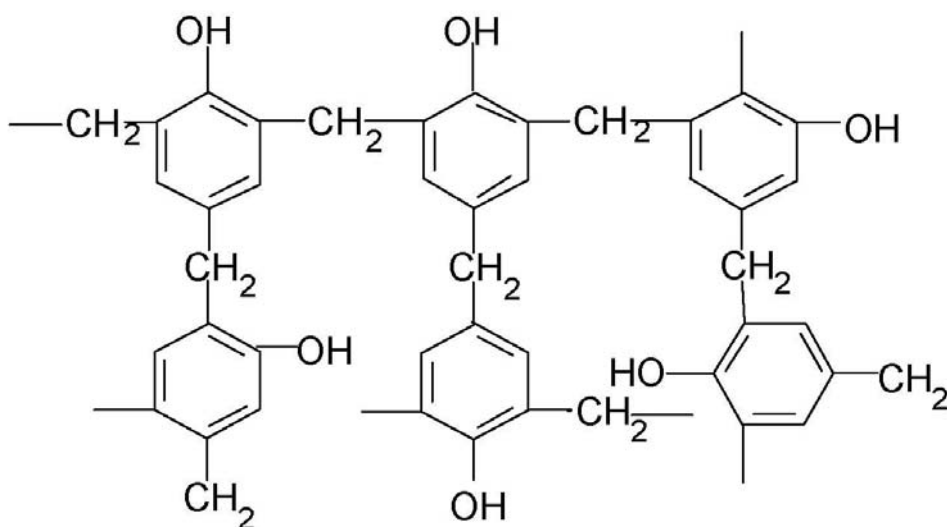
У загальному вигляді процес отримання новолачних олігомерів може бути представлений схемою:



У молекулах новолаків є активні атоми водню в орто- і параположеннях до фенольних гідроксильних груп. При обробці новолаків формальдегідом в присутності основ можна отримати резольні олігомери (резולי).

Новолачні олігомери представляють собою тверді термопластичні продукти від світло-коричневого до темно-коричневого кольору, добре розчинні в спирті і ацетоні, але нерозчинні в ароматичних вуглеводнях.

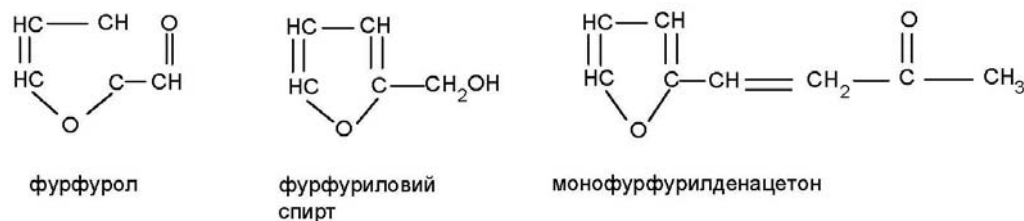
Для отримання резиту до складу резольних олігомерів вводять твердник, зазвичай гексаметилентетраамін. Під час нагрівання резולי поступово тверднуть (кислоти каталізують цей процес), тобто перетворюються в полімери просторово-сітчастої будови – **резиту**. Будову полімеру в стадії резиту можна представити таким чином:



Резольні олігомери, залежно від призначення, випускаються промисловістю у вигляді рідких і практично безводних або твердих (сухих) резолів. Крім того, випускають резולי для лаків (спиртові розчини), емульсійні олігомери (вміст води до 30 %) і фенолоспирти (водорозчинні початкові продукти конденсації фенолу з формальдегідом). Резольні олігомери застосовують для виготовлення значно ширшого кола композитних матеріалів в порівнянні з новолачними олігомерами, тому асортимент резолів значно ширший асортимент новолаків.

Фенолформальдегідні полімери просторово-сітчастої будови (резиту) характеризуються досить високою термічною стабільністю. Так, вироби на їх основі витримують тривалий вплив температур до 200 °С, протягом доби – 200-250 °С, протягом декількох хвилин – 500-1000 °С, протягом декількох секунд – 1000-1500 °С. При температурах вищих 250 °С полімери утворюють термостійкий, міцний вуглецевий продукт.

**Фуранові полімери** (рис. 2.8, а) відносяться до гетероциклічних високомолекулярних сполук, що утворюються з фуранових з'єднань: фурфуролу (рис. 2.8, б), фурфурилового спирту і фурфуриліденкетонів, наприклад, монофурфуриліденацетона:



Залежно від хімічної природи застосованих мономерів фуранові полімери поділяються на фурфурольні, фурилові і фурфурацетоніві.

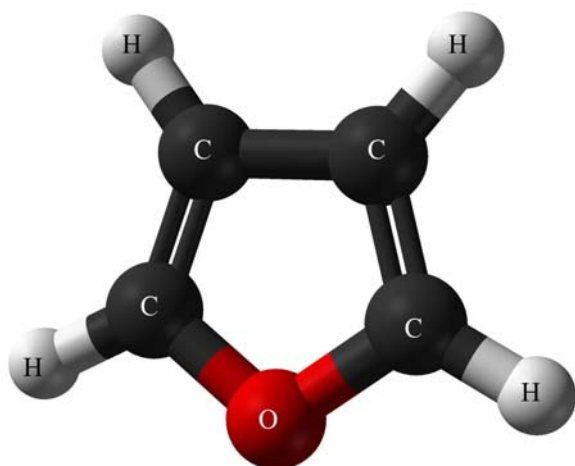


Рис. 2.8. Ланка полімеру фурану (а) та фурфурол (б)

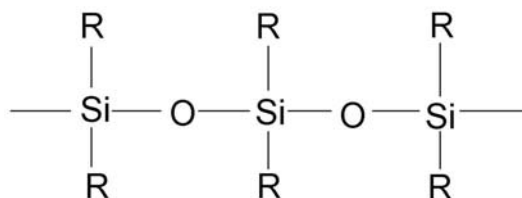
Висока функціональність похідних фурану (наявність ненасичених зв'язків, карбонільних і гідроксильних груп, а також рухомих атомів водню) дозволяє отримувати на їх основі термореактивні олігомери і нерозчинні густосітчасті полімери. Останні характеризуються високою теплостійкістю, хімічною стійкістю і піролітичним залишком (коксове число 85-90 %). При карбонізації фуранові полімери утворюють більш щільний і більш міцний кокс порівняно з фенолформальдегідними олігомерами, і застосовуються у

виробництві вуглець-вуглецевих композитних матеріалів. Крім того, слід зазначити доступність сировинної бази для виробництва фуранових мономерів.

Олігомери представляють собою в'язкі рідини, добре розчинні в ацетоні, спирті, бензолі. Тверднення олігомерів відбувається внаслідок розкриття подвійних зв'язків в фуранових циклах і проводиться при 120-140 °С в присутності сильних органічних кислот або при 20-25 °С в присутності сульфокислот.

**Кремнійорганічні полімери (поліорганосилоксани)** (рис. 2.9) у своїх молекулах поряд з органічними радикалами і угрупованнями містять також атоми кремнію. Серед кремнійорганічних полімерів найбільше застосування знайшли поліорганосилоксани, що мають ряд цінних, часто унікальних, властивостей. В першу чергу, це високі термо-, морозо- і світлостійкість, хороші діелектричні показники, високі водо- і атмосферостійкість, стійкість до слабких кислот і лугів.

Полімерні ланцюги поліорганосилоксанів складаються з почергових атомів кремнію і кисню і «обмежені» органічними радикалами:



де R — алкіл- або арилгрупа.

Унікальні властивості поліорганосилоксанів, в першу чергу висока термостійкість (до 400-500 °С), визначаються специфічним характером зв'язку Si–O (енергія зв'язку Si–O = 422-494 кДж/моль, тоді як C–C = 262 кДж/моль).



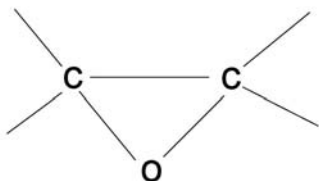
Рис. 2.9. Загальний вигляд кремнійорганічного лаку

**Епоксидні олігомери** є одним з кращих видів в'язучих для багатьох наповнювачів. Перевагами епоксидних смол (рис. 2.10) є: висока адгезія до більшості наповнювачів,



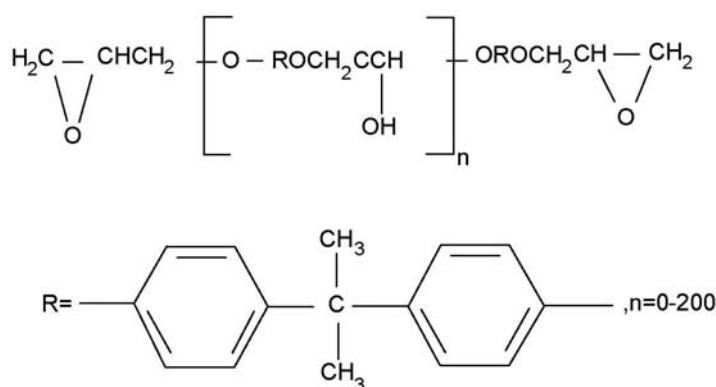
відсутність виділення летких побічних продуктів при твердненні, знижена усадка порівняно з фенольними і поліефірними матеріалами, висока хімічна стійкість, добрі електроізоляційні показники.

До епоксидним сполук відносять речовини, що містять в молекулах епоксидні групи:



Епоксидні сполуки зазвичай отримують взаємодією протонодонорних сполук (феноли, спирти, аміни, карбонові кислоти) з епіхлоргідрином.

Таким чином отримують епоксидні олігомери і полімери загальної формули:



На відміну від діанових олігомерів поліепоксиди містять значно більше епоксидних груп, що дозволяє формувати сітчасті полімери з високим ступенем зшивання та з високою теплостійкістю.



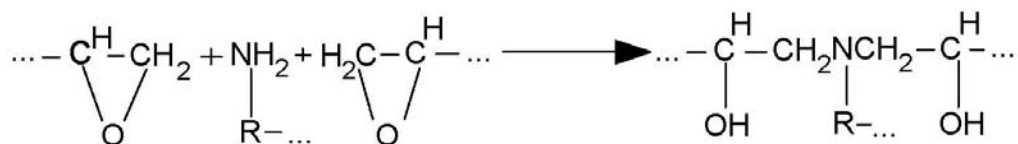
Рис. 2.10. Загальний вигляд епоксидної смоли

Переважає більшість епоксидних олігомерів є в'язкі рідини або низькоплавкі тверді речовини, добре розчинні у кетонах, ефірах, толуолі.

Твердники епоксидних олігомерів за механізмом дії поділяються на дві групи:

- *зшиваючі* твердники містять функціональні групи, хімічно взаємодіють з функціональними групами епоксидного олігомеру;
- твердники *каталітичної дії* викликають утворення просторово-сітчастої структури шляхом полімеризації епоксидних груп.

Зшиваючі твердники містять в молекулах аміно-, карбоксильні, ангідридні, ізоціанатні, гідроксильні і інші групи. Процес затвердіння епоксидних олігомерів амінами відбувається за схемою:



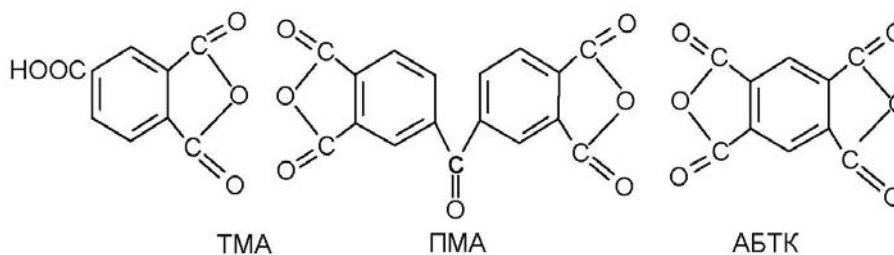
Твердники амінного типу використовуються для затвердіння в області робочих температур 0-150 °С. Як аліфатичні аміни широко використовують 1,6-гексаметилендіамін і поліетиленполіамін загальної формули:



де  $n= 1-4$ , що мають високу активність навіть за температури 20 °С.

Як ароматичні аміни застосовують м-фенілендіамін, 4,4'-діамінодіфенілметан, 4,4'-діамінодіфенілсульфон. Ароматичні аміни менш активні, ніж аліфатичні, і тверднення здійснюється за температур 150 °С і вище.

Як кислотні твердники найбільше застосування знайшли циклічні альдегіди карбонових кислот, такі як фталевий, малеїновий. а також тримелітовий (ТМА), піромелітовий (ПМА), ангідрид бензофенонтетракарбонової кислоти (АБТК) відповідних формул:



Тверднення за допомогою ангідридів карбонових кислот проводять за 120-180 °С.

Ізоціанатні твердники легко реагують з гідроксильними групами епоксидних олігомерів навіть на холоді ( $\approx 20$  °С).

Для тверднення епоксидних олігомерів широко використовують фенолформальдегідні олігомери як новолачного, так і резольного типів. Новолаци затверджують епоксидні олігомери шляхом реакції фенольних гідроксилів з епоксидними групами за 150-180 °С, а в присутності каталізаторів (теоретичних амінів) – за

80-100 °С. У випадку застосування резолів гідроксиметильні групи реагують з вторинними ОН-групами епоксидних олігомерів.

Епоксидні олігомери і полімери застосовують в різних областях техніки завдяки вдалому поєднанню нескладної технології переробки з високими фізико-механічними характеристиками (теплостійкість, адгезія до різних матеріалів, стійкість до різних середовищ, а також здатність тверднути за атмосферного тиску з малою усадкою). Так, вони широко використовуються у виробництві високоміцних конструкційних матеріалів, в ракетній і космічній техніці, авіації, суднобудуванні, машинобудуванні, електротехніці, радіоелектроніці, приладобудуванні.

Епоксидні олігомери і полімери широко використовують в якості матриць для отримання вуглепластиків, що характеризуються поєднанням високої міцності і жорсткості з малою щільністю, низьким температурним коефіцієнтом тертя, високими тепло- і електропровідністю, зносостійкістю, стійкістю до термічного і радіаційного впливів. Коксовані і піровуглецеві епоксидні вуглепластики стійкі до термічної і термоокислюючої деструкції, мають високі теплофізичні характеристики.

Епоксидні полімери – зручні матриці для створення склопластиків. Крім скловолокна і склотканини, використовують кварцові волокна і тканини, боровуглецеві та карбідокремнієві волокна тощо.

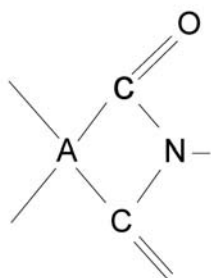
Крім неорганічних волокон для отримання армованих епоксидних пластиків застосовують волокна з органічних полімерів, зокрема, високоміцні синтетичні волокна з полі-*p*-фенілентерефталаміду та інших арамідів.

Завдяки високій адгезії до скла, кераміки, дерева, пластмас, металів, епоксидні олігомери і полімери широко використовуються у виробництві клеїв, компаундів гарячого і холодного затвердіння.

Епоксидні олігомери застосовують для герметизації і капсулювання різних деталей з метою захисту від дії навколишнього середовища.

В електротехніці епоксидні олігомери використовують для заливки обмоток трансформаторів і двигунів, для герметизації стиків електричних кабелів тощо.

**Полііміди** – це полімери, які містять циклічні імідні угруповання загальної формули:



де А – чотирьохвалентний органічний радикал.

Залежно від хімічної будови органічних радикалів, що входять до складу імідних угруповань, полііміди поділяються на ароматичні, аліфатичні і аліциклічні, а за формою ланцюгів – на лінійні або тривимірні (просторово-сітчасті).

Полііміди широко використовуються в новітній техніці (авіаційна і космічна техніка, електротехніка, електроніка, машинобудування) завдяки здатності зберігати на високому

рівні комплекс цінних механічних, фізико-механічних характеристик в широкому діапазоні температур (від -270 до 300 °С). Для поліімідів характерні висока термостабільність, теплостійкість, стійкість до радіації, стійкість до органічних розчинників та інші цінні властивості.

За хімічною будовою і фізичними властивостями, в першу чергу за здатністю розм'якшуватися і плавитися, ароматичні поліімідні лінійного будови можна поділити на чотири групи: А, Б, В і Г. До групи А відносять поліімідні, що не містять «шарнірних» груп (зазвичай кисневих) як в ангідридному, так і в амінному залишку. Поліімідні групи Б містять «шарнірну» групу тільки в ангідридному залишку. Поліімідні групи В, навпаки, містять «шарнірну групу» тільки в амінному залишку. Група Г характеризується наявністю «шарнірних» груп як в ангідридному, так і в амінному залишках.

Поліімідні групи А – жорсткі, крихкі і нерозм'якшувальні полімери.

Груп Б і В – нерозм'якшувальні полімери, але виявляють еластичність, особливо групи В.

Групи Г – розм'якшувальні і плавкі полімери, що забезпечує можливість їх використання в якості матриць для композитних матеріалів.

Прес-матеріали на основі цих полімерів застосовують як без наповнювача, так і з наповнювачами (графіт, дисульфід молібдену, нітрид бору, фторопласт, абразивні добавки тощо).

Тому більш доцільним є використання вихідних плавких олігомерних імідів, здатних тверднути за реакцією полімеризації, оскільки полімеризація не супроводжується виділенням побічних летких продуктів, що призводять до високої пористості одержуваних матеріалів.

Композитні матеріали на основі олігомерних імідів поєднують в собі легкість з високими механічними показниками, негорючістю, радіаційною стійкістю за вартості, що співрозмірна з вартістю аналогічних матеріалів з фенольною і епоксидною матрицями. Гранична температура тривалої експлуатації даних матеріалів 200-220 °С; вони успішно застосовуються в авіаційній і космічній техніці, електроніці, автомобілебудуванні та інших галузях техніки.

Поліімідні мають високу термостійкість, високі механічні характеристики за підвищених температур, радіаційну стійкість, стійкість до органічних розчинників і мастил. Інтервал робочих температур дуже широкий: від -200 до 250 °С, короткочасно до 300-400 °С; вони не окислюються до 250-275 °С.

На основі поліімідів отримують лаки і плівки електроізоляційного призначення (пазова ізоляція, ізоляція проводів і кабелів, стрічкові проводи та кабелі). Використовуються в якості в'язучих для виготовлення склопластиків і високомодульних композитних матеріалів.

На основі поліімідів випускаються прес-матеріали – дрібнодисперсні порошки, які можуть містити до 60-80 % наповнювачів (графіт, дисульфід молібдену, оксиди металів). Прес-матеріали мають високі механічні характеристики, включаючи ударну в'язкість, високий опір повзучості, діелектричні властивості, низьке водопоглинання і малу усадку.

Використовуються для виготовлення виробів конструкційного, електроізоляційного і антифрикційного призначення, які здатні тривалий час працювати при підвищених і низьких температурах.

### 2.3.2. Термопластичні в'язучі (полімери)

**Поліолефіни** – група полімерних матеріалів, що одержують шляхом полімеризації і сополімеризації ненасичених сполук ряду олефінів – етилену, пропілену, бутену, гексену тощо.

Поліолефіни – найбільш великотоннажні полімери, виробництво яких досягає десятків мільйонів тонн (35 % світового обсягу виробництва полімерів). Найважливішими представниками цього класу полімерів є поліетилен і поліпропілен.

**Поліетилен** – високомолекулярний продукт полімеризації етилену (рис. 2.11, а)  $(-CH_2-CH_2-)_n$ . Має цінний комплекс властивостей – високу міцність, стійкість до дії агресивних середовищ і радіації, особливі діелектричні властивості, працездатний в широкому інтервалі температур  $(-0...+80\text{ }^{\circ}C)$ . Залежно від методу отримання в даний час випускається кілька типів поліетилену (рис. 2.11, б): поліетилен низької щільності (молекулярна маса ПЕНЩ 20 000-500 000), поліетилен високої щільності (молекулярна маса ПЕВЩ 30 000 до 700 000), надвисокомолекулярний поліетилен (молекулярна маса 5 000 000-8 000 000).

Висока технологічність дозволяє переробляти поліетилен практично всіма відомими методами переробки термопластів.



Рис. 2.11. Гранули поліетилену (а) та поліетиленова плівка (б)

Поліетилен низької щільності – легкий, міцний, гнучкий матеріал з низькою газо- і водонепроникністю, хороший діелектрик. Має високу хімічну стійкість до органічних розчинників і агресивних середовищ при певних температурах і концентраціях. Застосовується для виготовлення плівок, ламінованих пакувальних матеріалів (з фольгою, з папером), для ізоляції проводів і кабелів, для виготовлення дитячих іграшок, виробів побутового призначення, медичних виробів, для виготовлення пляшок (для води і соків, миючих засобів) та інших видів пакувальних виробів (банки, коробки), для виготовлення пінополіетилену (герметизація швів в будівництві, захист крихких виробів, амортизуючі

матеріали). Випускається у вигляді гранул, порошоків без добавок і у вигляді композицій на їх основі із стабілізаторами та іншими добавками, забарвлений і нефарбований.

Поліетилен високої щільності у порівнянні з ПЕНЩ характеризується більш високою теплостійкістю, підвищеними показниками фізико-механічних характеристик при розтязі і згині. Застосовується для виготовлення трубопроводів для транспортування рідин і газів, корозійностійкої апаратури, пляшок, бочок та інших ємностей, у виробництві автомобільних бензобаків, в якості ізоляційного матеріалу в електротехніці і електроніці, для виготовлення тари, для транспортування м'ясної і рибної продукції (ящики, бочки), в медичній техніці для ендопротезування. Випускається у вигляді порошку (базові марки) та композицій у вигляді порошку або гранул, що містять стабілізатори, пігменти і різноманітні функціональні добавки.

Надвисокомолекулярний поліетилен – в порівнянні зі ПЕВЩ має підвищені показники міцності, низький коефіцієнт тертя і високу зносостійкість, стійкість до розтріскування, хімічну стійкість в найбільш агресивних середовищах; температурний інтервал його експлуатації від -260 до +120 °С. На відміну від ПЕНЩ і ПЕВЩ, через дуже великі значення молекулярної маси, переробка надвисокомолекулярного поліетилену здійснюється методами спікання, пресування і плунжерної екструзії. Випускається у вигляді порошку; за необхідності введення модифікуючих добавок (стабілізаторів, барвників, наповнювачів) потрібно особливо ретельне і інтенсивне перемішування.

Застосовується для виготовлення високоміцних технічних виробів, стійких до удару, розтріскування і зношування (шестерень, втулок, муфт, роликів, валиків, зірочок); знаходить все більш широке застосування в ендопротезуванні (суглоби, черепні і щелепно-лицьові протези), ізолюючих деталей апаратури, що працює в діапазоні високих і надвисоких частот, для виготовлення пористих виробів (фільтрів, ізоляторів шуму, прокладок), для виготовлення високоміцних волокон, для заміни дорогого і дефіцитного фторопласту.

**Поліпропілен** – високомолекулярний продукт полімеризації пропілену (рис. 2.12, а)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$  при низькому і середньому тиску (0,3-10 МПа) і температурі 80 °С. Найбільший інтерес представляє поліпропілен з молекулярною масою  $80-200 \cdot 10^3$  і вмістом ізотактичної частини 80-95 %. Поліпропілен більш жорсткий матеріал (рис. 2.12, б), ніж поліетилен, його температура плавлення вища (100-170 °С). Температурний інтервал експлуатації поліпропілену від -10 до 120-140 °С.

Поліпропілен випускається у вигляді порошку білого кольору або гранул, пофарбованим або безбарвним. Основним напрямком використання поліпропілену є виробництво плівки для упаковки харчових продуктів і виготовлення конденсаторів, виробництво волокон і ниток для технічних і побутових цілей. Великий асортимент виробів з поліпропілену використовується в автомобільній промисловості; крім того, вироби з поліпропілену широко використовуються для виготовлення малонавантажених виробів, а також для виготовлення деталей побутової електроапаратури.



Рис. 2.12. Гранули поліпропілену (а) та шпагат поліпропіленовий (б)

**Полівінілхлорид**  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$ – термопластичний матеріал (рис. 2.13, а), що одержують полімеризацією вінілхлориду. Випускається у вигляді білого порошку, структура і розмір частинок якого залежать від методу полімеризації (від 0,1-1,0 мкм у емульсійного методу до 100-200 мкм у суспензійного методу). Один з найбільш великотоннажних полімерів (рис. 2.13, б), за об'ємом виробництва посідає друге місце (після поліетилену).



Рис. 2.13. Гранули полівінілхлориду (а) та шланг з полівінілхлориду (б)

Жорсткий ПВХ має досить високу механічну міцність, високу водо- і хімічну стійкість, добрі діелектричні характеристики. До числа недоліків відносяться низька ударна міцність і невисока температура експлуатації (не вище 70-80 °С). Застосовується для виготовлення листів, труб, профільних виробів, плівки. До складу крім полімеру входять стабілізатори, мастила, барвники (пігменти), наповнювачі. Переробляється в широкий асортимент виробів методами екструзії, вальцювання і екструзії, або пресуванням (у вигляді сухих сумішей) і литтям під тиском (у вигляді попередньо приготованих гранул).

Еластичний ПВХ (пластикат), що містить значну кількість різних пластифікаторів (до 50 %), характеризується великим відносним видовженням, можливістю експлуатації за низьких температур (до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Переробляється методами вальцювання і екструзії; використовується у виробництві шлангів, кабелів, плівок, штучної шкіри.

**Полістирольні пластики**  $-\text{[CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n$  – полімери стиролу (рис. 2.14, а), а також його сополімери з іншими мономерами (акрилонітрил, метилметакрилат,  $\alpha$ -метилстирол, бутадієн). За об'ємом виробництва полімери і сополімери стиролу (рис. 2.14, б) поступаються тільки поліолефіну і полівінілхлориду.



Рис. 2.14. Гранули полістиролу (а) та пінопласт полістирольний (б)

Полістирол загального призначення отримують безперервною блоковою полімеризацією в апаратах колонного типу, а також суспензійним або емульсійним способом. Він випускається у вигляді порошку або гранул, добре забарвлюється. Відрізняється високими діелектричними властивостями, оптичною прозорістю, низькою теплостійкістю (до  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і низькою ударною в'язкістю, добре переробляється у виробі методами лиття під тиском і екструзії.

Призначений для виготовлення широкого асортименту виробів електронної, електротехнічної та радіотехнічної промисловості, товарів народного споживання, а також листів, профілів, плівок і ниток. На основі полістиролу розроблений ряд марок удароміцних матеріалів, що містять каучук.

**Поліметилметакрилат**  $[\text{CH}_2\text{-CH}_3(\text{COCH}_3)]_n$  – термопластичний матеріал (рис. 2.15, а), який одержують полімеризацією метилметакрилату або його сополімеризацією з іншими мономерами акрилового ряду. Виробляється у вигляді листових (рис. 2.15, б), гранульованих і порошкоподібних матеріалів. Відрізняється винятково високою прозорістю (коефіцієнт світлопропускання до 90-95 %), високою температурою розм'якшення ( $90\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$  для різних марок), хорошими механічними властивостями, які можуть істотно зростати при витягуванні. До його недоліків слід віднести схильність до поверхневого розтріскування (спочатку помутніння, потім поява тріщин «срібла» – розтріскування поверхні), а також чутливість механічних характеристик до концентраторів напружень.



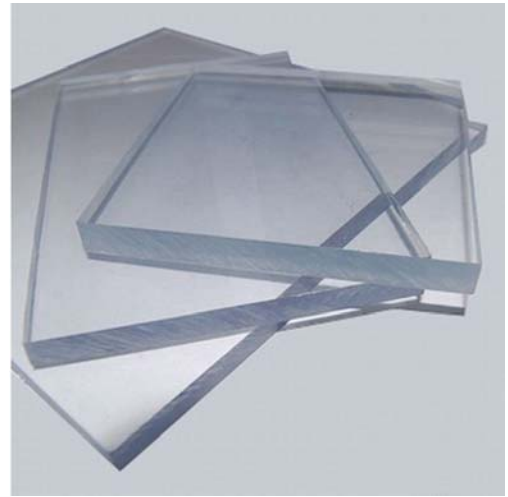


Рис. 2.15. Гранули поліметилметакрилату (а) та пластини поліметилметакрилату (б)

Марочний асортимент включає близько 15 марок органічного скла, призначеного для скління літаків, вікон і світлових прорізів (ліхтарів) побутових і промислових будівель. Переробка листового і блочного (понад 25 мм) органічного скла здійснюється механічними методами (свердління, фрезерування), методами вільного витягування або за допомогою матриць і пуансонів.

Гранульовані і порошкові матеріали переробляються в виробі методами лиття під тиском, екструзії і пресування.

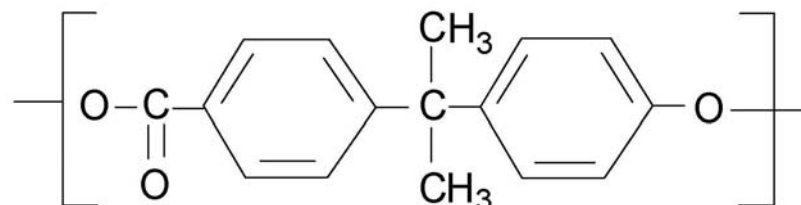
**Поліформальдегід  $(\text{CH}_2\text{O})_n$**  – термопластичний лінійний полімер, в основі ланцюга якого чергуються атоми вуглецю і кисню.

Поліформальдегід має досить високу теплостійкість (температура експлуатації до 140 °С), високу міцність і твердість, хімічну стійкість, стійкість до вуглеводнів і масел, низьке водопоглинання, низький коефіцієнт тертя. При нагріванні вище 220 °С йде процес деструкції з виділенням формальдегіду – газу з різким запахом.

Випускається ряд марок сополімерів для переробки методами лиття під тиском і екструзії.

Поліформальдегід відноситься до групи конструкційних матеріалів, призначених для виготовлення найрізноманітніших деталей технічного призначення.

**Ароматичні поліефіри** – поліефір вугільної кислоти. Найбільше значення має полікарбонат, який одержують поліконденсацією дифенілолпропану з фосгеном:



Отриманий таким чином полікарбонат має температуру плавлення 220-230 °С, забарвлення від світло-жовтого до темно-коричневого, добре розчинний в

хлорованих вуглеводнях, фенолах, кетонах, тетрагідрофурані, диметилформаміді, частково – в ароматичних вуглеводнях.

Полікарбонати мають високі механічні властивості, особливо ударну міцність (120-140 кДж/м), в поєднанні з високою прозорістю і добрими діелектричними властивостями.

Полікарбонат відноситься до матеріалів конструкційного призначення. Він має високі характеристики міцності, особливо при дії ударних навантажень, низьке водопоглинання, високі діелектричні характеристики, високу оптичну прозорість (світлопропускання вище 80 %). Температурний інтервал експлуатації полікарбонату досить широкий (-100...+135 °С).

Для поліпшення експлуатаційних властивостей полікарбонат наповнюють скляними волокнами (25 %). Введення скловолкна значно підвищує міцність при розтязі і згині, модуль пружності, твердість і теплостійкість.

Полікарбонат переробляють методами лиття під тиском, екструзії, вакуумним формуванням. При переробці полікарбонат дуже чутливий до вологи, вміст якої вище 0,01-0,02 % викликає інтенсивну деструкцію полімеру. Тому перед переробкою потрібне ретельне сушіння полімеру, а для зниження сорбції вологи в процесі переробки бункер литтєвої машини або екструдера рекомендується обігрівати.

**Поліетилентерефталат** (рис. 2.16) є полієфіром терефталевої кислоти і етиленгліколю. Застосовується для виготовлення волокон (лавсан) і плівки. Для отримання ливарних марок поліетилентерефталат модифікується поліетиленом або поліамідом. Випускається у вигляді гранул, пофарбованим і безбарвним. Марочний асортимент включає матеріали, наповнені скловолкном (до 45 %).

Поліетилентерефталат – кристалічний полімер (температура плавлення 265 °С) з густиною 1,38 г/см<sup>3</sup>. Він стійкий до дії таких розчинників, як етилацетат, ацетон, ксилол, діоксан, оцтова кислота; розчиняється в фенолах, концентрованій сірчаній кислоті; руйнується під дією лугів і концентрованого розчину аміаку.

З поліетилентерефталату виготовляють плівку, волокно (методом екструзії) і монолітні вироби. Дана плівка в 10 разів міцніша поліетиленової плівки та міцніша за алюмінієву фольгу; руйнівне напруження і модуль пружності при розтязі плівки відповідно 100-180 МПа і 2,9-3,8 ГПа, відносне видовження при розриві більше 50 %. Плівка використовується в якості електроізоляції, в виготовленні фотоплівки, матеріалу для звукозапису, пакувального матеріалу; з металізованої плівки виготовляють портативні конденсатори.

Волокно використовують у виробництві тканин для одягу, мотузок, канатів, корду, транспортерних стрічок, ременів, брезенту, фільтрувальних тканин. Полімер витримує тривале нагрівання при 150 °С.

Характеризується високою жорсткістю, твердістю, довготривалою міцністю, діелектричними властивостями, підвищеною теплостійкістю (експлуатаційна температура до 150 °С), високою атмосферною стійкістю.

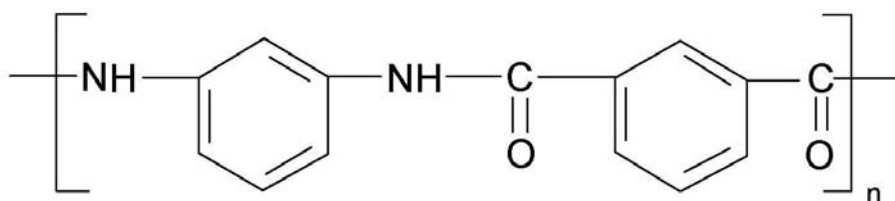
Знаходить широке застосування для виготовлення різних видів тари (пляшки, флакони, каністри), а також в електротехніці, електроніці, машино- і автомобілебудуванні (шестерні, підшипники, кулачки, ролики й ланки ланцюгових передач, деталі замків). Переробляється методами лиття під тиском, екструзії, а також роздуванням попередньо

відлитих прес-форм (виробництво тари і об'ємних виробів). Перед переробкою вимагає ретельного сушіння.



Рис. 2.16. Гранули поліетилентерфталату та заготовки для виготовлення пляшок

**Ароматичні поліаміди** – термопластичні поліконденсаційні полімери на основі ароматичних дикарбонових кислот і ароматичних діамінів різної будови.



Випускаються у вигляді дрібнодисперсного білого або злегка забарвленого порошку.

Для фенілону, як і для інших ароматичних поліамідів, характерні високі температури плавлення. Фенілон має стійкість до тривалого теплового (при 220-250 °С) і атмосферного старіння, підвищену радіаційну та хімічну стійкість та інші цінні властивості. Завдяки цьому фенілон використовується переважно для виготовлення деталей і вузлів, що експлуатуються в жорстких умовах. За зовнішнім виглядом поліаміди – тверді речовини від білого до світло-кремового кольору. Температура плавлення фенілону становить 430 °С.

Порівняно з аліфатичними поліамідами фенілон характеризується більш високою теплостійкістю, що дозволяє використовувати матеріали на його основі за більш високих температур, ніж в разі аліфатичних поліамідів. Фенілон можна переробляти пресуванням за 320 °С і тиску 40-100 МПа та прес-литтям за 360-380° С і тиску 150-200 МПа. Матеріали мають високі характеристики міцності, здатні тривалий час витримувати значні статичні навантаження за високих температур; характеризуються низькими значеннями коефіцієнта тертя і високою зносостійкістю. Температурний інтервал експлуатації досить широкий: від -70 °С до 250-260 °С. На основі ароматичних

поліамідів типу «фенілон» виготовляють прес-матеріали – ненаповнені і наповнені графітом, дисульфідом молібдену, нітридом бору і фторопластом.

**Поліаміди** – являють собою гетероланцюгові полімери, що містять в основному ланцюзі повторювані амідні групи  $-\text{CO}-\text{NH}-$ . Вони відносяться до групи конструкційних термопластів, здатних тривалий час працювати при впливі значних навантажень.

Серед конструкційних термопластів поліаміди займають перше місце в світі за об'ємом виробництва. Вироби з них знайшли широке застосування в електротехніці, машинобудуванні, приладобудуванні і в виробництві товарів широкого вжитку.

Найбільш поширеними є поліамід-6 (капрон) (рис. 2.17), поліамід-66 (найлон), поліамід-610. Поліаміди характеризуються високими фізико-механічними показниками (особливо при ударних навантаженнях), стійкістю до масел, вуглеводнів (бензин, гас), хімічною стійкістю (особливо в лужних середовищах), низьким коефіцієнтом тертя і високою зносостійкістю, здатністю працювати в абразивних середовищах. До недоліків поліамідів слід віднести нестабільність розмірів в умовах експлуатації, пов'язану з досить значним водопоглинанням (в залежності від хімічної будови від 1,0 % до 4,2 % у вологій атмосфері, від 1,5 % до 11 % у воді).

За зовнішнім виглядом поліаміди – тверді речовини від білого до світло-кремового кольору. Температури плавлення поліамідів 6; 66; 12 відповідно рівні 210-215 °С, 264 °С, 175-180 °С.

Властивості термопластів, в тому числі поліамідів, можуть бути значно поліпшені введенням в них різних наповнювачів, таких як скловолокно, азбест, синтетичні і вуглецеві волокна, графіт, тальк, дисульфід молібдену, кварц, нітрид бору. Механічна міцність поліамідів при введенні скловолокна зростає в 2-3 рази.



Рис. 2.17. Загальний вигляд капронової нитки

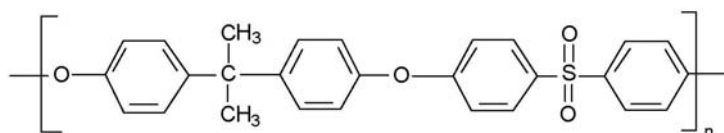
Асортимент поліамідів включає значну кількість марок, наповнених порошкоподібними і волокнистими наповнювачами. Дисперсні наповнювачі дозволяють поліпшити антифрикційні властивості, підвищити фізико-механічні та діелектричні характеристики, їх вміст коливається від 2 до 40 %. Волокнисті наповнювачі (вміст до 30 %) використовуються з різною довжиною – до 10 мм (ВС) і до 5 мм (КС). Склонаповнені поліаміди мають підвищені фізико-механічні та електричні показники (в

тому числі в порівнянні з дисперсними наповнювачами), більш високу теплостійкість і деформаційну стійкість, більш низькі показники коефіцієнта лінійного термічного розширення і усадки.

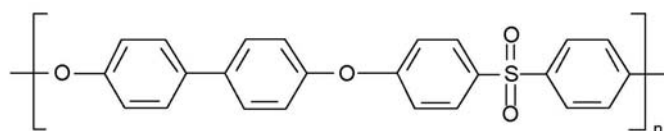
Найбільш поширені методи переробки аліфатичних поліамідів – лиття під тиском, екструзія, відцентрове формування.

**Полісульфони** – ароматичні гетероланцюгові полімери, що містять в основному ланцюзі ароматичні угруповання, з'єднані сульфоновими, простими ефірними групами і, можливо, аліфатичними групами. Найбільше практичне значення отримали такі промислові полімери: полісульфон, поліфеніленсульфон, поліефірсульфон.

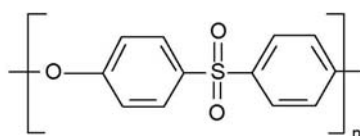
Ці три різновиди об'єднуються під загальною назвою «полісульфони».



полісульфон



поліфеніленсульфон



поліефірсульфон

Полісульфони – прозорі, аморфні термопласти (рис. 2.18), що мають високу термостійкість, стійкість до окислювальної деструкції, іонізуючого випромінювання. Температури тривалої експлуатації полісульфону, поліфеніленсульфону і поліефірсульфону відповідно 160, 180 і 200 °С. Полісульфони мають добрі діелектричні властивості, розчинні в полярних органічних розчинниках. Полісульфони відносяться до самозатухаючих матеріалів з низьким димовиділенням. Області застосування полісульфонів різноманітні і включають застосування в електротехніці і електроніці, автомобілебудуванні, літакобудуванні, виробництві промислового, медичного та конторського обладнання, товарів побутового призначення та упаковки.

Полісульфони випускаються у вигляді гранул, безбарвних і фарбованих з використанням барвників і пігментів.

Характеризуються високою міцністю, жорсткістю в поєднанні з добрими електричними і термічними властивостями. Стійкі до теплового старіння, дії лугів, кислот, бензинів, масел. Температурний інтервал експлуатації від -50 до 180 °С, температура розкладання – 400 °С, мають низьку горючість.

Ароматичні полісульфони можуть бути також наповнені скловолокном (до 40 %), склосферами і мінеральними наповнювачами



Рис. 2.18. Гранули полісульфону

**Фторполімери** – полімери на основі тетрафторетилену і сополімерів з дієновими сполуками різної будови; найбільш відомі під назвою «фторопласти» (рис. 2.19, а). При суспензійній полімеризації тетрафторетилену полімер  $(CF_2-CF_2)_n$  виходить у вигляді порошку з розміром частинок 50-500 мкм, при емульсійній – 0,25 мкм.

Крім порошоків, фторопласт-4 і фторопласт-40 випускаються у вигляді водних і неводних дисперсій, призначених для просочення, нанесення покриттів, отримання плівок і волокон.

Фторопласти-4 і -40 характеризуються надзвичайно високою хімічною стійкістю і діелектричними характеристиками, широким температурним діапазоном експлуатації (для Ф-4 від -260 до 350 °С, для Ф-40 від -100 до 280 °С), дуже низькими значеннями коефіцієнта тертя. Недоліками фторопласта-4 є схильність до повзучості під навантаженням і низька стійкість до радіації.

Є ряд наповнених матеріалів на основі Ф-4, що містять графіт, кокс, сірчистий молібден, металеві порошки, скляне волокно і інші наповнювачі.

Через особливості структури для переробки Ф-4 у виробі розроблений ряд спеціальних методів, заснованих на спіканні (вільно або під тиском) спресованої заготовки за підвищених температур. Використовують також методи пресування, екструзії.

Марочний асортимент фторопласта-40 включає ряд марок, призначених для переробки різними методами – пресуванням, прес-литтям, екструзією, литтям під тиском. Залежно від методу переробки різні марки випускаються у формі порошку, гранул і дисперсій.

Фторопласт-40 характеризується високою в'язкістю розплаву, але переробка його здійснюється при температурах, близьких до температури деструкції (350 °С), що вимагає особливих запобіжних заходів через небезпеку виділення токсичних продуктів. При цьому формуюче обладнання повинне бути виготовлене з корозійностійких легованих сплавів або мати якісне хромове покриття.

Фторопласт-40 використовується як конструкційний, тепло- і хімічностійкий матеріал (рис. 2.19, б). Стійкість до радіаційного випромінювання дозволяє використовувати його в атомній техніці.

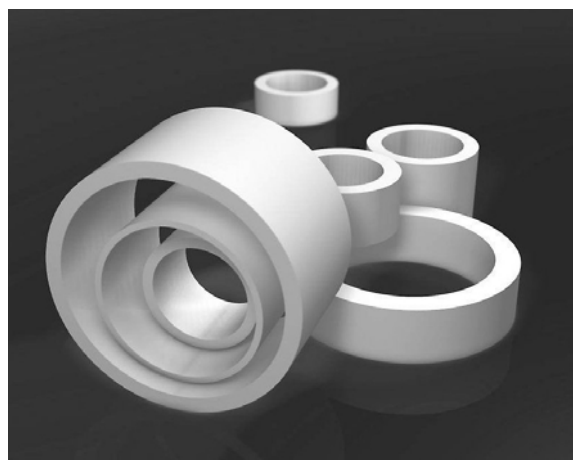


Рис. 2.19. Прутки (а) та втулки (б) з фторопласту

**Поліфеніленсульфід** відноситься до термостійких конструкційних термопластів. Має температуру плавлення 288 °С, густину 1,3 г/см<sup>3</sup>, руйнівне напруження при розтязі 74 МПа, модуль пружності при згині 4 ГПа, ударну в'язкість 1,6 кДж/м<sup>2</sup>, теплостійкість при навантаженні 1,8 МПа – 137 °С. Температура тривалої експлуатації виробів з поліфеніленсульфіду 200-240 °С, короткочасно вони витримують до 400 °С.

Поліфеніленсульфід відноситься до вогнестійких самозатухаючих матеріалів. Поліфеніленсульфід інертний по відношенню до органічних розчинників, водних розчинів неорганічних і органічних кислот і лугів за температур нижче 200 °С.

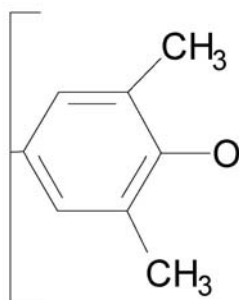
Поліфеніленсульфід випускається у вигляді наповнених або ненаповнених матеріалів. Останні використовуються головним чином для виготовлення покриттів, що характеризуються високою твердістю, стійкістю до корозії і зношування, нетоксичністю. При введенні в поліфеніленсульфід 40 % скловолокна показники міцності зростають в 1,5-2 рази. Поліфеніленсульфід також армують арамідними і вуглецевими волокнами, отримуючи вуглепластики з високими фізико-механічними характеристиками.

Поліфеніленсульфід переробляють литтям під тиском або пресуванням. З наповнених вуглецем ливарних композицій виготовляють нагрівальні прилади; з композицій, що містять сажу, отримують матеріали з антистатичними властивостями.

Розроблено феритові магніти з поліфеніленсульфідною матрицею – для автомобілів і відеоапаратури.

**Поліфеніленоксид** є слабополярним, аморфним полімером з температурою плавлення 267 °С, температурою склування аморфних областей від 230 до 250 °С.

Молекулярна маса промислових марок коливається від 25 до 30 тис. Деструкція на повітрі починається при 200 °С і помітно прискорюється вище 350 °С. При цьому окислення відбувається по метильних групах з подальшим перетворенням їх у оксиметиленові, альдегідні і карбоксильні групи. Конденсація новоутворених груп з ароматичними ядрами головного ланцюга призводить до появи в полімері зшитих структур, що призводить до збільшення в'язкості і втрати здатності до розчинення.



Поліфеніленоксид стійкий до дії бензину, гасу, нафти, спиртів, окропу, перегрітої пари концентрованих розчинів солей, кислот і лугів. Розчиняється в ароматичних і хлорованих вуглеводнях, диметилформаміді. Має високі фізико-механічні показники, в тому числі ударну в'язкість і еластичність, а також електроізоляційні властивості, зберігаючи їх стабільність в інтервалі температур від -60 до 200 °С. Поліфеніленоксид має високу адгезію до металів.

Застосовується в електротехніці (корпуси електромоторів), електроніці та радіотехніці (друковані схеми, деталі височастотної ізоляції, радарів), сантехніці (елементи водомірного обладнання), медицині (елементи протезів, трансплантат), автомобілебудуванні. Завдяки більш низькій вартості поліфеніленоксид успішно конкурує з полікарбонатом та фторопластом.

### **Модифіковані матричні полімери.**

Поряд з термопластами і реактопластами в якості в'язучих ПКМ використовують суміші як окремих полімерів цих груп між собою, так і суміші термопластів і реактопластів.

Застосуванням таких сумішей вдається уникнути недоліків, властивих кожному з компонентів окремо – підвищити реологічні характеристики, змінити кінетику процесу формування оптимальної структури, поліпшити комплекс експлуатаційних (в першу чергу механічних і термічних) характеристик.

У разі використання сумішей термореактивних олігомерів вдається, як правило, сформуванню більш щільну сітку просторових зв'язків. Наприклад, введення епоксидних фрагментів знижує крихкість, характерну для фенольних полімерів, не погіршуючи при цьому інші характеристики.

Вміст компонентів в суміші залежно від будови олігомерів і комплексу властивостей може змінюватися в межах 40-60 % мас. Безсумнівний інтерес представляють також суміші фенольних олігомерів з кремнійорганічними, фурановими, поліамідних – з фенольними і епоксидними смолами. Відомі також поліімідні в'язучі на основі сумішей мономерів і олігомерів. Застосування олігокарборанів для модифікування малеїмідних і імідних олігомерних в'язучих дозволяє помітно (на 50-100 °С) підвищити робочі температури прес-матеріалів на їх основі.

Використання сумішей термопластів, як правило, пов'язане з підвищенням ударних характеристик даних матеріалів. Відомо багато удароміцних полімерів на основі полістиролу, поліпропілену, полівінілхлориду, які утворюються в результаті змішування



основного полімеру з каучукоподібними модифікаторами. Однак такі суміші термопластів в якості в'язучих ПКМ практично не застосовують, так як характер розподілу модифікатора не забезпечує високого рівня механічних характеристик (за винятком ударних). Крім того, в таких сумішах практично завжди має місце зниження температури склування.

Найбільший інтерес з точки зору використання в якості в'язучих ПКМ представляють суміші на основі термостійких полімерів. Через надзвичайно високу в'язкість розплавів таких полімерів (поліфеніленоксид, полісульфон, поліфеніленсульфід, полієфірефіркетон) їх переробка через розплав дуже ускладнена; додаткові труднощі створює їх низька термостабільність при температурах переробки.

Механічні властивості можуть істотно змінюватися в залежності від температурних умов змішування, що пов'язано зі специфікою формування структури рідкокристалічної фази при відповідному вмісті рідкокристалічного компонента і збільшенні кратності витяжки. Ці зміни можуть носити стрибкоподібний характер, що свідчить про необхідність відповідного вибору як складу суміші, так і умов змішування. Так, при цьому механічні властивості суміші поліаміду з 15 % рідкокристалічної структури еквівалентні властивостям поліаміду, наповненого 30 % скловолокном.

Дослідження останніх років показали, що найбільший інтерес для використання в якості в'язучих ПКМ представляють суміші «реактопласт-термопласт». Перші роботи в цьому напрямку були виконані в 1950-х рр., коли були отримані виключно високі адгезійні характеристики в системі «фенольний олігомер-полівінілбутираль». Дана композиція під назвою клей БФ-6 протягом багатьох років використовувалася і як клейовий склад, і як в'язуче у виробництві склопластиків. Була відмічена можливість підвищення в подібних системах ударних характеристик (до 20 %), а також температури склування.

Останній фактор значно вплинув на створення високоміцних, тріщиностійких в'язучих на основі епоксидних олігомерів, для модифікації яких використовували полісульфон, полікарбонат, полієфірід тощо.

Одним з факторів, який впливає на підвищення тріщиностійкості і ударної в'язкості, є сумісність термопласта з реактопластом. Як правило, термопласт розчиняється в олігомері, а в процесі тверднення може відбуватися фазовий поділ, який визначається зростанням молекулярної маси олігомеру. При цьому формується мікрогетерогенна структура з областями, збагаченими одним з компонентів.

Виникнення структурної неоднорідності в процесі тверднення композиції відбувається в тому випадку, коли полімер виділяється у вигляді нової фази, причому кінцеве формування системи відбувається не тільки в об'ємі, але і на межі поділу фаз. Температурний режим тверднення визначає тип фазового поділу, а отже, і розмір частинок дисперсної фази, таким чином впливає на ударну міцність і температуру склування матриці.

Вважається, що утворена в процесі тверднення фаза полімеру формує гомогенну дисперсію з розміром частинок менше 1 мкм, забезпечуючи зниження внутрішніх напружень, підвищення міцності і еластичності. Тріщиностійкість епоксидного в'язучого може зростати в 1,5-4 рази за умови застосування в якості модифікатора полісульфону в

кількості 20-25 %. При цьому зазначено, що з ростом молекулярної маси модифікатора його ефективність збільшується.

Одночасно температура склування системи підвищувалася на 15-20 °С, а міцність склоармованих композитів на основі епоксидної матриці, модифікованої 20 % полісульфону, підвищувалася на 15-20 %.

Поряд з виникненням фазового поділу в сумішах олігомерів з термопластами було відзначено виникнення взаємопроникаючих сіток.

На підставі літературних даних по використанню термопластів в якості модифікаторів епоксидних смол можна зробити висновок про те, що кінцеві властивості систем визначатимуться хімічною природою полімеру, його сумісністю з епоксидним олігомером, адгезійною взаємодією на межі «полімер-матриця» при фазовому поділі, а також впливом полімеру на процес тверднення композиції і фазовий поділ.

Подальшого збільшення механічних характеристик і теплостійкості таких в'язучих можна досягти шляхом введення реакційноздатних груп в структуру термопластичних модифікаторів.

## **2.4. Наповнювачі для композитних матеріалів**

### **2.4.1 Загальна характеристика та класифікація наповнювачів**

**Форма частинок наповнювачів.** Вибір наповнювача визначається насамперед розмірами його частинок і їх розподілом за розмірами (полідисперсністю), а також формою частинок і характером їх пакування.

Розподіл частинок на класи досить довільний і зумовлений розходженням площі поверхні частинок. Дана класифікація враховує дві загальні характеристики дисперсних наповнювачів – розміри частинок і площу їх поверхні, які можуть бути реально виміряні, і тому є основою для систематизації наповнювачів за призначенням. Більшість дисперсних наповнювачів являють собою мінерали, які добувають зі скельних порід або руд (з каменю) і відповідною обробкою перетворюють у порошки. При цьому подрібнення відбувається нерівномірно, і частинки наповнювачів звичайно мають неправильну форму. Деякі наповнювачі, такі як склосфери, осаджені силікати, карбонати кальцію, мають більш правильну форму. Природний каолін має форму гексагональних пластин (лусочок), однак у реальному наповнювачі природного походження дуже рідко можна зустріти частинки правильної форми.

Багато типів наповнювачів містять частинки різної форми (рис. 2.2), які мають вище співвідношення поверхні до **діаметра еквівалентної сфери (ДЕС)** наведені в табл. 2.2.

Мікроскопічний метод оцінки лінійних розмірів дисперсних частинок наповнювача є найточнішим, але досить трудомістким і тривалим.

Він широко застосовується також для оцінки форми частинок і її впливу на ефективність дисперсних наповнювачів. Ситовий аналіз незамінний для досліджень частинок з розмірами, не меншими ніж 40 мкм, тоді як метод седиментації для таких великих частинок дає великі помилки, особливо коли в якості флотаційної рідини використовується вода.

Таблиця 2.2. Морфологічні характеристики частинок

Клас частинок	Сфера	Куб	Паралелепіпед	Луска	Волокнисті
Форма частинок	Сферична	Кубічна	Брущата, призматична	Пластинчата лускоподібна	Голчаста витягнута, волокниста
Відносні розміри: довжина ширина висота	1 1 1	1 1 1	1,4-4,0 1,0 < 1	1 < 1 0,01-0,25	1 < 0,1 < 0,1
Седиментаційний діаметр	1	1,24	1,26-1,5	1,5-9,9	0,1-0,87
Приклади	Склософери, мікросфери	Кальцит, польовий шпат	Кальцит, польовий шпат, оксид кремнію, оксид барію	Каолін, слюда, тальк, графіт, гідроксид алюмінію	Силікат кальцію, деревна мука

Результати отримані в результаті ситового аналізу мають бути приведені у відповідність до результатів, отриманих іншими методами, що дають розміри у вигляді ДЕС, якщо частинки не мають сферичної форми. Ситовий аналіз може давати велику похибку через механічні чинники й у кожному новому випадку повинен бути стандартизованим. Більшість частинок наповнювачів мають неправильну форму, тому найдрібніші частинки, які можуть проходити через отвори сита, повинні бути оцінені особливо ретельно.

**Питома поверхня наповнювачів** є одним з найважливіших параметрів дисперсних наповнювачів. Ефективність таких наповнювачів у багатьох випадках залежить саме від питомої поверхні.

Однаковий характер кривих розподілу частинок по ДЕС не є запорукою однакової поверхні без урахування форми частинок. Якщо вимагається точне значення питомої поверхні, то необхідно використовувати спеціальні методи. Стандартним є метод адсорбції азоту, інший заснований на адсорбції барвника.

Зазвичай питома поверхня не наводиться в специфікаціях постачальників, тому її доводиться визначати. Вона може бути приблизно оцінена за даними, наведеними в таблиці (табл. 2.3), шляхом порівняння наповнювачів аналогічної природи з близьким розподілом частинок за розмірами. Якщо це не вдається, то питому поверхню визначають розрахунковим шляхом за одним з двох методів – за діаграмами Гейтса (рис. 2.20) або за величиною ДЕС.

Діаграма Гейтса являє собою залежність вмісту дрібніших частинок від логарифма величини, зворотної до розміру частинок. Площа під кривою пропорційна до питомої поверхні. У цьому методі дані повинні охоплювати вміст дрібніших частинок від 100 % з наближенням до 0, і паралельно має бути нанесена крива для цього ж типу частинок з відомою питомою поверхнею. Використовуючи пропорційність площ під

кривими, можна визначити питому поверхню з достатньою точністю. Застосування цього методу показане в табл. 2.4 і на рис. 2.20.

Таблиця 2.3. Параметри дисперсних наповнювачів, необхідні для побудови діаграм Гейтса й розрахунку питомої поверхні частинок наповнювача

Крупнозернистий наповнювач			Дрібнодисперсний наповнювач		
Вміст дрібніших частинок, %	ДЕС, мкм	1/ДЕС, мкм <sup>-1</sup>	вміст дрібніших частинок, %	ДЕС, мкм	1/ДЕС, мкм <sup>-1</sup>
99,9	40	0,025	99,9	20	0,050
97,7	30	0,033	98	15	0,067
87	25	0,040	91	10	0,100
55	10	0,100	83	8	0,125
45	8	0,125	71	6	0,167
34	6	0,167	03	5	0,200
29	5	0,200	5	4	0,250
24	4	0,250	39	3	0,333
18	3	0,330	24	2	0,500
12	2	0,500	16	1,5	0,670
9	1,5	0,670	9	1,0	1,000
6	1,0	1,000	0	0,5	2,000
0	0,5	2,000			

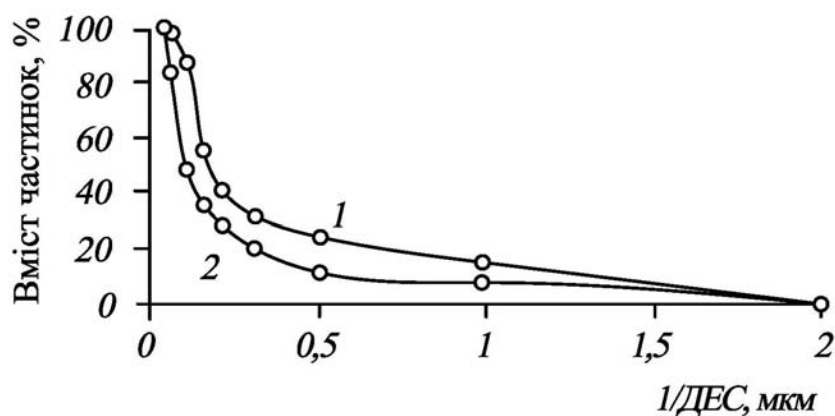


Рис. 2.20. Діаграма Гейтса: 1 – дрібнодисперсні фракції; 2 – крупнозернисті фракції

**Теплофізичні властивості.** Оскільки наповнені полімери під час експлуатації можуть піддаватися високим температурам, тому теплопровідність, питома теплоємність, фізичні й хімічні перетворення наповнювача при нагріванні мають велике значення.

Таблиця 2.4. Розрахунок питомої поверхні дисперсного наповнювача

Розподіл частинок за розмірами	dw	X <sub>m</sub> (ДЕС), мкм	dw/X <sub>m</sub>
100-97	0,03	35	0,0008
100-94	0,03	28	0,0011
100-87	0,07	23	0,0030
100-55	0,32	15	0,0213
100-45	0,10	9	0,0111
100-34	0,11	7	0,0157
100-29	0,05	5,5	0,0091
100-24	0,05	4,5	0,0111
100-18	0,06	3,5	0,0171
100-12	0,06	2,5	0,0240
100-9	0,03	1,8	0,0167
100-6	0,03	1,3	0,0231
100-0	0,06	0,8	0,0750
Усього	1,00		0,2291

**Питома теплоємність** характеризує сумарну кількість тепла, яке необхідне для нагрівання 1 г речовини на 1 °С. Одиниця виміру Дж/г. Майже для всіх наповнювачів теплоємність дорівнює 0,84 Дж/м<sup>3</sup>·К. Метали мають високу питому теплоємність. Для алюмінію, наприклад, вона дорівнює 2,68 Дж/м<sup>3</sup>·К.

**Термічний коефіцієнт лінійного розширення** (ТКЛР) визначається відносним збільшенням довжини, а термічний коефіцієнт об'ємного розширення – збільшенням об'єму під час нагрівання на 1 °С в заданому інтервалі температур. Термічний коефіцієнт об'ємного розширення дорівнює приблизно потроєному термічному коефіцієнту лінійного розширення.

Більшість наповнювачів розширюються неоднаково в різних напрямках, внаслідок неоднорідності матеріалу або його кристалічної структури. Наприклад, термічний коефіцієнт лінійного розширення для соснової деревини дорівнює  $5,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  вздовж волокон та  $34,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  перпендикулярно до волокон. За умови підвищення температури та наявності орієнтації волокон органічних наповнювачів у виробках на їх основі в результаті теплового розширення можуть виникати значні напруження. Термічний коефіцієнт лінійного розширення неорганічних наповнювачів знаходиться в інтервалі  $(1-8) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Для металів характерні вищі значення термічного коефіцієнта лінійного розширення (біля  $(1-3) \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ), які однакові в усіх напрямках внаслідок кубічної ізометричної кристалічної ґратки металів.

Вогнестійкість наповнювачів органічної природи досить обмежена, за винятком графіту, що стійкий під час окислення до 1000 °С. Гідратований оксид алюмінію починає помітно втрачати зв'язану воду за 230 °С з ендотермічним ефектом. Загальна кількість води, що виділяється з нього під час нагрівання до 900 °С, досягає 35 % (мас). З гідратованих силікатів під час нагрівання також виділяється вода, але за більш високих температур. Наповнювачі, що містять кальцій карбонат (вапняк), починають виділяти

діоксид вуглецю за 900 °С перетворюючись в оксид кальцію або негашене вапно. Алюмінієві пігменти-пудри здатні до горіння, а інші металеві наповнювачі, будучи ефективними провідниками тепла, сприяють нагріванню й термічній деструкції пластиків.

**Фізико-механічні властивості.** Густина є важливою властивістю наповнювачів, тому що визначає економічний ефект від їх використання. Густина металевих наповнювачів набагато вища від густини органічних. Пористі наповнювачі мають найнижчу густину, що залежить від об'ємного вмісту в них пор.

**Електричні властивості.** Відмінності в електричних властивостях дисперсних наповнювачів проявляються за умови відсутності вологи. Фактично на всіх твердих поверхнях молекули води утворюють тонкий адсорбційний шар, міцність зчеплення якого залежить від природи хімічної поверхні. Можна говорити про високу електропровідність металевих наповнювачів і низьку – наповнювачів з іонними й ковалентними зв'язками. Електропровідність деяких кристалів залежить від кристалографічного напрямку. Так, наприклад, електропровідність графіту вздовж пластинчастих кристалів вища, ніж у поперечному напрямку. При перекритті іонних і металевих зв'язків наповнювачі мають напівпровідникові властивості.

Наповнювачі, на поверхні яких перебувають гідроксильні групи, легко адсорбують вільні іони, сполуки полівалентних металів, воду й водорозчинні речовини, що підвищують їх поверхневу електропровідність.

Очевидно, що використання наповнювачів може привести як до покращення, так і до погіршення електричних властивостей полімерних матеріалів, тому необхідно дуже ретельно підходити до вибору наповнювачів для матеріалів, що використовуються у виробках електротехнічного призначення.

Як армуючі елементи в основному використовують високоміцні волокна, довжина яких перевищує критичну величину, що дозволяє їм сприймати основні напруження, які виникають в ПКМ при дії зовнішніх механічних навантажень, і забезпечувати жорсткість конструкції.

Армуючі волокна, що застосовуються в ПКМ конструкційного призначення, повинні задовольняти комплекс експлуатаційних і технологічних вимог. До перших відносяться вимоги по міцності, жорсткості, щільності, стабільності властивостей волокон в заданому температурному інтервалі, хімічній стійкості. Технологічні вимоги до волокон забезпечують можливість проводити високопродуктивні процеси їх переробки в продукти, а також суміщати волокна з матричними полімерами для досягнення міцного зв'язку до моменту руйнування армуючого наповнювача.

За структурою волокнисті наповнювачі поділяють на чотири групи: односпрямовані безперервні, ткані, об'ємного плетіння і неткані (рис. 2.21).

**Однонаправлено** розміщені в ПКМ безперервні волокнисті наповнювачі можуть бути у вигляді первинної нитки, філаментної нитки, ровінгу, стрічок і джгутів. Первинні (або комплексні) нитки називаються так тому, що виходять безпосередньо в результаті витягування пасма елементарних волокон з фільєр. Надалі вони можуть використовуватися для переробки в усі інші структурні види волокнистих наповнювачів, а також для безпосередньої переробки в армовані пластики типу Свамі (скловолокнистий армований матеріал).



Рис. 2.21. Основні види волокнистих наповнювачів армованих пластиків

Філаментні (кручені комплексні) нитки отримують крученням і складанням безперервних комплексних ниток.

Ровінги представляють собою безперервне пасмо, що складається з певного числа приблизно паралельних первинних комплексних ниток.

Стрічки можуть бути як неткані, так і ткані. Неткані стрічки представляють собою матеріал з хаотично розташованих штапельних волокон, просочений в'язучим і армований в поздовжньому напрямку комплексними нитками. Неткані стрічки істотно дешевше тканих, що обумовлює їх переважне застосування, наприклад, у виробництві побутових товарів.

Джутути – це переплетення комплексних ниток з утворенням перерізу, близького до кола.

**Ткані** волокнисті елементи призначаються для створення шаруватих армованих пластиків (текстолітів), виготовляють на ткацьких верстатах переплетенням поздовжніх (основних) і поперечних ниток. Будова тканин характеризується товщиною ниток, видом переплетення, щільністю, а також розвиненістю ниток основи і поперечних ниток, характером поверхні.

Кожне переплетення утворюється з певного числа ниток основи і поперечних ниток. Найменше число ниток, після якого повторюється порядок їх взаємного перекриття, називається рапортом. Число можливих переплетень ниток теоретично безмежно, але на практиці обмежується технологічними можливостями та доцільністю. Застосовувані схеми переплетення ниток дозволяють розрізнити чотири основних види плетіння: полотняне, сатинове, саржеве і трикотажне.

Полотняне (або гарнітурне) плетіння – найбільш просте, коли кожна нитка основи і поперечна нитка проходить по черзі зверху, а потім знизу перетинає нитки основи.

Тканини полотняного плетіння забезпечують армованих пластиків високу міцність в двох ортогональних напрямках. Однак вони характеризуються найменшою гнучкістю серед всіх типів тканин і тому погано піддається укладанню на поверхнях складних форм, утворюючи складки.

Тканини сатинового плетіння мають довгі перекриття ниток основи, завдяки чому вони мають велику міцність і твердість вздовж основи і меншу в напрямку поперечних ниток.

Тканини саржевого плетіння відрізняються тим, що кожна нитка основи і поперечна нитка проходить по черзі зверху і знизу через дві або більше ниток. Завдяки цьому тканини саржевого плетіння відрізняються великою піддатливістю волокон в площині тканини, що забезпечує їм високу технологічність під час виготовлення з армованих пластиків виробів зі складною конфігурацією.

Тканини трикотажного плетіння виготовляють в'язанням, при якому петлі з сильним викривленням ниток взаємно зачіплюються. Через велике викривлення волокон в тканинах трикотажного плетіння виготовлені з них армовані пластики відрізняються найменшою міцністю і жорсткістю. У той же час ці тканини найбільш піддатливі, дозволяючи укладати їх на поверхнях з малими радіусами кривизни без складок.

Волокнисті елементи **об'ємного плетіння** утворюють переплетенням ниток (джгутів), в тому числі їх системою в кількості від трьох і більше, і жорстких стержнів з різною конфігурацією. На рис. 2.22 показані приклади багатоспрямованих просторових схем армування, утворених джгутами у вигляді індивідуальних стрижнів (а-е), об'ємні плетені конструкції (ж-і), які найефективніше застосовуються у виробництві вуглець-вуглецевих композитних матеріалів конструкційного призначення. Армуючі елементи в них розташовуються в трьох, чотирьох і більше напрямках. Такі схеми отримали назву просторових армуючих структур (ПАС), а складові їх компоненти – елементів просторових армуючих структур.

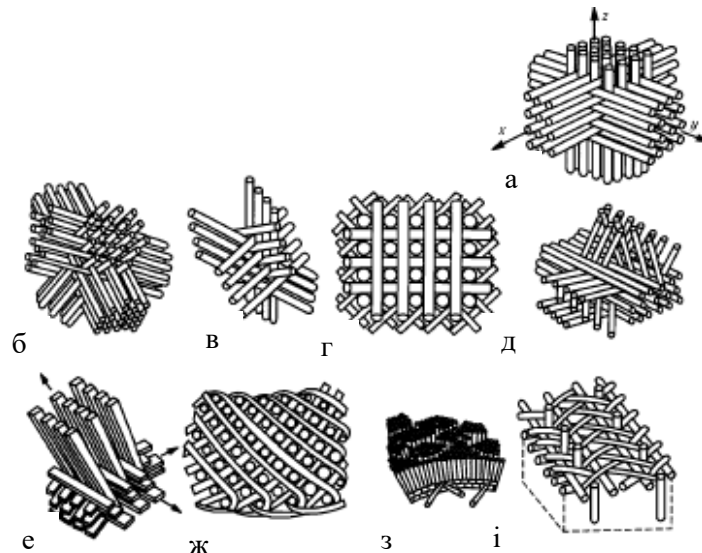


Рис. 2.22. Основні види волокнистих наповнювачів об'ємного плетіння: а – ортогональна 3Д; б – ортогональна 4Д; в – ортогональна 4Д-Л; г – ортогональна 5Д-Л; д – ортогональна 6Д; е – аксіально-радіально-окружна; ж – аксіально-перехресна; з – радіально-спіральна; і – аксіально-радіально-спіральна



Приклади клейової фіксації волокон в **нетканих** наповнювачах представлені на рис. 2.23. Склеювання здійснюється в місцях перетину волокон рідкого в'язучого, розплавами термопластичних волокон або плівок. Застосування термопластичних волокон, наприклад, капронових, здатне забезпечити найбільшу економію в'язучого полімерного матеріалу.

Завдяки низькій вартості, порівняно з тканими, неткані волокнисті наповнювачі знайшли широке застосування в ряді областей використання армованих пластиків. Частково це обумовлено можливістю переробляти більш товсті волокна (з діаметрами в десятки мікрон), але не менш важливе значення має скорочення трудомісткості і вартості їх виготовлення.

Поширені армуючі наповнювачі поділяють на скло, вугле- і органоволокнисті, а для спеціального армування – на боро-, базальто- і кераміковолокнисті.

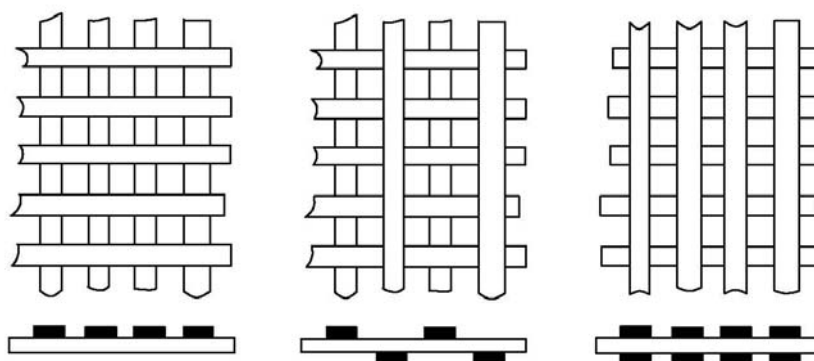


Рис. 2.23. Схема розташування джгутів в нетканому клейовому армуючому наповнювачі:  
*a* – одностороння; *б* – двохстороння почергова; *в* – двохстороння

#### 2.4.2. Вплив наповнювачів на властивості наповнених полімерних композицій.

**Вартість наповнених полімерних композицій.** Одним з головних завдань використання наповнювачів є зниження вартості полімерних матеріалів. Хоча економічний ефект від використання наповнювачів є дуже важливим, велике значення має також здатність наповнювачів надавати нові властивості полімерним матеріалам порівняно з ненаповненими.

Вміст наповнювача в % (мас.) використовується під час оцінки вартості матеріалів. Так, вартість деталі визначається складом матеріалу в % (мас.), його густиною і може бути розрахована як добуток  $V \cdot n \cdot \rho$ , де  $V$  – об'єм деталі,  $n$  – вартість одиниці маси,  $\rho$  – густина.

Наповнювач замінює частину об'єму матриці, тому під час оцінки вартості деталей необхідне точне знання густини компонентів і матеріалу вцілому.

У табл. 2.5 наведені дані про масу, об'єм і вартість окремих компонентів, а також загальну та питому вартість ненаповнених і наповнених полімерних композитів вцілому для однієї партії.

Наведений принцип розрахунку може бути іншим для різних типів наповнених композитів; він дає загальну методику розрахунку та вказує основні фактори, на які

необхідно звертати особливу увагу. Підвищення густини мінерального наповнювача може дати великий економічний ефект порівняно з дешевшим органічним наповнювачем у результаті збільшення маси однієї партії при одержанні наповнених композицій.

Таблиця 2.5. Порівняльна вартість наповнених і ненаповнених полімерних композицій

Компоненти	Вартість одиниці маси, дол.	Густина, г/см <sup>3</sup>	Ненаповнені			Наповнені		
			Маса, кг	об'єм	вартість, дол.	Маса, кг	об'єм	вартість, дол.
Полімер	0,5	1250	100	80	50	85	68	42,5
Модифікуючі добавки	1,0	950	1	1,05	1,0	1,25	1,316	1,25
Наповнювач	0,05	2	-	-	-	85,0	31,365	4,25
Всього			101	81,06	51,0	171,2	100,7	47,5
Питома варт		710	0,5дол./кг			0,27 дол/кг		

**Міцність при статичному згині.** Під час випробування на триточковий згин верхня частина зразка стискується, а нижня розтягується. Максимальні напруження при цьому спостерігаються в розтягнутій частині зразка. Полімери з високою в'язкістю руйнування за умови наповнення дисперсними частинками з високим коефіцієнтом форми або модифіковані апретивом мають вищу міцність при статичному згині, ніж при розтязі.

**Видовження при розриві.** При невеликому об'ємному вмісті наповнювача відбувається збільшення видовження під час розриву. Цей ефект часто проявляється для дрібнодисперсних наповнювачів за температури більше  $T_{cm}$  полімерної матриці. Дрібнодисперсні частинки наповнювача за низької концентрації легко переміщуються з матрицею, яка вільно розтягується. При цьому в'язкий опір переміщення дрібних частинок з високою адгезією до матриці може підвищувати міцність видовження при розриві.

Якщо міцність зчеплення фаз є вищою за когезійну міцність матриці, спостерігається деяке стиснення останньої, що й призводить до зниження видовження й підвищення руйнівного напруження. Низька адгезійна міцність, навпаки, призводить до легкого відриву матриці від частинок і утворення порожнин починається при малому видовженні.

**Опір розриву.** Опір розриву наповнених еластичних полімерних композицій визначається рядом факторів, основним з яких є зв'язок матриці з наповнювачем. Опір розриву еластичних матеріалів характеризується енергією, що затрачається на ріст надрізу або тріщини. У випадку використання наповнювача без поверхневої обробки опір розриву наповнених еластичних полімерів залежить від розміру частинок і їх питомої поверхні. У випадку апретованих наповнювачів міцність при розриві й опір розриву істотно підвищуються.

**Ударна в'язкість.** Частинки з більшою пластичністю, ніж матриця, повинні підвищувати ударну в'язкість наповнених композицій. Дані властивості мають пластифікатори, що підвищують ударну в'язкість крихких полімерів. Більшість дисперсних наповнювачів мають високий модуль пружності й менше видовження при

розриві та звичайно підвищують крихкість полімерів. Проте, якщо такий наповнювач забезпечує когезійну міцність композитів на рівні ненаповненої матриці, а його частинки сприяють рівномірному розподілу ударних напружень у площині, перпендикулярній до дії навантаження, спостерігається підвищення ударної в'язкості. Надзвичайно різко цей ефект виявляється для волокнистих наповнювачів і жорсткої матриці. Наповнювачі з високою адгезією до полімерної матриці покращують ударну в'язкість й опір розриву еластичної матриці, особливо при низькій концентрації дрібнодисперсного наповнювача.

**Міцність при стисненні.** Міцність при стисненні визначається тільки для жорстких матеріалів, у деякому розумінні вона зворотна до міцності при розтязі. Відмінність зумовлена тільки величинами деформацій. Тому адгезія між наповнювачем і матрицею й когезійна міцність найслабкішого компонента композиту визначають міцність при стисненні так, як при розтязі. М'які наповнювачі – деревне борошно, молота горіхова шкаралупа знижують міцність при стисненні і, навпаки, тверді наповнювачі підвищують її за умови, що адгезія наповнювача до в'язучого рівна або вища від когезійної міцності матриці.

**Повзучість.** Наповнювачі підвищують відносну в'язкість термопластів і, відповідно, зменшують повзучість або деформацію за визначений період часу прикладеного навантаження. Щільність пакування частинок наповнювача є чинником, що визначає повзучість наповнених композитів. Відносна щільність пакування визначає частину вільної матриці, отже, найменша повзучість повинна спостерігатися при максимальній щільності пакування.

**Твердість.** Наповнювачі, що збільшують модуль пружності полімерних композитів на основі термопластів й еластичних реактопластів, звичайно підвищують їх твердість. Методи визначення твердості за Барколем або за допомогою склероскопів, засновані на проникненні (пенетрації) індентора, на відміну від методів, заснованих на втискуванні індентора (за Роквеллом). У випадку дослідження реактопластів у склоподібному стані вони не чутливі до присутності наповнювача та його типу, внаслідок високої твердості полімерної матриці, якщо тільки наповнювачі не мають дуже низький опір проникнення як, наприклад, деревне борошно, здрібнена шкаралупа горіхів, пробка, кора.

Твердість наповнених композицій залежить головним чином від відносної щільності пакування частинок наповнювача та його модуля пружності. Іншими факторами, що визначають твердість наповнених композицій, є дисперсність наповнювача, адгезійна взаємодія компонентів, ступінь тверднення реактопластів, механічна деструкція полімерів у процесі змішування з наповнювачем, характер розподілу наповнювача під час виготовлення зразків, руйнування або утворення міцних зв'язків між кристалами, адсорбція на поверхні наповнювача, вміст стабілізаторів та добавок, що поліпшують технологічні та інші властивості композитів тощо.

**Коефіцієнт тертя.** Безпосередній вплив наповнювача на коефіцієнт тертя наповнених композитів проявляється в тому випадку, коли наповнювач знаходиться на поверхні. Якщо для зменшення тертя композитів використовують наповнювачі-мастила, тобто наповнювачі з низьким коефіцієнтом тертя, тоді їх ефективність різко зростає за умови знімання поверхневої полімерної плівки. Наповнювачі можуть зменшувати коефіцієнт тертя, якщо вони досить дрібнодисперсні й здатні ефективно підвищувати  $T_c$

матриці поблизу поверхні тертя, оскільки розм'якшення матриці внаслідок тепловиділень під час тертя часто є головною причиною високого коефіцієнта тертя.

Поверхню з низькою шорсткістю і низьким коефіцієнтом тертя композитів отримують за умови використання наповнювачів, які забезпечують найбільшу щільність пакування частинок. Граничні умови залежать від фактичного об'єму матриці між частинками наповнювача, оскільки матриця має вищий термічний коефіцієнт розширення і велику усадку під час охолодження порівняно з більшістю традиційно використовуваних мінеральних наповнювачів. Мінімальний об'єм матриці між частинками наповнювача досягається за умови найщільнішого пакування частинок.

Порошкоподібний фторопласт і сульфід молібдену особливо часто використовують для зниження коефіцієнта тертя полімерних композитних матеріалів, що використовують у виробництві шестерень і підшипників. Зі всіх відомих матеріалів фторопласт має найнижчий коефіцієнт тертя.

**Зносостійкість.** Тертя значною мірою пов'язане з абразивним зношуванням, тому чинники, що визначають коефіцієнт тертя наповнених композицій, також впливають на їх зносостійкість. Три фактори в основному визначають абразивну здатність і опір зношуванню наповнених полімерних композицій: твердість наповнювача за шкалою Мооса (табл. 2.6), адгезійна міцність і відносний об'ємний вміст частинок. Найбільшу абразивну здатність мають композити, що містять оксид кремнію, корунд та інші порошки з твердими й міцними частинками. Якщо наповнювач м'якший за абразив (твердість за шкалою Мооса нижча), тому наповнені композити легко піддаються подрібненню і зношуванню. Адгезійна взаємодія між матрицею і наповнювачем є дуже важливою у випадку, коли абразивна здатність наповнювача вища, ніж матриці, оскільки частинки наповнювача можуть легко відділятися від матриці. Цей ефект найрізкіше проявляється при великому розмірі частинок наповнювачів. Слід зазначити, що непластифікований (жорсткий) ПВХ має високу зносостійкість, яка може бути подвоєна при введенні невеликої кількості твердих жорстких наповнювачів.

Таблиця 2.6. Показники твердості матеріалів за шкалою Мооса

Матеріал	Показник
Тальк, вермикуліт	1-1,5 (найм'якший матеріал)
Каолін, гіпс, олово, слюда	2-2,5
Кальцит, барит, мідь, золото	3-3,5
Арагоніт, флюорит, залізо	4-4,5
Апатит, тремоліт	5-5,5
Ортоклаз	6-6,5
Кварц	7-7,5
Топаз, кремнезем, цирконій	8-8,5
Корунд	9-9,5
Алмаз	10 (найтвердіший матеріал)

Крейда належить до м'яких наповнювачів, і введення її суттєво знижує зносостійкість ПВХ у порівнянні із зносостійкістю полімеру. Пластифіковані еластичні

композиції на основі ПВХ, які мають низький опір зношуванню в жорстких умовах випробувань, дають зворотний ефект за умови введення карбонатних наповнювачів та високої адгезійної міцності з наповнювачами. Зменшення розмірів частинок наповнювача дещо збільшують адгезійну міцність. За умови, що зносостійкість наповнювача принаймні дорівнює зносостійкості матриці, апретування наповнювача також повинно сприяти поліпшенню зносостійкості наповнених композитів.

**Корозійна стійкість.** Пористість наповнювачів типу деревного борошна, кори, пробки, діатоміта практично не впливає на тимчасову стійкість композицій до дії хімічно активних речовин і вологи при рівномірному розподілі наповнювача в полімерній матриці. Таким чином, хімічна стійкість наповнених композицій визначається, у першу чергу, безперервною фазою, роль наповнювачів при цьому є менш важливою.

**Газопроникність.** Неорганічні дисперсні наповнювачі звичайно знижують проникність полімерів для газів і рідин за умови, що адгезійні зв'язки не руйнуються під дією пенетранта. Полімерні композиції з наповнювачами, водопоглинання яких досягає 0,04 % або більше (крейда, воластоніт, ангідрит, біла глина) зазвичай різко знижують міцність після витримки у вологому середовищі й особливо у воді. Адсорбовані речовини або модифікатори полімерних композитів можуть викликати розрив зв'язків на межі розподілу наповнювач-матриця з утворенням пустот, що різко збільшує водопоглинання композитів. З іншого боку, ці пустоти сприяють видаленню легких компонентів з матеріалу. Наповнювачі з низькою адсорбційною здатністю істотно знижують загальну проникність композитів пропорційно до їх об'ємного вмісту внаслідок подовження шляху проходження молекулами. При цьому особливо ефективні наповнювачі з плоскою формою частинок, такі як, наприклад, слюда.

#### **2.4.3. Полімеркомпозити з дисперсними наповнювачами**

**Реакції на межі розділу фаз.** До хімічних ефектів у наповнених полімерних композиціях належать реакції поверхневих груп або домішок, що містяться в наповнювачах, з полімерами або модифікуючими добавками. Більшість наповнювачів, а можливо й усі, є хімічно реакційноздатними. Полімери, як правило, також містять хімічно активні групи чи добавки, спроможні реагувати між собою або з активними групами, що є на поверхні наповнювачів. У більшості випадків хімічна активність наповнювачів виявляється в хемосорбції полімерних молекул з утворенням валентних і Ван-дер-Вальсових зв'язків.

На поверхні практично всіх порошкоподібних речовин звичайно присутня вода у конденсованому або хімічно зв'язаному стані. У композитах на основі карбонатів кальцію або магнію і ненасичених полієфірів вода каталізує реакції між поверхнею наповнювача й вільними карбоксильними групами полієфірів, особливо за температури, не нижчій 100 °С. У результаті реакції виділяється діоксид вуглецю, що викликає утворення мікропор.

Реагування між компонентами наповнених систем, яке спостерігається за підвищених температур з використанням вакууму для видалення вологи, сприяє отриманню матеріалів з поліпшеними властивостями, за винятком тих випадків, коли вода є пластифікатором полімерної матриці, як, наприклад, у поліамідах. Реакція тверднення в

епоксидних смолах каталізується в присутності слідів вологи, а в процесі отримання поліуретанів взаємодія ізоціанатних або ізоціануратних груп з водою призводить до виділення діоксиду вуглецю і спінення композицій.

Силікати зазвичай містять на поверхні силанольні або алюмінільні групи, які входять в їх склад чи утворюються в процесі отримання порошків. Ці групи є донорами протонів. Тому акцептори протонів, такі як аміни та інші сполуки, здатні міцно зв'язуватися з поверхнею силікатних наповнювачів. Епоксидні смоли, реакції яких каталізуються донорами протонів, здатні тверднути у присутності каоліну, оксиду кремнію та інших наповнювачів з кислотною природою поверхні. Очевидно, що життєздатність епоксидних композицій на основі таких наповнювачів невисока, якщо поверхня наповнювача заздалегідь не оброблена нейтралізуючими агентами або в систему не введені інгібітори тверднення.

Солі важких металів, наприклад стабілізатори ПВХ, також можуть взаємодіяти з кислотними групами наповнювача, що призводить до зниження їх активності й ефективності. Оскільки для підвищення технологічності наповнених композицій у них вводять різні добавки (стабілізатори, мастила), що є полярними речовинами, здатними взаємодіяти з поверхнею наповнювачів, тому порівняння властивостей деяких стандартних композитів може не відповідати їм у реальних умовах.

**Роль домішок.** До домішок, від яких найбільшою мірою може залежати окислювальна стійкість і стійкість композитів до дії температури, ультрафіолетового випромінювання тощо, належать домішки, що здатні безпосередньо взаємодіяти з полімером і впливати на взаємодію полімеру з наповнювачем. Звичайно це – неорганічні речовини, присутні як додаткові компоненти мінеральних наповнювачів. Найпоширенішою домішкою є діоксид марганцю, який належить до сильних окислювачів. Оксид міді викликає деполімеризацію деяких полімерів й інгібує процеси тверднення неорганічних олігомерів. Оксид ванадію є каталізатором великої кількості органічних і фотохімічних реакцій. Дані та інші домішки здатні утворювати солі з вільними кислотами й карбоксильними групами ненасичених полієфірів, викликаючи специфічні ефекти та зміну забарвлення. В окремих випадках незначного вмісту домішок буває досить, щоб викликати помітний небажаний ефект.

**Вимоги до наповнювачів.** Першими наповнювачами полімерних композитних матеріалів були дисперсні наповнювачі. В прес-матеріалах на основі фенолформальдегідних олігомерів використовували деревне борошно.

Дисперсні наповнювачі – найпоширеніший вид наповнювачів ПКМ, в якості яких виступають найрізноманітніші речовини органічної і неорганічної природи.

Як правило, в якості дисперсних наповнювачів виступають порошкоподібні речовини з різним розміром частинок: від 2-10 мкм до 200-300 мкм. Зазвичай розмір частинок не перевищує 40 мкм, проте останнім часом при створенні нанокompозитів використовуються частинки розміром менше 1 мкм. Вміст дисперсних наповнювачів в ПКМ змінюється в широких межах – від декількох відсотків до 70-80 %. Такі ПКМ, як правило, ізотропні, проте асиметрична форма частинок за умови помітної орієнтації в процесах переробки може призводити до виникнення деякої анізотропії властивостей, яка більш характерна для волокнистих наповнювачів.

До числа найважливіших вимог, що висувають до дисперсних наповнювачів, відносять здатність поєднуватися з полімером або диспергуватися в ньому, висока змочуваність розплавом або розчином полімеру, відсутність схильності до агломерації частинок, однорідність їх розміру, а також низька вологість (як правило, необхідне сушіння).

Крім того, тип в'язучого висуває також певні вимоги до наповнювача. Так, під час наповнення реактопластів наповнювачі можуть надавати каталітичну дію на процес тверднення в'язучого, а під час наповнення термопластів бажано, щоб частинки наповнювача мали шорстку поверхню для кращого зчеплення з матрицею.

Для поліпшення змочування наповнювача полімером, підвищення адгезії, зниження схильності частинок до агломерації поверхню порошкоподібних наповнювачів часто обробляють поверхнево-активними речовинами. Підвищенню адгезії на поверхні розділу «наповнювач-полімер» можуть сприяти також реакційноздатні функціональні групи, наявні в наповнювачі або спеціально сформовані.

**Металеві порошкоподібні наповнювачі.** Металеві дисперсні наповнювачі надають полімерним матеріалам такі специфічні характеристики, як підвищена тепло- та електропровідність, магнітна проникність, підвищена теплоємність та екрануюча здатність проти дії радіаційних випромінювань. Наповнені порошкоподібними металами полімерні композити використовуються для ремонту машин й обладнання (як клей), у виробництві магнітних стрічок, корозійностійких захисних покриттів та в електроніці. Порошкоподібні метали стали широко доступними для отримання наповнених полімерів завдяки інтенсивному розвитку порошкової металургії, виготовлення високоякісної сталі, заліза, міді й мідних сплавів. Для отримання наповнених полімерів спеціального призначення велику цікавість викликають також порошки алюмінію, цинку, срібла, нікелю і свинцю.

У принципі, будь-які метали та їх сплави можна отримати у вигляді порошку. Порошки заліза мають найбільш широке застосування в порошковій металургії внаслідок високої економічності й задовільних конструкційних властивостей виробів на їх основі.

Виробництво порошків таких металів, як залізо, мідь, алюміній та їх сплавів, пояснюється потребами порошкової металургії. Велика кількість порошків нікелю, кобальту, вольфраму, олова, мангану, вісмуту, срібла, берилію та інших металів використовується в радіоелектроніці. Для захисних покриттів й екранів від проникнення радіації застосовують дрібнодисперсний свинець, кадмій, цинк, індій, бронзу, латунь, цирконій і молібден. Деякі металеві порошки являють собою феросплави цирконію, хрому, мангану, титану, ванадію, бору та кремнію. Дані про використання порошкоподібних металів показують, що порошкова металургія використовує їх набагато більше, ніж промисловість пластмас. Тільки в деяких випадках порошки металів виготовляють як наповнювачі для пластмас і захисних покриттів.

**Мікросфери.** Використання мікросфер завдяки малій адсорбції матричного полімеру дозволяє вводити значну кількість наповнювача (до 400 % мас.) за умови відносно невеликої зміни в'язкості композиції. Мікросфери (рис. 2.24, а) сприяють підвищенню міцності при стисненні, зменшенню абразивного зносу обладнання, а застосування порожнистих мікросфер дозволяє значно знизити щільність матеріалу.

Скляні мікросфери (рис. 2.24, б) зазвичай мають діаметр від 30 мкм до 750 мкм, хоча можуть бути діаметром до 6 мм; їх густина становить 2500-2700 кг/м<sup>3</sup> (насіпна густина 1400 кг/м<sup>3</sup>). Крім скляних, в обмежених кількостях застосовуються мікросфери димових викидів, розмір яких значно менше найдрібніших скляних сфер (10-20 мкм).

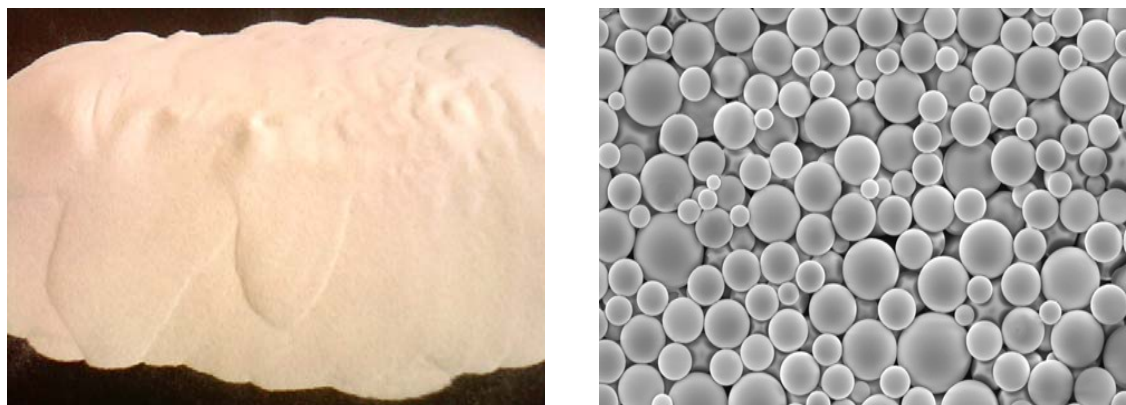


Рис. 2.24. Загальний вигляд (а) та збільшений вигляд (б) скляних мікросфер

Скляні мікросфери використовуються для наповнення термопластів (вміст 20-35 % мас) та реактопластів (вміст до 40 % мас). Вони сприяють зниженню усадки і викривленню, підвищують ударну в'язкість. Значне підвищення міцності реалізується при одночасному введенні мікросфер і волокон; при цьому заміна частини волокон мікросферами сприяє зниженню в'язкості.

Порожнисті мікросфери виготовляються зі скла, вуглецю і деяких полімерів (фенольні, карбамідоформальдегідні, епоксидні), з сополімера вініліденхлориду з акрилонітрилом. Порожні скляні мікросфери мають діаметр 20-130 мкм з товщиною стінки від 0,5-10 мкм, вуглецеві – діаметр від 5 мкм до 300 мкм з товщиною стінки від 2 мкм до 10 мкм; їх насипна густина становить відповідно 200-400 і 50-200 кг/м<sup>3</sup>.

Порожні полімерні мікросфери використовуються під час створення різноманітних синтаксичних пінопластів, а також для заміни скляних мікросфер за необхідності зниження щільності матеріалу. Їх діаметр коливається від декількох мікрометрів до декількох міліметрів, а густина – від 160 до 300 кг/м<sup>3</sup>. Порожнисті мікросфери можуть витримувати значний гідростатичний тиск і порівняно мало (в порівнянні з волокнами) схильні до руйнування в процесі формування композитних матеріалів.

**Пластинчасті наповнювачі.** До числа зернистих наповнювачів необхідно віднести також металеві, скляні і інші лусочки різної форми, слюду, що має пластинчасту структуру, а також гранули полімерів.

Найважливішою відмінною ознакою цих наповнювачів є пластинчаста форма частинок, яка характеризується великим значенням величини відношення діаметра до товщини (характеристичним відношенням), яке в окремих випадках може досягати 50000 (за товщини пластинки 10 мкм).

Перевагою ПКМ з такими наповнювачами є можливість реалізації більш високих ступенів наповнення (до 75 % мас), а також високий ступінь орієнтації частинок наповнювача у готових виробах. Завдяки цьому для таких ПКМ характерна висока міцність і низька проникність для рідких і газоподібних середовищ. Найбільш поширеним



видом таких наповнювачів є мінеральний алюмосилікат слюда. Більшість видів слюди містить 2,5-4,5 % зв'язаної води, втрата якої починається вище 200 °С; проте слюда не руйнується при нагріванні до 500-530 °С. Твердість слюди невелика (2,5-4), абразивне зношування устаткування під час формування наповнених слюдою композитів нижче, ніж для склонаповнених. Найважливіша перевага слюди – її виключно високі діелектричні характеристики. Досягнення високих міцних показників в наповнених термопластах ускладнено через руйнування лусочок в процесах наповнення і переробки.

За умови дотримання заходів безпеки (гарячечанальні форми, великі перерізи ливників) вдається переробляти композиції з вмістом слюди до 70 % мас. Використання суміші слюди і скляного волокна дозволяє досягти високих показників міцності, особливо ударної в'язкості по Ізоду (з надрізом) і жорсткості.

Слюда широко використовується в якості наповнювача реактопластів, в першу чергу на фенольних (електроізоляційні матеріали) і поліефірних (напилювані композиції, ливарні прес-композиції) в'язучих.

До цієї групи наповнювачів відносяться також скляні лусочки, лусочки з дибориду алюмінію  $AlB_2$ , діоксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , карбиду кремнію  $SiC$  і лусочки зі сталі. Проведені дослідження показали, що найбільш високих значень жорсткості, міцності і модуля при згині вдається досягти при використанні лусочок дибориду алюмінію.

Задовільні значення в'язкості по Ізоду реалізуються тільки за умови достатньо високих значень характеристичного відношення (діаметр лусочок 2,5 мм, середня товщина 8 мкм, характеристичне відношення 300, об'ємна частка 0,6). Встановлено, що за достатнього об'ємного вмісту правельно орієнтованих частинок лускатої форми руйнівне напруження при розтязі приблизно може дорівнювати 1/3 від руйнівного напруження матеріалу лусочок.

У ряді випадків в якості наповнювачів в ПКМ можуть використовуватися частинки полімерів різної форми (в тому числі гранули, гумова крихта). Такі наповнювачі практично не впливають на характеристики міцності матеріалу; їх використання дозволяє надати матеріалам особливих властивостей – оптичних, декоративних.

Деякі властивості найважливіших видів наповнених пластмас на основі епоксиполімерів наведені в табл. 2.7.

Таблиця 2.7. Властивості епоксидних прес-матеріалів

Показники	Наповнювачі			
	Без	Мінеральний порошок	Скло-тканина	Вуглецева тканина
Густина, $кг/м^3$	1200-1250	1700-1900	1600-1900	1300-1500
Руйнуюче напруження, МПа				
при розтязі	50	40-110	300	450
при стисканні	120-150	240-290	250-400	600-700
при згині	80-110	60-180	250	350-500
Модуль пружності при згині, МПа	4-8	10-12	50-70	130-150
Ударна в'язкість, $кДж/м^2$	5-8	5-18	180-200	130-150
Теплостійкість по Мартенсу, °С	80-120	105-180	140-200	140-200

**Карбонат кальцію** (крейда,  $\text{CaCO}_3$ ) – один з найбільш дешевих і поширених видів дисперсних наповнювачів (рис. 2.25). Основне джерело – природний вапняк, який піддають подрібненню, флотації для видалення домішок і просіюванню з отриманням частинок розмірами 1-10 мкм. До переваг даного наповнювача відноситься білий колір, низька твердість, широкий інтервал можливого розміру частинок, стабільність властивостей в широкому інтервалі температур. Для поліпшення реологічних властивостей і змочування поверхню крейди часто обробляють стеариновою кислотою, стеаратом кальцію або апретами, що сприяє також кращому розподілу частинок крейди в матриці полімеру. В якості наповнювача знаходить широке застосування в матеріалах на основі ПВХ (в жорстких і пластифікованих рецептурах), поліпропілену, полістиролу та його сополімерах, в поліефірних склопластиках (премікси, препреги).



Рис. 2.25. Загальний вигляд порошку карбонату кальцію

**Каолін** (біла глина – гідратований силікат алюмінію) отримують з мінералу каолініту шляхом його подрібнення (рис. 2.26). Частинки каоліну мають структуру пластинчастих лусочок, відрізняються високим ступенем білизни; погано диспергуються в більшості полімерів. Через велику питому поверхню частинок введення каоліну сприяє значному підвищенню в'язкості. Для підвищення здатності до диспергування і досягнення максимального зміцнюючого ефекту поверхню частинок обробляють агентами (поверхнево-активними речовинами). Каолін застосовується при наповненні термопластів для додання підвищених значень модуля пружності при розтягуванні, а також для поліпшення електричних властивостей; у виробництві армованих волокнами пластиків на основі поліефірних в'язучих для підвищення в'язкості (розмір частинок менше 40 мкм), а також для підвищення об'ємного електричного опору і водостійкості.



Рис. 2.26. Загальний вигляд порошку каоліну

**Тальк** (гідратований силікат магнію) отримують з ряду природних порід шляхом збагачення, подрібнення і просіювання (рис. 2.27). Являє собою дрібнодисперсний порошок білого кольору з пластинчастими частинками різного розміру (від 10 мкм до 70 мкм). Завдяки пластинчастій формі частинок тальк надає наповненим матеріалам підвищену жорсткість (за однакового ступеня наповнення (40 %) тальк збільшує жорсткість поліпропілену в 3 рази, а крейда – в 2 рази). Застосування тальку за умови правильного вибору дисперсного складу та поверхневої обробки дозволяє уникнути характерної для дисперснонаповнених ПКМ зниження стійкості до ударних навантажень. Низька твердість (1 за шкалою Мооса) знижує абразивне зношування обладнання під час переробки тальконаповнених термопластів. Найбільш широко застосовується в якості наповнювача термопластів, в першу чергу поліпропілену (автомобілебудування, приладобудування).



Рис. 2.27. Загальний вигляд порошку тальку

**Діоксид кремнію** (кварц,  $\text{SiO}_2$ ). Існує ряд модифікацій діоксиду кремнію аморфної і кристалічної структури, які використовують в якості дисперсних наповнювачів (рис. 2.28). Частина з них має мінеральне походження, тому отримують з природної сировини (кварцит, трепел, діатоміт, новакуліт), частину отримують синтетичним шляхом (пірогенетичний, осаджений діоксид кремнію). Дані модифікації відрізняються за своїм хімічним складом, формою і розміром частинок, вартістю, областями застосування.

Кварцове борошно являє собою подрібнений кварцит із середнім розміром частинок від 5 до 150 мкм (чистий кварцовий пісок). Через відносно високу твердість характеризується підвищеним зношуванням технологічного обладнання. За високих ступенів наповнення підвищує крихкість. Широко застосовується для наповнення термопластів конструкційного призначення, а також реактопластів з підвищеними механічними і електричними характеристиками.



Рис. 2.28. Загальний вигляд порошку кварцу

**Плавлений кварц** – аморфний склоподібний діоксид кремнію, який одержують шляхом подрібнення розплавленого з дугових печак кварцового піску. Як правило, має досить широкий гранулометричний склад. Характеризується більш низькою щільністю і малим термічним коефіцієнтом лінійного розширення. Використовується для отримання матеріалів, стійких до теплових ударів, що мають підвищену стабільність розмірів і високі показники міцності.

Мікрокристалічний кварц виходить з ряду мінералів класу трепелів шляхом подрібнення породи. Залежно від призначення випускається у вигляді фракцій з різним розміром частинок. Характеризується високою білизною, мінімальним вмістом домішок, меншою абразивною стійкістю порівняно з іншими видами  $\text{SiO}_2$  і добрим диспергуванням в полімері. Знаходить широке застосування в клейових складах, компаундах і герметиках на основі поліуретанів, епоксидних, поліефірних і кремнійорганічних смол. Використовується також в якості наповнювача поліпропілену, поліетилентерефталату, полібутилентерефталату, поліамідів, полісульфонів та інших термопластів.

**Аеросил** – пірогенетичний діоксид кремнію – аморфна форма  $\text{SiO}_2$ , що має вигляд сферичних частинок колоїдних розмірів (3-10 мкм) (рис. 2.29). Характеризується максимальною питомою поверхнею з усіх порошкоподібних наповнювачів, величина якої досягає  $380 \text{ м}^2/\text{г}$ . Широко використовується в якості наповнювача; характеризується вираженим тиксотропним ефектом, зниженою схильністю до розшарування в композитах. Наявні на поверхні частинок аеросилу гідрофільні силанольні групи сприяють утворенню системи водневих зв'язків між частинками. Крім того, гідрофільні силанольні групи забезпечують можливість ефективної модифікації поверхні шляхом використання різноманітних апретів силанового ряду і гідрофобізаторів. Широко застосовується для регулювання реологічних властивостей матеріалів на основі епоксидних, поліефірних, силосанових смол. Недоліком аеросилу є його висока вартість.



Рис. 2.29. Загальний вигляд порошку аеросилу

**Осаджений діоксид кремнію** – аморфна форма порошкоподібного  $\text{SiO}_2$  з частинками колоїдальних розмірів, що отримують в ході хімічних реакцій у водному середовищі; величина питомої поверхні досягає  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ . Знаходить застосування у виробництві матеріалів на основі ПВХ – як листових (антиадгезійна добавка), так і пластизолів (як регулятор в'язкості). Дозволяє отримувати прозорі наповнені термопласти. У порівнянні з аеросилом є значно дешевшим.

**Польовий шпат і нефелін** – близькі за складом безводні алюмосилікати, що одержують з мінеральної сировини. Отримують у вигляді порошоків великої або середньої дисперсності (середній розмір часток 5-15 мкм). Завдяки відносно низькій питомій поверхні ( $1,0\text{-}2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), добрій змочуваності і диспергованості в більшості полімерів вони забезпечують низьку в'язкість наповнених композицій навіть при високих ступенях наповнення. Близькі значення їх показників заломлення до значенням більшості полімерів ( $\sim 1,53$ ) дозволяє отримувати прозорі або напівпрозорі вироби. Завдяки майже в 10 разів більшій теплопровідності шпату і нефеліну порівняно з полімерами вони помітно підвищують теплопровідність наповнених систем.

**Деревне борошно** – порошкоподібна деревина, отримане шляхом подрібнення на млинах відходів обробки деревини (тирса, стружки, тріски) (рис. 2.30). Деревина

складається з целюлози, лігніну і деякої кількості природних смол (в залежності від породи дерева). В якості наповнювача пластмас використовується борошно з розміром частинок від 40-50 мкм до 300 мкм. Борошно з деревини листяних порід має більш низьку тепло-, волого- і хімічну стійкість. Найбільш широко застосовується у виробництві фенольних і сечовиноформальдегідних прес-матеріалів загального призначення. За кордоном знаходить також застосування борошно з шкаралупи горіхів (мигдалю, волоського, лісового, кокосового, арахісового). Дане борошно дозволяє отримувати матеріали з більш високою твердістю, вологостійкістю і електроізоляційними властивостями.



Рис. 2.30. Загальний вигляд деревного борошна

**Сажа** – в якості наповнювачів пластмас використовуються крупнозернисті сажі, а також сажі, що мають низьку структурність (здатність утворювати ланцюгові структури) (рис. 2.31). Зі зменшенням середнього розміру частинок наростає в'язкість наповнених систем. Сажа може також виконувати функцію світлостабілізатора, захищаючи полімер від УФ-випромінювання. Крім того, важливою функцією сажі є надання електропровідних властивостей, що сприяють стіканню статичного електричного розряду.



Рис. 2.31. Загальний вигляд сажі

**Графіт** являє собою мінерал, що має шарувату структуру; може бути отриманий штучним шляхом з антрациту під час нагрівання без доступу повітря. Має хорошу тепло- і електропровідність (рис. 2.32). В якості наповнювача використовується аморфний графіт в дрібному вигляді (колоїдний графіт). Основна перевага графіту в якості наповнювача – зниження коефіцієнта тертя завдяки властивій йому шаруватій структурі.

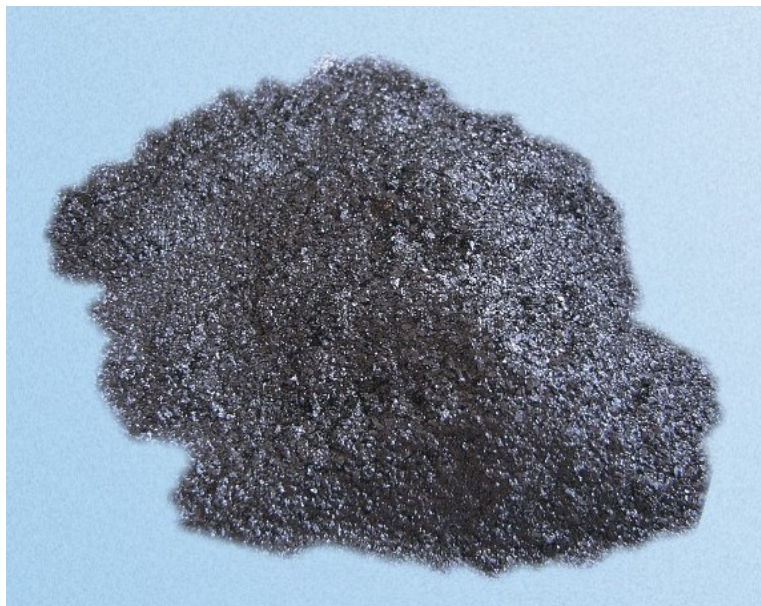


Рис. 2.32. Загальний вигляд порошку графіту

**Крохмаль** – дрібнодисперсний білий порошок (рис. 2.33) з частинками розміром від 3 нм до 100 нм; не плавиться, стійкий до нагрівання під час відсутності вологи, що робить можливим його використання в якості наповнювача в ряді пластиків на основі таких полімерів, як поліетилен, полістирол, поліпропілен. Такі матеріали в компості повністю руйнуються мікроорганізмами протягом 2-3 місяців з утворенням  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Крохмаль в промисловому масштабі отримують з картоплі та кукурудзи.



Рис. 2.33. Загальний вигляд крохмалю

**Хітин** – основа панцирів більшості ракоподібних (раки, креветки, лангусти) (рис. 2.34). За своєю хімічною структурою близький до целюлози і тільки їй поступається за поширеністю в природі. Він має кристалічну структуру, його молекулярна маса 50 000-70 000. Основне джерело отримання хітину – панцири крабів, креветок, криля і інших ракоподібних. Вміст хітину в різних видах сировини коливається від 10 % до 30 %. Після хімічної обробки, внаслідок якої панцири очищають від тваринних білків і мінеральних солей (в першу чергу – карбонат кальцію), матеріал відмивають і подрібнюють. В очищеному вигляді являє собою білий порошок або пластинки розміром до 2 мм. Як і крохмаль, при попаданні в ґрунт руйнується.



Рис. 2.34. Загальний вигляд хітину

**Хітозан** – отримують на основі хітину шляхом обробки лугом, що містить крім гідроксилів одну аміногрупу. За своєю будовою та хімічним складом хітозан близький до целюлози, що проявляється в подібності їх властивостей. Після ретельного відмивання хітозан піддається сушінню за температури не вище 55 °С і подрібненню. За зовнішнім виглядом являє собою лусочки розміром до 10 мм або порошок різної дисперсності.

**Порошкоподібні полімери** (полівінілхлорид, поліетилен, поліформальдегід, політетрафторетилен). В поєднанні з іншими порошкоподібними і волокнистими наповнювачами вони можуть сприяти поліпшенню таких властивостей, як зносостійкість, коефіцієнт тертя, діелектричні характеристики. Їх ефективність підвищується, якщо в процесі отримання та переробки наповненого матеріалу температура не перевищує їх температуру плавлення і вони зберігаються в вигляді частинок самостійної фази.

**Дисульфід молібдену** – має низьку твердість, застосовується в високодисперсному вигляді (розмір частинок менше 1 мкм) для зниження коефіцієнта тертя і підвищення зносостійкості (рис. 2.35). В наповнених дисульфідом молібдену матеріалах підвищується теплопровідність (до 300 %), знижується коефіцієнт лінійного розширення. Дисульфід молібдену має високу термостійкість, його густина близько 4800 кг/м<sup>3</sup>.





Рис. 2.35. Загальний вигляд дисульфїду молїбдену

#### 2.4.5. Волокнисті наповнювачі

Волокнисті наповнювачі займають друге місце після дисперсних за об'ємом використання серед всіх наповнювачів. Перші матеріали на їх основі були отримані на початку ХХ ст. Це були фенопласти з бавовною. (Йдеться про використання дисперсних волокон довжиною до декількох міліметрів. Безперервні волокна стали застосовуватися значно пізніше.) На перших порах в якості волокнистих наповнювачів використовувалися природні волокна рослинного (бавовна, льон, конопля) і мінерального (азбест) походження. Однак з середини ХХ ст. першість серед волокнистих наповнювачів перейшла до скловолокна.

**Скляне волокно** (рис. 2.36) отримують витяжкою з однорідної склоподібної маси, яка представляє собою сплав діоксиду кремнію  $\text{SiO}_2$  з оксидами різних металів. Залежно від складу (вмісту оксидів) існує кілька типів скла, що істотно відрізняються за властивостями і областями застосування. Існують 2 основних види волокон – безперервне, що отримують шляхом витягування ниток розплаву з високою швидкістю, і **штапельне** (короткі обрізки), що отримують шляхом роздування ниток розплаву струменем повітря.

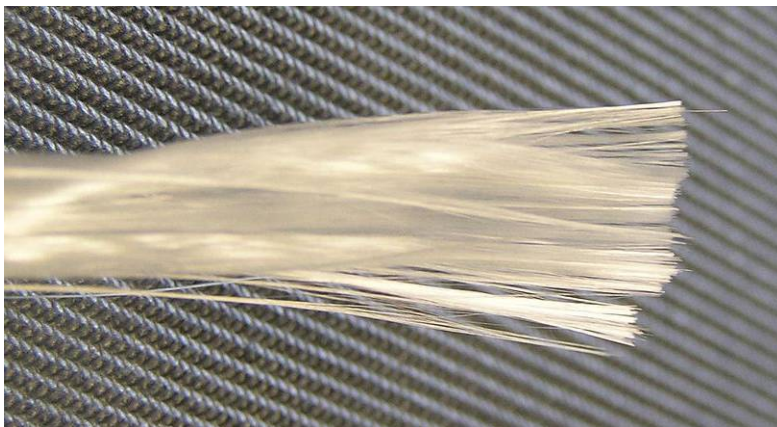


Рис. 2.36. Загальний вигляд скловолокна

У першому випадку елементарні волокна збираються в первинну нитку, що обробляється замаслювачем, часто з апретом і намотується на бобіну. У другому випадку

волокна збираються на рухому підкладку і після орієнтації і ущільнення з них формується первинна нитка, яку намотують на бобіну. Безперервне волокно має діаметр від 3 мкм до 25 мкм, штапельне волокно має діаметр 7-13 мкм з довжиною 125-380 мм.

Розроблено великий асортимент скляних волокон, які характеризуються підвищеною міцністю, хімічною стійкістю, електричною міцністю. Поперечний переріз більшості скляних волокон має форму кола, крім того, виробляють скляне волокно, що має в перерізі форму трикутника, прямокутника або шестикутника. Використання таких волокон дозволяє реалізувати більш високий ступінь наповнення ПКМ. Поряд з монолітними випускаються також порожнисті волокна, використання яких дозволяє знизити густину композитного армованого матеріалу. Властивості різних видів скляних волокон наведені в табл. 2.8.

Таблиця 2.8. Характеристика окремих мінеральних волокон

Волокно	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Діаметр, мкм	Руйнуче напруження при розтязі, МПа	Модуль пружності при розтягу, ГПа	Відносне видовження при розриві, %	Температура плавлення (розм'якшення)
Металеve (сталь)	7800	50-100	2-3	200	5-10	1200
Скляне (марки E)	2540	10-15	3,5	785	4,8	840
Кварцове	2200	5-80	2,1	100-110	0,2	1650-1700
Азбестове	2400	-	2,5-3,0	50-170	2-3	1500-1550
Базальтове	2800	9-13	2,0-2,25	75-90	4-5	1250-1300

В якості наповнювача термопластів використовують рубане волокно довжиною від 3 мм до 12 мм або скляний порошок з довжиною волокон 0,3-0,5 мм. Для наповнення реактопластів використовують скловолокно різної довжини; так, у виробництві прес-матеріалів гранули мають довжину 5-20 мм, у виробництві преміксів використовують волокна довжиною до 5-10 см, а у виробництві скловолокнітів і препрегів – у вигляді відрізків, ниток, джгутів і стрічок досить великої довжини. Маючи значну крихкість, скловолокно схильне до значного подрібнення в процесі технологічних операцій.

На міцність скловолокна значно впливає волога, адсорбована на поверхні; зниження міцності зростає зі збільшенням вологості середовища і часу його впливу. Видалення вологи з поверхні (шляхом сушіння у вакуумі) сприяє частковому відновленню міцності волокон (до 40-50 %), але повна десорбція не досягається навіть при тривалому вакуумуванні.

Первинні нитки в результаті подальшої обробки перетворюються в різні типи армуючих наповнювачів – ровінги (джгути), кручені нитки, тканини, мати.

Ровінги (джгути) – пучки скручених ниток, намотаних на бобіну; також з них роблять джгутові тканини. З ровінгу і первинних ниток отримують різні види нетканих матеріалів (полотна, мати). Основну масу тканин отримують на основі кручених ниток.

**Базальтові волокна.** Сировиною для отримання базальтових волокон є природний мінерал базальт, що відноситься до групи алюмосилікатів. Базальтове волокно (рис. 2.37) за хімічною структурою та властивостями близьке до скляного і технологія його отримання аналогічна технології отримання скляного волокна. Випускаються у вигляді штапельних волокон ( $l=30$  мм), що одержують витягуванням з фільтр розплаву (1300-1400 °С) і у вигляді безперервних волокон (діаметром 10-15 мкм), з подальшою обробкою замаслювачами або апретами. Порівняно зі скляними волокнами зі скла марки «Е» базальтові волокна мають більш високу адгезію до епоксидних і фенольних матриць, вищі показники модуля пружності і міцності. Недоліком базальтових волокон є притаманне більш темне забарвлення (від зеленого до бурого). Завдяки доступності сировини і простоті технології отримання (відсутні стадії попереднього змішування), вартість базальтового волокна при масовому виробництві нижче скляного. На основі базальтових волокон виробляють ровінги різних видів тканин і полотен.



Рис. 2.37. Загальний вигляд базальтового волокна

**Вуглецеві волокна.** Вперше отримані в кінці XIX ст. вуглецеві волокна (рис. 2.38) спочатку використовувалися завдяки своїй високій електропровідності для виготовлення ниток в електричних лампах. Через виключно високі механічні і термічні характеристики, а також низьку питому вагу з середини XX ст. вуглецеві волокна почали використовувати в промислових кількостях в якості армуючих елементів композитних матеріалів. В даний час вуглецеві волокна виробляють на основі акрилонітрильних і віскозних волокон, а також на основі пеків. Технологія отримання вуглецевих волокон передбачає термообробку вихідних волокон в кілька стадій: окислення, коксування і графітизація, частина з яких піддається механічному витягуванню. Залежно від вихідної сировини та режимів отримання випускаються кілька класів вуглецевих волокон, що відрізняються значеннями міцності (від 3 ГПа до 4,5 ГПа) і модуля пружності (від 100 ГПа до 450 ГПа). Сировиною (табл. 2.9) для отримання вуглецевих волокон є волокна з поліакрилонітрилу,

гідратцелюлозні (віскозні) волокна, а також деякі види мезофазних пеків – проміжних продуктів переробки нафти і кам'яного вугілля.



Рис. 2.38. Загальний вигляд вуглецевого волокна

Поверхня вуглецевих волокон, для яких характерна фібрилярна морфологія, покрита безліччю мікротріщин. Відсутність полярних груп на поверхні волокон перешкоджає досягненню високої адгезії до в'язучого, що веде до знижених показників міжшарового зсуву. Тому поверхнева обробка вуглецевих волокон – в першу чергу травленням в середовищі різних окислювачів, а також електрохімічна і плазмова обробка з наступним нанесенням апретів – дозволяє поліпшити змочування їх в'язучим, а також підвищити міцність зчеплення з ними і підвищити зсувні характеристики композитів.

Властивості ниток і джгутів істотно відрізняються від властивостей елементарних волокон через нерівномірність натягу і негативний вплив кручення джгутів під час плетіння. Тому стрічки і тканини на основі вуглецевих ниток отримують з вихідних органічних волокон з наступним їх піролізом.

Завдяки особливостям структури вуглецеві волокна мають специфічний комплекс властивостей – поряд з високими характеристиками міцності вони мають високу електропровідність і теплопровідність, низькі значення коефіцієнта лінійного термічного розширення, високу стійкість до повзучості, низький коефіцієнт тертя. У той же час через низьку адгезію до в'язучого ударні характеристики композитів на їх основі низькі.

**Азбестове волокно.** Азбест є природним матеріалом волокнистої структури, що відноситься до групи гідратованих силікатів. Існує 2 класи мінералів, з яких отримують азбестові волокна – хризотил і амфібол. Вони помітно відрізняються за своїми властивостями: перший характеризується підвищеними механічними показниками, другий – підвищеною хімічною стійкістю. Міцність хризотилового волокна може досягати 850-900 МПа.

Азбест класифікується за типом, довжиною волокна і текстурою, яка в основному залежить від методу і характеру його обробки. Вихідна порода піддається багаторазовому подрібненню в млинах, з проміжним відділенням дрібних частинок порожньої породи на

ситах. У деяких випадках на останніх стадіях волокно піддається додатковому розпушуванню в ролах.

Таблиця 2.9. Властивості вуглецевих волокон

Країна, марка волокна	Вихідна сировина	Щільність, кг/м <sup>2</sup>	Міцність, ГПа	Модуль, ГПа	Граничне видовження, %
Росія					
Урал-24	ГТЦ	1750	1-9	175	1-1
ВММ-5	ПАН	1750	2-9	450	0-7
ЛУ-4		1700	3-2	250	1-3
УКН-П		1750	4-5	240	-
Кулон		1950	3-3	600	0-4
США					
P-100	Пек	2200	2-4	690	0-3
P-120	Пек	2200	2-2	820	0-3
T-50	ГТЦ	1670	2-4	390	0-8
ЫМ-7	ПАН	1800	4-7	280	1-8
Японія					
T-1000	ПАН	1800	7-2	300	1-9
M-305		1730	5-5	300	1-9
M-40J		1770	4-4	380	1-2
M-60J		1940	3-8	590	0-7

Азбестове волокно (рис. 2.39) неоднорідне за довжиною і середньому діаметру. Довговолокнисті сорти завжди містять деяку кількість коротких волокон. Діаметр фібрил змінюється від 16-30 нм (хризотилове) до 60-90 нм (антофіліт, крокидоліт), довжина волокна, як правило, не перевищує 1,5-2 см.

Азбест містить деяку кількість води – сорбованої (до 105 °С), кристалізаційної (вище 200 °С) і хімічно зв'язаної (близько 800 °С). Нагрівання хризотилового азбесту понад 600 °С супроводжується помітною втратою міцності. Завдяки високій міцності, термостійкості і хімічній стійкості азбест знаходить широке застосування в ПКМ для підвищення міцності, створення хімічно стійких матеріалів і теплоізоляційних (теплозахисних) матеріалів. Азбест випускається у вигляді порошкоподібного матеріалу з різною довжиною волокон, у вигляді пряжі, тканин, паперу і повсті. Це полегшує виготовлення на його основі листових матеріалів, теплоізоляційних кожухів та інших великих за розмірами виробів.

Азбестове волокно використовують в якості наповнювача в термореактивних (фенолоформальдегідні, поліефірні) і термопластичних (поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид) матрицях. До числа його недоліків як наповнювача необхідно віднести зниження ударних характеристик, надання темного кольору і труднощі приготування композицій, особливо з термопластичними матрицями. Завдяки високій гнучкості азбестові волокна значно менше схильні до подрібнення в процесі формування, а також істотно менше впливають на зношування устаткування.



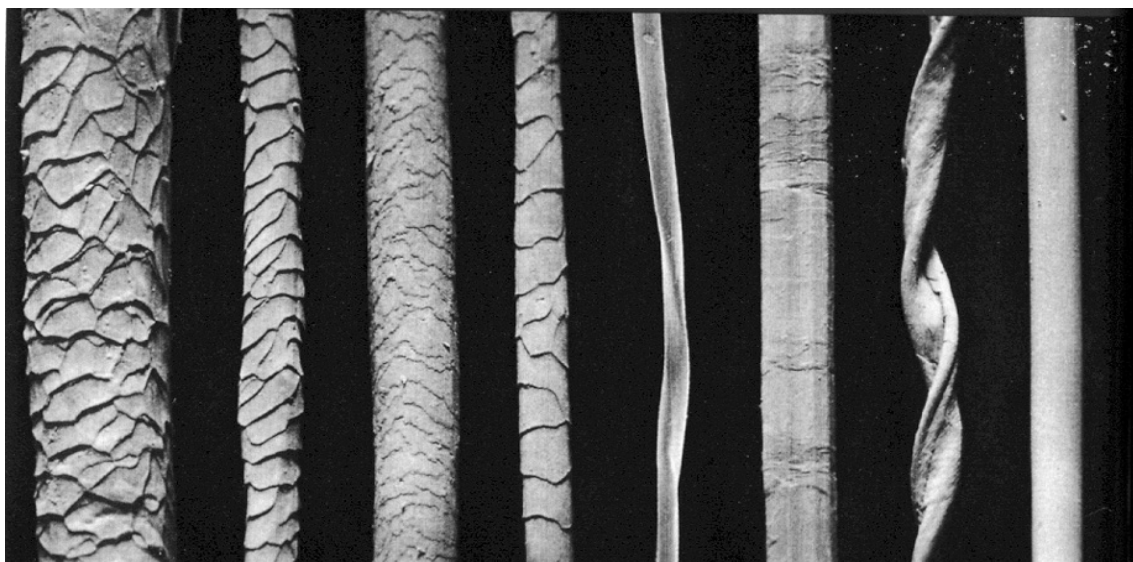
Рис. 2.39. Загальний вигляд азбестового шпагату

**Борне волокно.** Завдяки низькій щільності, виключно високих значень модуля Юнга і температурі плавлення борне волокно викликало інтерес в якості перспективного армуючого наповнювача композитних матеріалів. В даний час такі волокна, отримані осадженням бору з газоподібної фази на тонку вольфрамову підкладку (13 мкм), отримують в промисловому масштабі, але їх висока вартість залишається головною перешкодою широкого застосування. Освоєно також виробництво більш дешевих борних волокон на вуглецевій нитці (33 мкм), які за своїми характеристиками поступаються волокнам на основі вольфрамової нитки. Борні волокна випускають діаметром 100 мкм, 140 мкм і 200 мкм, однак найбільш високі показники трансверсальної міцності досягаються на волокні 140 мкм. ПКМ на основі борних волокон характеризуються високими показниками міцності при стисненні, жорсткості і довговічності.

**Металеві волокна.** З великого числа металів і сплавів можливе виготовлення волокон діаметром 4-50 мкм з високими механічними характеристиками, які не поступаються за питомими показниками ряду мінеральних волокон. Методи отримання волокон досить різні – від класичного протягування до екструзії розплаву. На основі металевих волокон отримують широкий асортимент текстильних і тканих виробів з різною щільністю, ізотропією (джгути, мати, тканини, сітки). Основний напрямок використання металевих волокон в полімерних композитах пов'язаний з можливістю надання їм теплопровідності, електропровідності і магнітних властивостей для створення матеріалів зі спеціальними властивостями. Найбільшого поширення отримали металеві волокна з титану, нержавіючої сталі, міді, алюмінію, нікелю.

**Рослинні волокна.** Значну групу волокнистих наповнювачів складають природні волокна рослинного походження – бавовна, льон, конопля (рис. 2.40). Дані волокна містять велику кількість целюлози; в деяких випадках вони піддаються спеціальній обробці для отримання целюлозних волокон. Найбільш міцними з перерахованих волокон є льон і конопля. Текстильна обробка дозволяє отримувати на основі природних волокон широкий асортимент ниток, тканин, стрічок і різних шаруватих наповнювачів.

Всі види природних волокон характеризуються низькою густиною, малою волого- і хімічною стійкістю, низькою міцністю. Спочатку дані наповнювачі використовувалися у виробництві волокнітів, текстолітів і прес-матеріалів на основі фенольних олігомерів. З появою більш міцних видів волокнистих наповнювачів, в першу чергу скляного волокна, їх споживання помітно скоротилося. В даний час вони знаходять застосування для виготовлення легких панелей і декоративних конструкцій в житловому будівництві, а також для виготовлення легких конструкцій із шаруватих пластиків типу навісів, бунгало. На основі поліефірних в'язучих – в індустрії туризму. Властивості найважливіших видів природних і штучних волокон представлені в табл. 2.10.



Груба вовна Тонка вовна Кашемір Альпака Льон Бавовна Шовк Поліестер

Рис. 2.40. Збільшений вигляд волокон

**Штучні полімерні волокна.** Одночасно, починаючи з середини ХХ ст. як наповнювачі застосовують штучні волокна і волокна з синтетичних полімерів. Найбільш поширені види волокон з поліакрилів (рис. 2.41, а), поліамідів (рис. 2.41, б), поліефірів, поліпропілену, поліетилену і деяких інших полімерів, які мають невисокі показники міцності, а тому не знаходять широкого застосування в якості армуючих наповнювачів. Однак з середини ХХ ст. дані волокна, в першу чергу поліамідні, почали широко використовуватися в поєднанні з іншими видами волокон, де вони переходять в розплав і відіграють роль в'язучого. З даною метою на їх основі випускаються різні види напівфабрикатів – тканини, джути. Волокна з поліакрилонітрилу використовують для отримання на їх основі вуглецевих волокон. Деякий інтерес в якості армуючого елемента представляє полівінілспиртове волокно.

Особливе місце серед полімерних армуючих волокон займають арамідні волокна на основі ароматичних поліамідів, до числа яких належать волокна кевлар, армос, терлон, і волокна на основі ароматичних гетероциклічних поліаріленів (полібензімідазолів, полібензтіазолів, полібензоксазолів). Зазначені волокна мають виключно високі характеристики міцності, високу тепло- і термостійкість, низьку горючість.

Таблиця 2.10. Міцність при розтязі різних типів волокон

Волокно	Кг/см <sup>2</sup>	Волокно	Кг/см <sup>2</sup>
Рамі	9100	Віскозний шовк:	
Льон	8260	нормальний	2870
Конопля	7000	витагнутий	7560
Шовк	5950	Ацетатний шовк:	
Найлон	5460	нормальний	1540
Бавовна	4760	витагнутий	5530
Джут	4620	Шерсть	1610

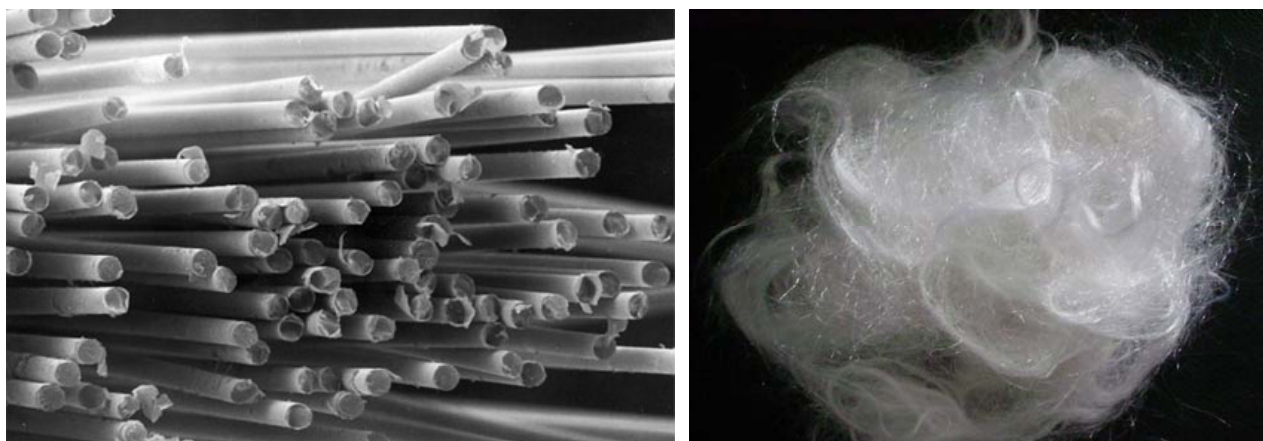


Рис. 2.41. Полиакрилові (а) та поліамідні (б) волокна

Високі механічні характеристики арамідних волокон пояснюються високою впорядкованістю структурних елементів і жорсткістю їх ланцюгів, що включають велике число ароматичних фрагментів та високим ступенем орієнтації макромолекул. Ці особливості будови в поєднанні з високою кристалічністю і відсутністю гнучких зв'язків між ароматичними ланками забезпечують їх теплостійкість до 250-350 °С.

Особливістю структури арамідних волокон є сильно виражена анізотропія їх механічних властивостей, причому анізотропію мають як волокна, сформовані з анізотропних розчинів (кевлар, терлон), так і сформовані з ізотропних розчинів полігетероаріленів, такі як СВМ і Армос (табл. 2.11).

Завдяки високій адгезії до більшості в'язучих використання їх в якості армуючих наповнювачів в органоволокнітах забезпечує отримання матеріалів з низькою пористістю і виключно високими характеристиками міцності.

До недоліків даних волокон необхідно віднести низьку міцність в трансверсальному напрямку, що знижує показники міцності при стисненні і зсуві композитних матеріалів. До числа високоміцних органічних волокон належать також волокна з надвисокомолекулярного поліетилену і поліефірні волокна на основі рідкокристалічних поліефірів. Поліетиленові волокна, що мають високі механічні характеристики, відрізняються низькою граничною температурою експлуатації (80 °С), низькою адгезією до в'язучого і повзучістю під навантаженням.



Таблиця 2.11. Властивості основних марок синтетичних волокон

Марка волокна	Вид полімера	Щільність, кг/м <sup>2</sup>	Міцність, ГПа	Модуль, ГПа	Температура (max) короткочасної дії, °С
Кевлар	Поліпара- терефталамід	1440	2,9	120	350
Тварон		1450	2,8	125	350
Терлон		1450	3,2	100-150	350
СВМ	Сополіамід на основі	1420-1450	3,8-4,2	125-140	300
Армос		1420-1450	4,5-5,2	145-160	300
Техіпора	ПТФА	1420-1450	4,5-5,2	145-160	300
Арімід ВМ	Поліамід	1420	2,1	85	300
Еконол	Поліефір	1400	3,4-4,2	132-142	300
Ксайдар		1360	2,2-2,45	до 170	300
Вектран		1400	2,94-3,36	71	250

#### 2.4.6. Пластинчасті наповнювачі

У виробництві плоских і великогабаритних виробів з ПКМ знаходять застосування різноманітні листові і шаруваті наповнювачі, до числа яких відносяться тканини, папір, мати, полотна, сітки, плівки, стрічки, шпон, фольга тощо.

**Тканини** – полотна, отримані з поздовжніх і поперечних ниток на ткацькому верстаті. Залежно від характеру чергування ниток розрізняють полотняне, саржеве, сатинове та трикотажне переплетення (рис. 2.42).

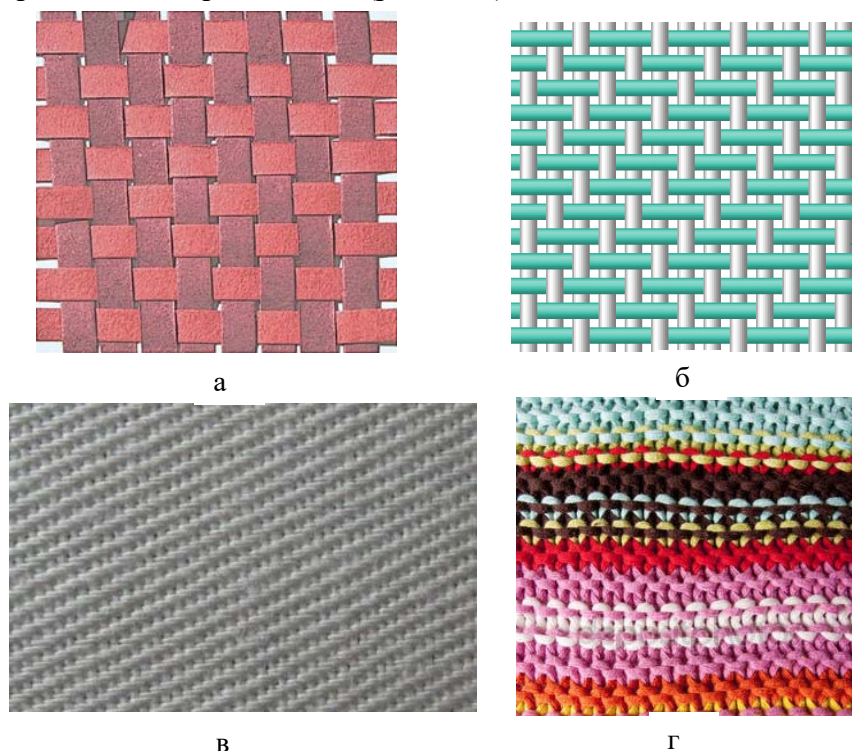


Рис. 2.42. Полотняне (а), саржеве (б), сатинове (в), трикотажне (г) переплетення тканин

Крім схеми плетіння тканини характеризуються щільністю, числом ниток на 1 см та товщиною. Тканини виготовляють в основному з кручених ниток, проте для виготовлення тканин використовуються також джгути (скляні, вуглецеві) (рис. 2.43).



а



б

Рис. 2.43. Вуглецева тканина (а) та склотканина (б)

У виробництві різних видів виробів використовують тканини з бавовняних, лляних, азбестових, базальтових, вуглецевих, скляних волокон, а також тканини на основі синтетичних, в тому числі високоміцних арамідних волокон.

На властивості шаруватих пластиків впливають міцність тканини, її товщина і проникність для розчину (розплаву) в'язучого. Тому у виробництві текстоліту і склотекстоліту найчастіше застосовують тканини полотняного і сатинового переплетення, а для виготовлення виробів неправильної форми, які отримують методами пресування або штампування, використовують тканини, що допускають велику рухливість ниток (наприклад, атласного або трикотажного переплетення). Збільшення щільності тканин веде до підвищення міцності при розтязі, але одночасно знижується міцність при міжшаровому зсуві.

**Папір**, що застосовується в якості наповнювача, виробляють головним чином з різних видів сульфатної целюлози; крім того, для виготовлення паперу можуть використовувати сульфітну целюлозу, бавовняну целюлозу, а також деревну масу.

Папір відрізняється за товщиною, міцністю, поглинаючою здатністю. Основні області застосування паперу в якості наповнювача – виробництво декоративних паперово-шаруватих пластиків і виробництво електротехнічного гетинаксу. Крім того, папір застосовується для виготовлення стільникового наповнювача у виробництві сендвіч-панелей, головним чином в літако- і суднобудуванні.

У виробництві декоративних паперово-шаруватих пластиків використовуються два види паперу – для внутрішніх шарів (крафт-папір) і для зовнішніх декоративних шарів (папір-оверлей). У виробництві електротехнічного гетинаксу також використовують два види паперу, що пов'язано з різною технологією отримання листового матеріалу і виробів у вигляді труб і циліндрів. Такими сортами є просочувальний і намотувальний папір, що відрізняються за поглинаючою здатністю.

**Неткані матеріали.** Поряд з тканинами і папером в якості наповнювачів ПКМ знаходять застосування інші види тканих і нетканих матеріалів з ниток і волокон (рис. 2.44, а). Для збільшення товщини пакета наповнювачів, а також для виготовлення виробів складної форми знаходять застосування рідкісні тканини різного переплетення, в тому числі трикотажні, джгутові. Однак найбільше поширення для виготовлення виробів з

армованих пластиків (якщо не висувають високих вимог до механічних характеристик) знаходять мати та полотна зі скляних, базальтових, азбестових і інших видів волокон.



Рис. 2.44. Неткане полотно (а) та голкопробивне металеве полотно (б)

**Неткане полотно** представляє собою полотно з дезорієнтованих коротких скляних волокон, пов'язаних одне з одним полімерним в'язучим.

Інший вид нетканих матеріалів – **голкопробивні полотна** (рис. 2.44, б), які отримують шляхом пробивання голками волокнистого полотна; за рахунок зворотнопоступального руху голок відбувається переплетення волокон, що фіксує волокнисту структуру, яка потім закріплюється за допомогою в'язучого.

В якості наповнювача в ПКМ можуть використовуватися також металеві плівки (фольга); проте вони, як правило, використовуються як струмопровідні елементи в електротехніці і електроніці, для екранування електромагнітного випромінювання та захисту від нього в радіотехнічних та радіолокаційних пристроях.

**Скломат** (м'який холст) (рис. 2.45) отримують роздуванням скловолокон, що виходять з плавильної ванни, з подальшим осадженням на підкладку у вигляді стрічки або сітки з закріпленням за допомогою клеїв. Скломати використовують для формування покривного шару, тоді як полотна мають ряд технологічних переваг порівняно зі скляними тканинами, під час формування великогабаритних виробів.



Рис. 2.45. Загальний вигляд скломату

**Шпон.** Ще одним різновидом листового наповнювача є матеріал, що має волокнисту структуру, орієнтовану в одному напрямку. Так, у виробництві дельта-деревини використовують шпон (рис. 2.46) з листяних порід дерев (в першу чергу берези). Іншим різновидом такого роду наповнювачів є склошпон, що отримують шляхом нанесення в'язучого на безперервне скловолокно, що виходить з плавильної печі. Волокно намотується на циліндричну оправку і після досягнення необхідної товщини розрізається і знімається у вигляді листового напівфабрикату. Таким матеріалом зокрема є **Свами** (скловолокнистий анізотропний матеріал).



Рис. 2.46. Загальний вигляд шпону

**Стрічкові наповнювачі.** Як шаруваті наповнювачі в ПКМ знаходять застосування також різні матеріали у вигляді стрічок (склострічки) та тканин зі скляних, базальтових, вуглецевих і синтетичних волокон. Стрічкові наповнювачі значно розширюють технологічні можливості формування виробів методами намотування і викладення, спрощують операції формування ребер, відбортовок, місцевих потовщень.

Скляні стрічки виготовляються зі спеціальних марок скла і можуть мати товщину від 0,0076 мм з шириною до 400-500 мм. Застосування стрічок в якості армуючого наповнювача дозволяє отримати композит з більш високою жорсткістю за меншого вмісту наповнювача (або знизити вміст наповнювача приблизно на 50% порівняно з волокнистим наповнювачем). Крім того, за необхідності вміст наповнювача в цьому випадку може бути істотно збільшено.

Недоліком стрічкових композитів є підвищена чутливість до дефектів.

Крім скляних стрічок, останнім часом знаходять застосування стрічки на основі графіту і бору. Можливість отримувати на підкладці графітові плівки дуже малої товщини (0,0025-0,01 мм) робить їх виключно цікавими для отримання тонких листів графітових композитів, для яких досягнення необхідної міцності неможливо через велику товщину ниток (0,127 мм). Представляють інтерес також борні стрічки (плівки), проте до цих пір очікуваних показників міцності у цих плівок досягти не вдалося.

## 2.5. Технологія формування полімеркомпозитних матеріалів

### 2.5.1 Стадії формування полімеркомпозитів

Дисперсно-наповнені пластичні маси являють собою полімерні композитні матеріали, гетерофазна структура яких формується шляхом введення в безперервну полімерну фазу (матрицю) дискретних твердих, рідких або газоподібних включень.

Полімерна матриця може містити в своєму складі багато різних компонентів (стабілізатори, пластифікатори, мастила та інші добавки). Основа такої багатокомпонентної системи – полімерне в'язуче, яке об'єднує всі елементи структури в єдине ціле, забезпечуючи матеріалу монолітність і суцільність.

Дисперсно-наповнені пластичні маси – найбільш поширений клас полімерних матеріалів і за об'ємом виробництва він посідає перше місце. У промисловості випускається декілька десятків тисяч марок дисперсно-наповнених термопластів і реактопластів.

Дисперсні наповнювачі вводять в полімери для:

- створення композитних матеріалів з комплексом нових властивостей;
- поліпшення технологічних властивостей ПКМ;
- утилізації відходів і вирішення екологічних завдань;
- здешевлення полімерних матеріалів;
- розширення сировинної бази і асортименту наповнювачів;
- отримання декоративних та інших спеціальних ефектів.

Наповнювачами пластмас можуть служити практично всі існуючі природні і створені людиною матеріали після надання їм відповідної структури, форми і розмірів. Кількість, природа, розміри і форма частинок, які вводяться в полімерну матрицю, розмірами виробу (товщина стінки) і технологією отримання матеріалу або виробу, функціональним призначенням.

Для створення ПКМ із заданими властивостями можна використовувати пористі або не пористі наповнювачі, що істотно впливає на технологію змішування, технологічні та експлуатаційні властивості наповнених пластмас.

Вміст дисперсних наповнювачів в пластичних масах може становити від тисячних часток до 95 % об.

Основною метою технології отримання дисперсно-наповнених ПКМ є поєднання вихідних компонентів, розподіл їх в полімерній матриці, формування межі розділу фаз і структури з заданими параметрами з утворенням монолітного полімерного матеріалу з комплексом необхідних технологічних і експлуатаційних властивостей.

Технологічний процес отримання дисперсно-наповнених ПКМ включає різні стадії, основними з яких є: підготовка вихідних компонентів, сушіння, відпал (видалення замаслювача), просіювання, дозування, змішування, подрібнення, гранулювання тощо.

Основною технологічною стадією процесу отримання дисперсно-наповнених ПКМ є змішування вихідних компонентів, що знаходяться в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, газоподібному). Залежно від вихідного стану полімерного в'язучого і наповнювача, його вмісту, фізичних, механічних та хімічних властивостей компонентів використовують різні технологічні схеми процесу змішування і змішувачі різної конструкції.

Як правило, прагнуть до найбільш рівномірного розподілу (ідеальне змішування) твердих частинок наповнювача в об'ємі полімерного в'язучого, проте в деяких випадках, для імітації на поверхні цінних порід деревини або гірських порід (мармур, малахіт, роданіт) неоднорідний розподіл компонентів визначається декоративним ефектом.

Різноманітність дисперсних наповнювачів і полімерних в'язучих, що використовують для створення дисперсно-наповнених ПКМ, потребує введення стадії підготовки вихідних компонентів (наповнювачів і полімерних в'язучих).

Отримання дисперсно-наповнених ПКМ завжди супроводжується формуванням в технологічному процесі межі розділу фаз «полімер-наповнювач», яка утворюється за умови забезпечення молекулярного контакту між полімерною фазою і твердим наповнювачем в процесі їх поєднання (змішування). Змішування вихідних компонентів, формування межі розділу фаз і отримання наповнених пластмас супроводжується наступними фізико-хімічними процесами: диспергуванням, змочуванням, адсорбцією, дифузією, адгезією. Термодинаміка і кінетика цих процесів визначає структуру і властивості наповнених пластмас.

Вибір технології отримання дисперсно-наповнених ПКМ і наукове обґрунтування технологічних параметрів залежить від агрегатного стану, розмірів, параметрів структури дисперсних наповнювачів, фазової структури матеріалу і технологічних властивостей полімерного в'язучого.

Оптимальні технологічні умови отримання дисперсно-наповнених ПКМ можуть бути забезпечені шляхом застосування різних технологічних схем і технічного оснащення.

Технологічні та експлуатаційні властивості дисперсно-наповнених ПКМ залежать від властивостей вихідних компонентів (полімерного в'язучого і наповнювача), межі розділу фаз, параметрів дисперсної структури матеріалу і якості змішування.

**Підготовка вихідних компонентів.** Підготовка наповнювачів полягає в наданні необхідної форми та розмірів частинок, сушінні і модифікації поверхні (апретування, обробка поверхнево активними речовинами). У стадію підготовки наповнювачів необхідно включати визначення основних параметрів дисперсних наповнювачів, без яких неможлива розробка науково обґрунтованої технології отримання дисперсно-наповнених ПКМ із заданими параметрами структури.

Технологія отримання дисперсно-наповнених ПКМ із заданою структурою та властивостями вимагає визначення наступних основних параметрів дисперсних наповнювачів:

- форми частинок – коефіцієнт форми частинок;
- розміру частинок – діаметр  $d$  (або діаметр еквівалентної сфери ( $dk$ ) і довжину коротких волокон ( $L$ );
- розподілу частинок за розмірами (диференціальна або інтегральна криві розподілу частинок) – гранулометричний склад наповнювача;
- питомої поверхні наповнювача  $S_n$  (загальна  $S_z$ , внутрішня  $S_{вн}$  і геометрична  $S_2$ );
- пористості частинок наповнювача (сумарний об'єм пор  $V_c$ , розмір пор  $r$ );
- щільності: дійсна  $\rho_n$  і насипна  $\rho_{нас}$ ;
- упаковки частинок  $\phi_{max}$ ;
- температури: плавлення  $T_{пл}$ , деструкції  $T_d$ , сублімації  $T_c$ ;
- рН поверхні.

**Оцінка основних характеристик дисперсних наповнювачів.** Традиційні дисперсні тверді наповнювачі ПКМ являють собою гірські породи, мінерали, які перетворюються в порошкоподібний стан шляхом відповідної обробки. Частинки твердих жорстких наповнювачів заданих розмірів отримують в основному шляхом подрібнення в дробарках, млинах, валкових механізмах методом різання в пристроях ножового типу або за допомогою гідроструменя під високим тиском, а також під дією вибуху. Цими методами вдається отримувати частинки наповнювачів у всьому діапазоні розмірів – від 70 нм до  $5 \cdot 10^{-2}$  м.

**Форма частинок.** Наповнювачі ПКМ характеризуються геометричною формою частинок. Природні наповнювачі можуть мати правильну форму частинок, яка визначається упаковкою атомів в кристалічній ґратці, будовою, структурою матеріалу і технологією подрібнення. Наприклад, дисперсні частинки польового шпату, кальцитів, флюориту мають кубічну форму частинок; каолін, тальк, графіт, гідроксид алюмінію, слюда – пластинчасту; азбест, воластоніт, природні волокна (льон, вовна) – волокнисту; силікат кальцію, деревне борошно – голчасту. Наповнювачі, отримані штучним шляхом, також мають частинки правильної форми: сферичні частинки – порошки металів, склосфери, керамічні порошки; короткі і довгі волокна – скляні, вуглецеві, борні, базальтові, металеві, керамічні.

Більшість наповнювачів в процесі їх подрібнення отримують неправильну форму частинок – крейда, барит, діоксид титану, гіпс, корунд, кварц. Для опису форми частинок використовують параметр – коефіцієнт форми  $K_c$ . Значення  $K_c$  для наповнювачів будь-якої форми частинок визначається реологічним методом. Для кулястих частинок значення  $K_c$  – 2,5, для лусочок і пластин – 5,0; для частинок нерегулярної форми – 4,0; для еліпсоїдальних частинок зі збільшенням співвідношення півосей еліпса від 2 до 10 –  $K_c$  змінюється від 2,58 до 5,9.

Від форми частинок і значення  $K_c$  залежать режими змішування, коефіцієнт сухого тертя, сипучість, упаковка і реологічні властивості порошкоподібних систем, а також реологічні властивості наповнених розплавів, розчинів і експлуатаційні властивості дисперсно-наповнених ПКМ. Зі збільшенням  $K_c$  зростає коефіцієнт тертя частинок, в'язкість, концентрація напружень в наповнених пластмасах, зменшується сипучість, насипна густина і коефіцієнт упаковки частинок наповнювача.

Форма перерізу коротких волокон задається формою отвору фільтри. Волокна випускають з круглим, квадратним, прямокутним, трикутним та іншими видами перерізу.

**Розмір частинок і розподіл частинок за розміром.** Вибір розмірів частинок наповнювача визначається рівнем властивостей ПКМ, технологією змішування, швидкістю седиментації (осідання, розшарування), схильністю до утворення агломератів, а також товщиною стінки виробу, методом переробки та розмірами технологічної оснастки.

Швидкість розшарування дисперсно-наповнених полімерних композитів знижується зі зменшенням розміру і щільності частинок, а також з підвищенням в'язкості полімерного в'язучого. Утворення міцних агломератів більшою мірою проявляється для частинок з високою енергією поверхні і розміром менше 10 мкм.

Для опису геометричних розмірів частинок кулястої форми використовують їх діаметр ( $d$ ), а частинок інших форм – діаметр еквівалентної сфери, тобто діаметр такої

сфери, об'єм якої дорівнює об'єму частинки. Залежно від розміру частинок (від  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$  м) застосовують різні методи для визначення їх розмірів: більше 40 мкм – ситовий аналіз, від 10 до 40 мкм – седиментаційний аналіз, від 1 до 10 мкм – оптична мікроскопія, менш 1 мкм – електронна мікроскопія. Частинки наповнювачів розміром менше 0,1 мкм на повітрі розпилюються, що призводить до значних труднощів при роботі з ними, зокрема, при змішуванні.

Реальні наповнювачі мають в своєму складі частинки різного розміру (гранулометричний), що можна охарактеризувати кривою розподілу частинок за розмірами. Відмінності в гранулометричному складі наповнювачів впливають на пакування частинок, максимально можливий їх вміст в ПКМ, сипучість, коефіцієнт сухого тертя, реологічні, фізико-механічні та інші властивості наповнювача і наповненого матеріалу, а також на технологію змішування. Для підготовки наповнювача заданого гранулометричного складу здійснюється його розсіювання, виділення (відсів) фракцій певних розмірів або змішування окремих фракцій в заданому співвідношенні.

Короткі волокна залежно від методу отримання можуть бути однієї довжини (різання, рубання довгих ниток) або відрізнятися за довжиною в межах кривої розподілу.

Для створення дисперсно-наповнених ПКМ необхідно використовувати короткі волокна довжиною ( $L$ ) не менше певного розміру (критична довжина) –  $L > L_{кр}$ .

На практиці під час створення ПКМ довжина коротких волокон становить понад  $10-100L_{кр}$ .

**Питома поверхня наповнювачів** визначає протяжність межі розділу фаз наповнювач-полімер в ПКМ за умови повної змочуваності частинок наповнювача полімером.

Питома поверхня залежить від геометричних розмірів частинок і їх внутрішньої пористості. У загальному випадку загальна питома поверхня наповнювача ( $S_3$ ) складається з геометричної питомої поверхні ( $S_2$ ) і внутрішньої питомої поверхні  $S_{вн}$ , пор всередині частинки наповнювача:

$$S_3 = S_2 + S_{вн}$$

Внутрішня поверхня наповнювача може в 10-100 разів перевищувати геометричну поверхню наповнювача.

**Пористість наповнювача.** Важливе значення для визначення режимів змішування пористих наповнювачів з полімерами та отримання ПКМ із заданим рівнем властивостей має будова, об'єм і розмір внутрішніх пор. Умовно за розмірами пори поділяються на три основні групи: мікропори з  $r < 1,5$  нм, об'єм пор  $V_c < 0,5$  см<sup>3</sup>/г і  $S_3 > \infty$ ; мезопори з  $r = 1,5-30$  нм, об'єм пор  $V_c = 0,8$  см<sup>3</sup>/г і  $S_3 = 700-900$  м<sup>2</sup>/г і макропори з  $r = 30-6500$  нм.

У процесі змішування відкриті пори можуть повністю, частково або практично не заповнюватися полімерним в'язучим. Залежно від розміру пор механізм їх заповнення може бути різним: капілярним або дифузійним, що істотно змінює часові параметри змішування. У закриті внутрішні пори наповнювача полімерне в'язуче не проникає.

У процесі змішування необхідно враховувати, що частина полімеру заповнює і знаходиться в порах наповнювача. В'язуче в порах не бере участі в об'ємній деформації (течії) дисперсно-наповненої системи і її реологічні властивості визначаються тільки вмістом в'язучого, що знаходиться на геометричній поверхні частинок. Якщо пористість наповнювача велика і діаметр пор значний, полімерне в'язуче може повністю залишити



зовнішню поверхню частинок і заповнити об'єм внутрішніх пор, і така композиція не буде мати текучості, що призведе до зміни технології одержання і методу переробки наповнених пластмас.

**Густина наповнювача.** До основних параметрів наповнювача відносять його дійсну ( $\rho$ ), уявну ( $\rho_y$ ) і насипну ( $\rho_{нас}$ ) густину. Дійсна густина визначається, як правило, для непористих наповнювачів пікнометричним методом, уявна – для пористих наповнювачів без заповнення пор пікнометричною рідиною або для наповнювачів із закритою пористою структурою, насипна – розраховується за даними маси заданого об'єму порошкоподібного наповнювача. Для пористих і агломеруючих наповнювачів насипна густина завжди менша, ніж для непористих частинок.

Значення густини наповнювача необхідно мати для розрахунку складу матеріалу, часу розшарування композиції, об'ємного дозування компонентів, визначення максимального вмісту наповнювача, пористості матеріалу, вибору методу і технічного оснащення процесу змішування. Порошкоподібні компоненти, що відрізняються за щільністю більш ніж в 6 раз, під час змішування схильні до розшарування. Легкі пористі наповнювачі можуть спливати в полімерному в'язучому під час змішування, а важкі осідати, ускладнюючи отримання якісної композиції.

Максимальна об'ємна частка наповнювача в наповнених пластиках ( $\Phi_{max}$ ) визначає максимально можливий вміст дисперсного наповнювача в ПКМ. За вмісту наповнювача більш  $\Phi_{max}$  в наповнених пластиках формується дефектна газовмісна, пориста структура (трифазна система).

Для більшості дисперсних наповнювачів з розміром частинок більше 40 мкм значення  $\Phi_{max}$  знаходиться в межах від 0,44 до 0,64. Для частинок розміром менше 10 мкм, здатних утворювати міцні агломерати, значення  $\Phi_{max}$  істотно залежить від якості диспергування в процесі змішування. Так, для порошку аеросилу А-300 з розміром вихідних частинок 20 нм  $\Phi_{max}$  розраховане за насипною густиною дорівнює 0,1 об'ємних частин, проте в процесі змішування поліетилену і аеросилу на вальцях в результаті руйнування агломератів під час зсувних деформацій і диспергуванні значення  $\Phi_{max}$  в наповнених пластиках зростає до 0,44 об'ємних частин. Таким чином, якість змішування істотно впливає на максимальну частку наповнювача, яку можна ввести у полімер.

З метою збільшення вмісту наповнювача та зниження дорогого полімерного в'язучого в наповнених ПКМ використовують наповнювачі спеціального гранулометричного складу (щільний склад). За допомогою щільних складів вдається істотно підвищити максимальну частку наповнювача в наповнених пластиках.

**Коефіцієнт внутрішнього тертя.** Коефіцієнт внутрішнього тертя порошку наповнювача залежить від форми, розміру, упаковки, ступеня агломерації частинок, а також вологості порошоків. Він дорівнює тангенсу кута природного відкосу, який являє собою гострий кут між твірною поверхнею вільно насипаного порошку і горизонтальною площиною. Чим більше частинка відрізняється від кулястої форми, тим меншу сипучість має порошкоподібний наповнювач і його важче дозувати і змішувати.

Сипучість порошоків визначають масою порошку, що вилітає з отвору стандартної воронки певного діаметру. Волокнисті наповнювачі довжиною більше 3-5 мм практично не мають сипучості і дозуються спеціальними пристроями, наприклад, дозаторами черв'ячного типу.

**Хімічний склад.** Хімічний склад, природу і енергетичний стан поверхні наповнювача визначити досить складно. Для оцінки впливу природи поверхні наповнювача при змішуванні його з в'язучим найчастіше використовують показник рН водної витяжки з наповнювача і крайовий кут змочування. Встановлено, що рН наповнювача впливає на кінетику і ступінь тверднення, змочування, вибірку адсорбцію, агломерацію частинок, а також на комплекс технологічних і експлуатаційних характеристик наповнених ПКМ.

Хімічний склад, природа і енергетичний стан поверхні наповнювачів можна змінити, використовуючи обробку поверхні ПАР, апретами і іншими модифікаторами. Змочування твердого наповнювача в'язучим є одним з основних показників якісного змішування та диспергування під час отримання наповнених ПКМ.

Обробка поверхні наповнювачів є важливою стадією їх підготовки. Модифікуючі речовини спеціально вибирають виходячи з поставленої мети. ПАР застосовують для руйнування агломератів частинок, поліпшення їх змочування, розподілу в полімерній матриці; апрети – для створення міцного, стійкого до гідролізу перехідного шару між поверхнею наповнювача і полімером, зниження напружень на межі розділу фаз; каталізатори – для проведення хімічних реакцій. Модифікатори вводять безпосередньо на поверхню наповнювача під час їх змішування або осаджують з розчину (полімерного в'язучого), з якого вони потім вибірково сорбують. Модифікований наповнювач практично не злежується при зберіганні, має високу сипучість і добре змочується, диспергується в масі полімеру при змішуванні, проте його вартість зростає.

**Сушіння наповнювачів.** Наповнювачі, особливо гігроскопічні, що мають високу питому поверхню, сорбують на своїй поверхні (об'ємі) вологу з повітря або завдяки хімічній взаємодії можуть приєднувати воду. Вміст вологи і летких речовин в наповнювачах або полімерних порошках (гранулах) ( $X, \%$ ) визначають шляхом їх сушіння до постійної маси в заданих умовах і розраховують за формулою

$$X = (m_1 - m_2) 100 / (m_1 - m),$$

де  $m$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  — маса бюкса, бюкса з навішуванням до і після сушіння, м

Наявність вологи призводить до злипання частинок, погіршення сипучості, дозування, змішування вихідних компонентів і утворення пустот, дефектів в матеріалі і готовому виробі. Допустима вологість полімерних порошків і гранул після сушіння для отримання наповнених пластиків і виробів не повинна перевищувати 0,01-0,2 % залежно від природи полімеру.

Сушіння порошкоподібних наповнювачів, полімерних порошків і гранул здійснюють нагрітим повітрям в камерних сушарках полицного типу або в бункерах різної конструкції.

Висота шару не повинна перевищувати 50-70 мм. Сушіння здійснюють повітрям, газами або електронагрівачами. Температура сушіння, як правило, не перевищує 80-120 °С, а час визначають експериментально. Тривалість сушіння матеріалів в камерних сушарках складає 6-24 год.

Висушений наповнювач в процесі зберігання на відкритому повітрі (або в бункері литтєвої машини, екструдера) може сорбувати вологу з повітря, що слід враховувати для організації технології отримання ПКМ. Для гігроскопічних матеріалів (наприклад, для

порошків і гранулятів поліамідів) використовують бункер-сушилку, яка забезпечує підігрів (до 60 °С) або сушіння матеріалу безпосередньо в технологічному процесі.

**Підготовка полімерних в'язучих.** Підготовка полімерних в'язучих в основному зводиться до отримання полімеру, порошоків, гранул, їх сушіння, розсіювання, введення різних добавок (стабілізаторів, пластифікаторів) і модифікаторів, вакуумування, нагрівання, а також визначення комплексу технологічних властивостей, необхідних для організації процесу змішування.

Для всіх полімерів необхідно мати дані температурних переходів (температура склування, плавлення, кристалізації, текучості і деструкції), які дозволяють цілеспрямовано вибрати технологію і апаратурне оформлення процесу змішування.

Якщо полімери в процесі змішування не переходять у пластичний і в'язкотекучий стан, вони розглядаються як жорсткі тверді наповнювачі і їх підготовка здійснюється так само, як і звичайних наповнювачів.

Опис технологічного процесу змішування в присутності рідин і полімерів в в'язкотекучому стані базується на їх об'ємному деформуванні і дифузії. При цьому використовують реологічні і дифузійні рівняння, що характеризують їх поведінку під час впливі силових і температурних полів.

Основною технологічною характеристикою полімерів є в'язкість – коефіцієнт пропорційності між напруженням і швидкістю зсуву при об'ємному деформуванні системи, а також показники текучості розплаву.

В'язкість полімерних систем від мономерів, розбавлених розчинів до полімерів при температурі, близькій до склування, відрізняється в  $10^{15}$  разів. Швидкість і напруження зсуву також можуть змінювати в'язкість розплаву полімеру в  $10^4$  раз.

В'язкість полімеру залежить від молекулярної маси, швидкості зсуву і температури.

При змішуванні необхідно враховувати, що в'язкість вихідного полімеру буде зростати в процесі змішування з твердим наповнювачем.

**Змішування** – це складні фізико-механічний і фізико-хімічний процеси, пов'язані з впливом силових полів, переміщенням вихідних компонентів суміші в об'ємі змішувального апарату по складних траєкторіях з утворенням системи, яка характеризується статистично випадковим розподілом компонентів. Для отримання ПКМ в полімери вводять наповнювачі, стабілізатори, пластифікатори, мастила, барвники, пігменти та інші модифікатори та добавки. До складу суміші можуть входити два і більше вихідних компонентів. Для багатокомпонентних сумішей процес змішування можна розглядати як змішування кожного наступного компонента з раніше отриманою сумішшю. Процес змішування може бути періодичним або безперервним. Періодичний процес змішування полягає в завантаженні всіх компонентів одночасно або в певній послідовності в змішувач і їх перемішуванні протягом заданого часу до отримання необхідної якості композиції, після чого він вивантажується зі змішувача. Цей процес найбільш широко поширений в промисловості переробки пластмас. За таким принципом працюють змішувачі різних типів: барабанні, вихрові, роторні, валкові, змішувачі закритого типу Бенбері. Такі змішувачі зручні в роботі, дозволяють легко міняти послідовність введення компонентів і регулювати температуру.

Безперервний процес змішування найбільш прогресивний і полягає у змішуванні вихідних компонентів в об'ємі апарату під впливом робочих органів, отриманні готового

матеріалу заданої якості змішування і безперервного його вивантаження або отримання безперервного виробу.

Для безперервного змішування найчастіше використовують екструдери різних типів: одно- і двошнекові, осцилюючі і дискові, модифікатори з різними типами змішувальних насадок тощо.

Значний прогрес в технології досягається за рахунок поєднання безперервного процесу змішування з отриманням готового довгомірного виробу, наприклад методом екструзії. Безперервне змішування забезпечує високу продуктивність, високу якість змішування і збільшує продуктивність праці.

Розрізняють два основних механізми змішування: просте і диспергуюче.

Під простим змішуванням розуміють процес, в результаті якого відбувається статистично випадковий розподіл частинок вихідних компонентів в об'ємі суміші без зміни їх початкових розмірів.

Диспергуюче змішування – це процес змішування, який супроводжується зміною (зменшенням) початкових розмірів частинок компонентів, що пов'язано з їх подрібненням, руйнуванням агломератів, деформацією і розпадом дисперсної фази.

Основне завдання диспергуючого змішування зруйнувати агломерати твердих частинок і розподілити їх в об'ємі рідкого полімеру.

**Технологічний процес змішування.** Технологія і технічне оснащення процесу змішування залежать від фізичного стану, параметрів, структури, технологічних властивостей вихідних компонентів і параметрів структури наповнених пластиків.

У технології отримання наповнених ПКМ компоненти можуть перебувати в трьох різних станах: твердому сипучому, рідкому і в'язко-пластичному, що визначає вибір змішувального обладнання та механізми процесу змішування.

Процес змішування можна здійснювати в системах:

- тверде сипуче – тверде сипуче;
- тверде сипуче – рідина;
- рідина-рідина.

Залежно від фізичного стану вихідних компонентів розрізняють змішування сипучих середовищ (дисперсійне середовище – газоподібне) і змішування, в якому беруть участь рідини, що утворюють безперервну в об'ємі фазу (матрицю).

Вибір виду змішувача визначається в'язкістю рідкого дисперсного середовища і дисперсно-наповненої композиції.

**Змішування сипучих матеріалів і технічне оснащення процесу.** Змішуванням сипучих матеріалів в технології дисперсно-наповнених ПКМ отримують прес-порошки, формувальні маси, високонаповнені сухі суміші для формування методом спікання на основі високов'язких термопластів (фторопласт, надвисокомолекулярний поліетилен тощо) і реактопластів, а також жорсткі композиції на основі полівінілхлориду.

Змішування сипучих матеріалів починається з переміщення груп частинок по об'єму суміші і їх перерозподілу шляхом проникнення, деформації, ковзання шарів. Потім спостерігається поступовий перехід компонентів через утворену поверхню розділу (так зване дифузійне змішування) з утворенням суміші зі статистичним розподілом компонентів за об'ємом. Під дією гравітаційних і інерційних сил за тривалого змішування може відбуватися розділення компонентів (процес сегрегації).

Оптимальна якість суміші і час перемішування визначаються за досягненням найменшого значення коефіцієнта неоднорідності, після цього процес подальшого змішування втрачає логічний зміст.

Дисперсні і коротковолокнисті (довжиною до 5 мм) наповнювачі змішують з порошками або гранулами полімерів в змішувачах з обертовим корпусом (барабанні змішувачі), роторних змішувачах, змішувачах черв'ячно-лопатевого типу, планетарних змішувачах. Для отримання полімерних композитних матеріалів – волокнітів використовують довгі волокна (до 100 мм) і змішувачі стрічкового типу.

Барабанні змішувачі з обертовим корпусом відносяться до тихохідних машин періодичної дії. Лінійна швидкість обертання барабана становить 0,15-1 м/с. За великих швидкостей обертання переміщення частинок в змішувачі припиняється в результаті домінування відцентрових сил. Частота обертання барабана залежить від типу змішувача, об'єму завантаження і властивостей порошків. Необхідно зазначити, що під час змішування порошків в тихохідних барабанних змішувачах практично не відбувається розігріву суміші за рахунок тертя частинок і їх руйнування. Неміцні агломерати частинок в процесі змішування руйнуються.

Характер руху частинок під час змішування залежить від ступеня заповнення барабана матеріалом. Ступінь заповнення барабанного змішувача становить 20-70 %. За 10 %-му заповнення спостерігається ковзання порошкоподібного матеріалу суцільним шаром по поверхні барабана і перемішування практично не відбувається. Найкраща якість суміші за оптимального часу змішування досягається за умови заповнення 30 % об'єму змішувача порошком суміші.

Конструкції барабанних змішувачів приведені на рис. 2.47.

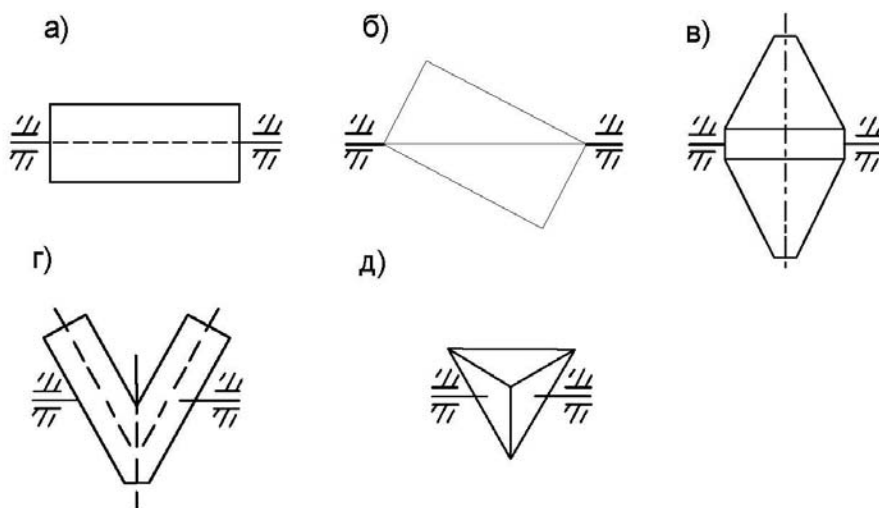


Рис. 2.47. Барабанні змішувачі: а – горизонтальний циліндричний; б – циліндричний з нахиленою віссю обертання; в – біконічний вертикальний; г – V-подібний; д – тетраедричний

Для інтенсифікації та покращення процесу змішування всередині барабана можуть монтуватися різні пристрої: горизонтальні полицьки, ребра, а також конструкції черв'ячного і лопатевого типу.

**Барабанні змішувачі з пристроями.** Для поліпшення перемішування і зменшення часу змішування сипучих сумішей або сумішей, що містять додатково невелику кількість рідин, барабанні змішувачі обладнують різними пристроями, які сприяють турбулізації потоків сипучих компонентів. Найбільш часто з даною метою використовують пропелерні і лопатеві змішувачі, а також турбінні з прямими рівними лопатями.

Швидкісні барабанні змішувачі з пропелерними і лопатевими пристроями використовуються для отримання в псевдорідкому стані порошкоподібних сипких сумішей, що складаються з твердих частинок. На рис. 2.48 приведена схема такого змішувача.

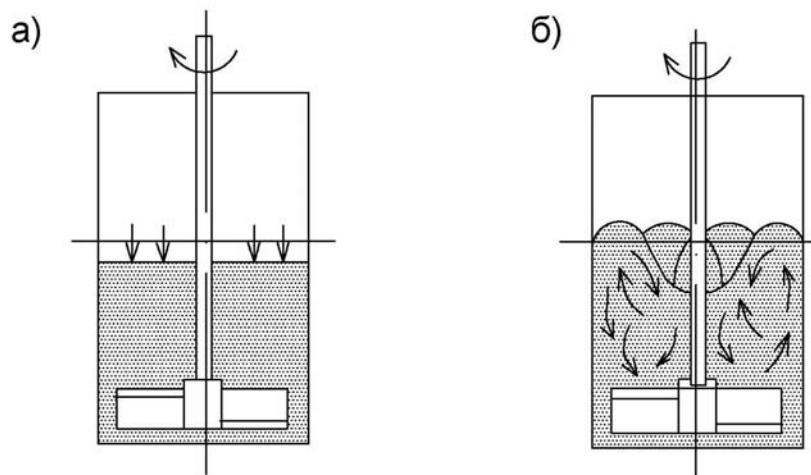


Рис. 2.48. Вплив швидкості обертання лопатей на псевдорозрідження сипучої композиції:  
а – швидкість менше 5-8 м/с; б – псевдорозріджений стан суміші

При швидкому обертанні ротора (швидкість – 5-8 м/с) сипучий матеріал переходить в псевдозріджений стан, що сприяє швидкому перемішуванню порошків. Час змішування зазвичай не перевищує 1-3 хв. Перехід матеріалу в псевдозріджений стан залежить від швидкості обертання і висоти шару порошку над лопатями робочого органу. Чим більша висота шару, тим більша повинна бути швидкість обертання для його псевдозрідження. Для будь-якого порошкового матеріалу є значення граничної висоти шару, за якої суміш не переходить в псевдозріджений стан і якість змішування різко погіршується. Так, для легких порошків з малою насипною густиною висота шару не повинна перевищувати 10-ти, а для більш щільних порошків  $6H$  (де  $H$  – ширина лопаті).

Пропелерні і турбінні змішувачі використовують також для отримання сипучих сумішей, що містять невеликі кількості рідких компонентів. В цьому випадку рідкі компоненти можуть повністю вбиратися пористими частинками або дифундувати в них, а також в рідкому стані перебувати на поверхні твердих частинок, проте сипучість системи зберігається.

**Змішування високов'язких полімерів і рідин з твердими наповнювачами.** Це найбільш поширені і ефективні процеси отримання полімерних композитних матеріалів дисперсно-наповненої структури.

Умовно вважають, що полімерні в'язучі і композиції з в'язкістю вище  $10^2$  Па·с відносяться до високов'язких систем. В основному це розплави полімерів, в які вводяться різні кількості твердих наповнювачів. Для їх перемішування потрібні значні зусилля. Необхідно враховувати, що вихідна в'язкість розплавів і рідких компонентів сумішей може змінюватися в процесі змішування в результаті підвищення температури і напруження зсуву.

Змішування таких систем в ламінарному режимі здійснюється на валкових, лопатевих, шнекових і роторних змішувачах закритого типу.

**Валкові змішувачі.** Змішування на валках – найбільш поширений спосіб отримання гуми. У промисловості пластичних мас вальки використовуються для змішування полімерів з пігментами, пластифікаторами, наповнювачами, а також для отримання композицій на основі ПВХ, прес-порошків – фенопластів і висококонцентрованих паст.

Валкові змішувачі в основному діють як змішувачі періодичної дії, проте вони можуть працювати і в безперервному режимі. Процес перемішування здійснюється в зазорі між двома паралельними обертаючими назустріч один одному з різною швидкістю валками. До конструктивних параметрів змішувачів відносять діаметр валків, їх довжину і величину зазору.

Якість і час змішування визначаються величиною зазору між валками, об'ємом завантаження матеріалу, швидкістю обертання валків (тертям), а також температурою валків і розігрівом суміші.

На валках матеріал не переміщується вздовж валків, що не дозволяє забезпечити однорідність матеріалу по всій довжині валків. Тому з одного кінця валків матеріал підрізають і переміщують на інший кінець, покращуючи перемішування всієї маси матеріалу.

**Роторні змішувачі.** Основними елементами роторних змішувачів є робоча камера, в якій з різною швидкістю назустріч один одному обертаються два ротори, що мають різну конфігурацію. Конструкція і форма роторів, об'єм камери, швидкості обертання дозволяють створювати в об'ємі суміші різні траєкторії потоків, напруження і деформації зсуву, забезпечуючи змішування композицій з різною в'язкістю.

Двороторні змішувачі з Z-подібними лопатями мають універсальне застосування і широко використовуються для змішування високов'язких пастоподібних систем, високов'язких мас між собою або з рідинами. Такі змішувачі були використані для приготування преміксів на основі рідких поліефірних і епоксидних смол, що містять до 10-25 % об. скляних волокон довжиною до 30-50 мм.

На рис. 2.49 приведена схема найбільш поширеного змішувача закритого типу Бенбері з овальною конструкцією роторів.

Вихідні компоненти у вигляді гранул і порошку завантажують в камеру змішувача у певній послідовності. Ротори змішувача обертаються назустріч один одному з різними швидкостями, і кожен направляє суміш до центру камери. Змішувальний ефект створюється в результаті деформування суміші в зазорах між роторами і стінками камери, а також виштовхування надлишку суміші з центральної зони на периферію і створення протипотоку. В процесі змішування композиція нагрівається і ущільнюється, тому зменшується її об'єм.

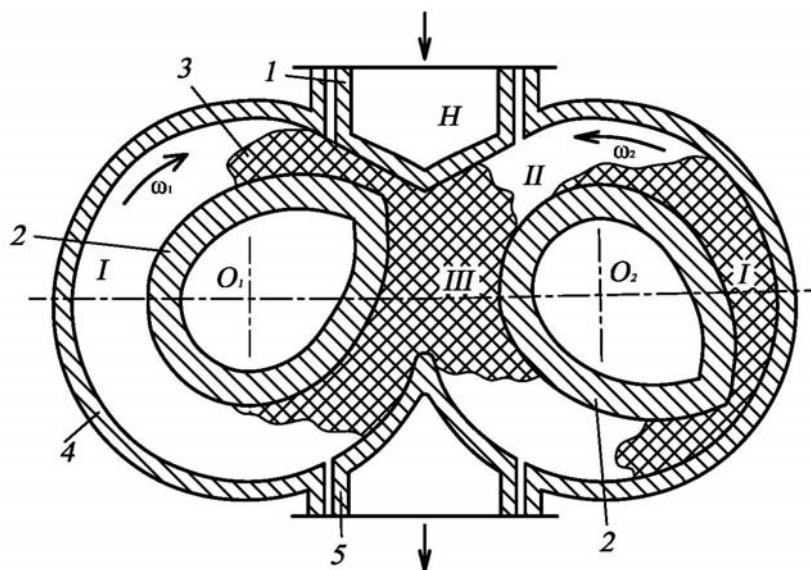


Рис. 2.49. Схема двороторного змішувача закритого типу: 1 і 5 — верхній і нижній затвори; 2 — ротори; 3 — композиція; 4 — камера змішувача; I, II, III — зони змішування

**Безперервне змішування високов'язких полімерів з наповнювачами.** У сучасній технології переробки пластмас безперервне змішування є головним методом отримання композитних матеріалів на основі термопластів. Ламінарне змішування високов'язких розплавів полімерів з дисперсними наповнювачами здійснюється в безперервному режимі на черв'ячних, дискових і роторно-черв'ячних екструдерах в процесах отримання ПКМ або виробів.

Найчастіше сипучі компоненти подаються одночасно в завантажувальну зону за допомогою об'ємних, вагових або черв'ячних дозаторів. В цьому випадку під час проходження матеріалом трьох основних зон нагрівального циліндра екструзійної машини (завантаження, пластикація і дозування) спочатку відбувається змішування сипучих компонентів (зона завантаження), а потім змішування твердих частинок з високов'язким розплавом полімеру (зони пластикації і дозування). У зоні завантаження в результаті сухого тертя може відбуватися руйнування частинок жорстких наповнювачів зі зміною їх гранулометричного складу і довжини коротких волокон. Під час подачі наповнювача в зону пластикації або дозування розплав полімеру безпосередньо змішується з наповнювачем без його руйнування.

З дисперсним наповнювачем захоплюється повітря, яке розподіляється в розплаві композиції. Для видалення повітряних бульбашок з розплаву на екструзійних машинах передбачені зони дегазації або вакуумного відсмоктування.

**Гранулювання пластмас.** Гранулювання – це стадія підготовки полімерного матеріалу до переробки, яка полягає в перетворенні полімерної композиції в сипучий зернистий продукт, що складається з однорідних за розміром частинок (гранул).

Гранули можуть мати різну форму – кулі, циліндра, куба, проте в межах однієї партії матеріалу форма частинок повинна бути однаковою. Розмір гранул наповнених термопластів становить від 1,5 мм до 5 мм; для термопластів, що містять короткі волокна,



може досягати по довжині 10-14 мм; для реактопластів – 0,5-2 мм; для каучуків і наповнених гумових сумішей – 10-25 мм. Для отримання виробів методом спікання розмір гранул не перевищує 1 мм.

Гранульовані матеріали мають велику насипну щільність, міцність, високу сипучість і стабільні характеристики протягом тривалого часу зберігання. Вони добре дозуються, зберігаються, транспортуються, не розпилюються у виробничих приміщеннях.

Гранулювання термопластів, в тому числі і наповнених, здійснюють з використанням екструдерів – грануляторів різної конструкції. Розплав матеріалу протискують через отвори формуючої головки (гратки) у вигляді струменів заданого діаметра, охолоджуються і ріжуться на гранули.

Для високов'язких розплавів полімерів (поліетилен, поліпропілен) і наповнених ПКМ не потрібне додаткове охолодження, тому відразу на виході з головки матеріал зрізається ножами, що обертаються з великою швидкістю. Залежно від продуктивності екструдера і швидкості обертання ножів можна отримувати гранули різної довжини і форми.

Низьков'язкі розплави полімерів (полістирол, поліаміди, поліетилентерефталат) вимагають додаткового охолодження за допомогою холодного повітря, водно-повітряної суміші або водяних ванн. Зниження температури призводить до підвищення в'язкості, міцності матеріалів і їх також можна різати за допомогою ножів на гранули. Для деяких марок низьков'язких термопластів (поліамідів, поліетилентерефталату) гранулювання здійснюють після виходу розплаву з плавильної головки полімеризатора або автоклава.

Наповнені термопласти, що містять до 30 % об. дисперсних наповнювачів, гранулюють за такими ж технологіями. Виняток становлять матеріали на основі поліамідів, що містять досить довгі жорсткі волокна довжиною 7-15 мм.

З термопластів з волокнами довжиною 7-15 мм за звичайними технологічними схемами не вдається отримувати грануляти. Жорсткі волокна такої довжини погано дозуються, ламаються в екструдері, закривають на виході отвір формуючої гратки і процес стає нестійким.

Ливарні гранульовані матеріали на основі термопластів, що містять волокна довжиною 7-15 мм, отримують за спеціальною технологією. Суть її полягає в просочуванні безперервної нитки волокна низьков'язким розплавом термопласта (поліаміду) в камері *T*-подібної екструзійної головки з подальшим охолодженням і різанням прутка матеріалу діаметром 3-4 мм на гранули довжиною 7-15 мм.

Гранулювання реактопластів (фенопластів, амінопластів) отримало розвиток в зв'язку з їх переробкою методом лиття під тиском. Застосування нагрівання для гранулювання пов'язано з небезпекою передчасного затвердіння матеріалу і втратою текучості в процесі переробки.

**Полімеризаційне і поліконденсаційне наповнення полімерів.** Ці види наповнення і отримання дисперсно-наповнених ПКМ мають свої специфічні особливості і відрізняються від звичайних традиційних методів наповнення. Основної їх перевагою є якісне змішування і розподіл компонентів.

Синтез полімерів можна вести в різних умовах, наприклад, в присутності твердої поверхні наповнювача. Кінетика реакцій полімеризації і поліконденсації в цьому випадку визначається видом, складом застосовуваних каталізаторів, умовами синтезу та

адсорбційною взаємодією з поверхнею твердої фази наповнювача. Каталізатори в невеликих кількостях наносять на поверхню твердих частинок наповнювача або у газову (рідку) фазу мономера, з якої вони вибірково сорбуються на твердій поверхні частинок. Наповнювач поміщають в реактор, в який у вигляді газової (рідкої) фази подають вихідний мономер, і процес полімеризації відбувається на твердій поверхні частинок. Варіюючи часом синтезу і витратою мономера, вдається створювати на поверхні частинок наповнювача щільну полімерну оболонку різної товщини. Залежно від товщини оболонки змінюється вміст полімеру в наповненій системі. Молекулярну масу синтезованого на поверхні частинок полімеру регулюють за допомогою введення спеціальних речовин, які зупиняють реакцію полімеризації.

Поліконденсаційне наповнення, як правило, застосовують для отримання дисперсно-наповнених систем на основі полімерів сітчастої структури – реактопластів.

Вихідні компоненти для синтезу (мономери, олігомери, форполімери) змішують в заданому співвідношенні, додають каталізатор і вводять дисперсний наповнювач. Реакція поліконденсації відбувається на поверхні твердих частинок з утворенням оболонки певної товщини.

Товщина оболонки в основному визначається енергією, шорсткістю поверхні наповнювача і в'язкістю полімеру. Вміст наповнювача може досягати в таких системах до 60 % об. Регулювати товщину оболонки в процесі поліконденсації досить складно. Якість змішування та однорідність розподілу полімеру на поверхні наповнювача під час поліконденсаційного наповнення досягає високих значень.

Наповнювач з полімерною оболонкою є прес-порошком фенопласту і формується у виробі традиційними методами. Отримані фенопласти характеризуються підвищеною щільністю, міцністю і мінімальною пористістю.

### **2.5.2 Технологія отримання напівфабрикатів**

Напівфабрикати представляють собою вихідні продукти для отримання виробів, наповнених волокнистими наповнювачами – головним чином з використанням методів пресування. На відміну від армованих і наповнених виробів, властивості яких формуються безпосередньо в процесі виготовлення, напівфабрикати готують заздалегідь і можуть зберігатися деякий час (іноді до 3-4 місяці) без погіршення технологічних характеристик. В даний час до напівфабрикатів із пластмас, наповнених волокнистими наповнювачами, необхідно віднести волокніти на основі волокон великої довжини, премікси, препреги.

Напівфабрикати армованих пластиків є поєднані певним чином структури з волокон (нитки, джгути, стрічки, шпон, тканини, мати, папір) з заданою кількістю в'язучого.

З напівфабрикатів армованих пластиків ручним або механізованим способом (викладкою, намотуванням) збирають (формують) заготовки (пакети) із заданою схемою орієнтації волокнистого наповнювача. Заготовки мають близьку до майбутньої деталі конфігурацію, яку потім формують в деталі пресуванням, вакуумним, пневматичним, автоклавним, термокомпресійним методами, намотуванням або пултрузією.

Застосування напівфабрикатів армованих пластиків, яке пов'язане з введенням додаткової операції і використання устаткування для її проведення, збільшує цикл і

трудомісткість виробництва. Тому напівфабрикати армованих пластиків доцільно використовувати при необхідності підвищення якості деталей з армованих пластиків.

Поєднання компонентів напівфабрикатів армованих пластиків здійснюють рідкофазним або твердофазним способом. Напівфабрикати, отримані рідкофазним способом, називають **препреги** (рис. 2.50).



Рис. 2.50. Загальний вигляд препрегу

Під час рідкофазного способу отримання напівфабрикатів армованих пластиків в'язуче, що має консистенцію в'язкої рідини (мономер-олігомерні склади, розчини або розплави твердих смол або полімерів), змочує поверхню волокнистого наповнювача і заповнює міжволоконний простір.

Рідкофазний спосіб отримання напівфабрикатів армованих пластиків (просочення) підрозділяють на просочення без тиску і просочення під тиском.

В процесі просочення без тиску в'язуче змочує поверхню наповнювача і проникає в міжволоконний простір під дією сил поверхневого натягу і сили тяжіння, долаючи сили в'язкого тертя. Просочення без тиску здійснюють зануренням, контактним способом або напиленням.

Під час просочування під тиском швидкість руху в'язучого по міжволоконних капілярах збільшують прикладенням додаткових сил (атмосферний тиск, відцентрові сили). До способів просочення під тиском відносять вакуумне, пневматичне і вакуум-пневматичне просочення, відцентрове і екструзійне просочення, просочення з використанням вібрації і просочення змішуванням.

Залежно від типу в'язучого препрега можуть перероблятися у вироби методами намотування і пресування (на термореактивних в'язучих) або методами намотування, штампування і пресування (на термопластичних в'язучих). Найбільш поширеним видом є препрега на основі тканин, матів або полотен (з довжиною волокон не більше 50 мм), просочених в'язучим на основі ненасичених полієфірних смол, які використовують для виготовлення преміксів. Вміст компонентів – 25-35 % смоли, 5-40 % порошкоподібного мінерального наповнювача, 25-50 % волокнистого наповнювача.

Для отримання препрегів використовуються також волокнисті джгути, стрічки, комплексні нитки та інші волокнисті напівфабрикати.

Просочений в'язучим скловолокнистий наповнювач обкладається з двох сторін поліетиленовою плівкою і ущільнюється між валками. Згорнутий в рулон, він може зберігатися перед переробкою до 3-4 місяці. Такі препреги використовують для виготовлення великогабаритних деталей простої конфігурації методом пресування за тими ж режимам, що і премікси (табл. 2.12).

Підвищення міцності поліефірних препрегів може досягатися шляхом збільшення вмісту скляних волокон, заміною частини коротких волокон на безперервні однонаправлені (5-10 %), використанням в якості наповнювача невеликих кількостей вуглецевого волокна, а також за рахунок використання в якості наповнювача волокон підвищеної міцності і жорсткості зі скла.

Для виготовлення препрегів застосовують і фенолформальдегідні в'язучі; використання їх спирто-водних розчинів пов'язано з необхідністю вирішення проблеми підвищення в'язкості, що перешкоджає протіканню в'язучого через скломат в процесі сушіння препрега.

Таблиця 2.12. Властивості поліефірних препрегів

Характеристики	Призначення			
	Загального призначення	Автомобіле-будування	Електротехніка	Підвищення міцності
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1680-1850	1750-1900	1750-1800	—
Руйнівне напруження при розтязі, МПа	63-100	76-112	60-84	180
Руйнівне напруження при згині, МПа	150-200	150-220	110-200	370
Руйнівне напруження при стиску, МПа	170-250	150-220	120-210	270
Модуль пружності при розтязі, МПа x10 <sup>4</sup>	900-1300	1110-2100	8400-10500	1750
Лінійна усадка, %	0,1-0,2	0-0,03	0,1-0,2	0
Водопоглинання за добу, %	0,15-0,25	0,1-0,5	0,15	-
Електрична міцність, кВ/мм	14-20	26-27	14-18	-

Однак найбільший інтерес привертає отримання препрегів на основі епоксидних в'язучих. Вирішення проблеми поєднання тривалих термінів зберігання з високою швидкістю тверднення за підвищених температур вдалося досягти шляхом використання латентних твердників, інертних за температур нижче 80-90 °С. До їх числа відносять диціандіамід (в поєднанні з прискорювачами, наприклад, аліфатичним тетрааміном), амініні комплекси трифтористого бору і діамінодифенілсульфону. Саме вирішення цієї проблеми дозволяє широке використання епоксидних в'язучих для отримання препрегів на базі вуглецевих і арамідних наповнювачів.

Поряд з термореактивними в'язучими у виробництві препрегів знаходять застосування і термопластичні полімери. Це пов'язано в першу чергу з їх низькою вартістю, практично необмеженим терміном зберігання, а також можливістю отримання

великогабаритних виробів без необхідності застосування високих тисків, наприклад, методами гарячого штампування і вакуум-формування.

Отримання листових препрегів методами пресування економічно не вигідно через тривалість циклу пресування. Тому розроблені технологічні процеси, пов'язані з різноманітними прийомами екструзування листового матеріалу, який поєднується з наповнювачем з допомогою валків, каландрів тощо. Найбільш поширена технологія передбачає екструзію листа полімеру між двома шарами волокнистих матів, які ззовні обкладаються термопластичною плівкою. При цьому вдається отримувати препреги з декількох шарів полімеру з різним вмістом наповнювача – як волокнистого, так і дисперсного. Найбільш перспективним методом отримання препрегів на основі термопластичних матриць є використання стрічкових пресів безперервної дії.

Переробка даних препрегів може здійснюватися методами намотування, термоформування, пресування, а також за допомогою гумових діафрагм в автоклавах.

Препреги на основі ниток, джгутів і стрічок отримують також нанесенням розплаву термопластичного в'язучого за допомогою екструзії або пропусканням наповнювача через ванну з розплавом або розчином.

Як термопластичні в'язучі можуть бути використані полівінілхлорид, поліаміди, полікарбонат, поліметилметакрилат та інші полімери. Вміст скловолокнистого наповнювача змінюється в межах від 25 % до 40 %; мінеральні наповнювачі вводять в невеликих кількостях для поліпшення якості поверхні (табл. 2.13).

Таблиця 2.13. Властивості листових склонаповнених термопластів

Матеріал	Вміст СВ, %	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Руйнівне напруження, МПа		Модуль пружності при розтязі, МПа
			при розтязі	при згині	
«Аздель» на основі поліпропілена	40	1270	80-120	140-175	4200-4900
ФР-ПВХ на основі немодифікованого ПВХ	20-30	1560-1630	135-137	184-191	6110-6310
Листовий на основі поліметилметакрилату	25	—	84	170	—
СТИКС на основі поліаміда		1460-1500	113-141	170-177	7640-8440
Листовий на основі полікарбоната	40		88	190	12000
Поліефірний препрег	30-40	1700-2100	60-130	130-210	11000-18000

Твердофазне поєднання компонентів передбачає рівномірний розподіл в об'ємі волокнистої структури наповнювача твердих частинок в'язучого.

Для твердофазного суміщення застосовують в'язучі у вигляді порошку, плівок або волокон (відповідно порошкова, плівкова і волоконна технології суміщення). Порошкоподібні в'язучі поєднують з волокнистими наповнювачами змішуванням або

напиленням, плівкові – шляхом пошарового чергування плівки в'язучого і листового волокнистого наповнювача (шпону, тканини, мату, паперу) в процесі складання пакета (заготовки) армованого пластику перед формуванням виробу. Волокнисті в'язучі поєднують з волокнами наповнювача текстильними способами.

У зв'язку з цим становить інтерес використання сухих порошкоподібних фенолформальдегідних в'язучих, які можуть містити в своєму складі і порошкові наповнювачі. Отримання препрегів в цьому випадку може здійснюватися нанесенням порошкоподібного в'язучого (розмір частинок 100-150 мкм) на кожен з декількох шарів скловолокнистого наповнювача з подальшим його оплавленням у тунельній печі.

Інший спосіб отримання таких препрегів пов'язаний з використанням електростатичного методу нанесення порошкоподібного в'язучого на поверхню скловолокнистого наповнювача з подальшим оплавленням.

**Отримання преміксів.** Широко використовують термореактивні матеріали, наповнені волокнами, так звані **премікси** (рис. 2.51). У цих матеріалах в якості в'язучого найчастіше використовуються низьков'язкі олігоєфіри (ненасичені полієфірні смоли) або їх розчини в мономерях (стирол, метилметакрилат). Вміст волокнистого наповнювача в таких преміксах коливається від 10 % до 35 %. Характеристики міцності зростають зі збільшенням вмісту скловолокна і його довжини, проте під час збільшення довжини понад 25-30 мм помітно знижується текучість. Тому в складі преміксів зазвичай міститься близько 25 % скляних волокон довжиною 10-20 мм і близько 50 % мінерального дисперсного наповнювача. Значний вплив на технологічні властивості матеріалу та властивості готових виробів надає також тип тверднення системи на основі перекисів або гідроперекисів; він також визначає найважливішу характеристику преміксу – термін зберігання, протягом якого він може бути перероблений.

Порошкоподібний наповнювач у вигляді частинок розміром 0,5-50 мкм сприяє підвищенню в'язкості системи, зниженню усадки, а також дозволяє регулювати ряд експлуатаційних властивостей, таких як поверхнева твердість, дугостійкість. Крім зазначених вище, до складу преміксів можуть вводитися спеціальні загущувачі (оксиди і гідроксиди металів), барвники або пігменти і мастила.

Для виготовлення преміксів використовують як правило *z*-подібні низькошвидкісні лопатеві змішувачі, куди після завантаження в'язучого та системи тверднення (ініціатор + прискорювач) завантажують дисперсний наповнювач. Щоб уникнути передчасного механічного руйнування волокон після ретельного перемішування туди ж завантажують волокнистий наповнювач.

Переробку преміксів здійснюють методами пресування, литтєвого пресування і лиття під тиском. Завдяки низькій в'язкості тиск під час їх переробки не перевищує 20 МН/м<sup>2</sup>, а їх швидке тверднення вимагає використання пресів з високою швидкістю змикання і плунжерних ливарних машин, які оснащені пристроєм для примусового заповнення інжекційного циліндра.

Експлуатаційні властивості виробів з преміксів можуть змінюватися в широких межах залежно від природи і вмісту окремих компонентів. З цією метою до складу преміксів можуть вводитися не тільки скляні, а й інші види волокон, а також порошкоподібні полімери (поліетилен, полівінілхлорид). В останні роки в якості в'язучих для отримання преміксів використовують епоксидні олігомери.



Рис. 2.51. Загальний вигляд преміксу

**Отримання волокнітів.** Волокніти – матеріали на основі хаотично сплутаних скляних волокон і в'язучих фенолформальдегідного типу. Їх отримують змішуванням зрізів з бобіни первинної склонитки з розчином в'язучого в лопатевих змішувачах з наступним сушінням і частковим твердненням в'язучого. За необхідності отримання матеріалів з більш високими діелектричними характеристиками і термостійкістю використовують кремнеземне волокно в поєднанні з кремнійорганічним в'язучим. Матеріали П-5-В, АГ-4В представляють собою масу з вмістом близько 50 % скловолокна довжиною 50-70 мм. Вони дуже погано дозуються, тому для полегшення дозування їх іноді таблетують при слабкому нагріванні.

Матеріал АГ-4С аналогічний за складом матеріалу АГ-4В, але є стрічкою на основі скляних ниток з алюмоборосилікатного скла, які просочують в'язучим і після сушіння змотують у рулон або на катушку. Цей матеріал призначений для переробки методами пресування або намотування з регульованою анізотропією властивостей.

Дані матеріали характеризуються низькою текучістю, нерівномірністю розподілу волокна і в'язучого, а також значним градієнтом характеристик у готових виробках. Основний метод переробки волокнітів – пресування за досить високого значення питомого тиску, що перешкоджає виготовленню на їх основі великогабаритних виробів.

До числа волокнітів необхідно віднести скловолокніти типу ДСВ або ДСП, що представляють собою короткі відрізки склониток або складжгута (5-20 мм), які просочені полімерним в'язучим. Такі матеріали виготовляють також з використанням кремнеземних, арамідних волокон, а в якості в'язучих можуть виступати як термоактивні, так і термопластичні полімери.

Найбільшого поширення набули дозуючі скловолокніти на основі фенолформальдегідних олігомерів. Їх отримують шляхом просочення комплексних скляних ниток спиртовими розчинами олігомерів, сушіння і різання на гранули необхідного розміру. Вміст в'язучого коливається в межах 30-40 %. Такі гранули легко дозуються, мають значно кращу текучість, ніж матеріали типу АГ-4 і дозволяють отримувати з них методами пресування і лиття під тиском широкий асортимент виробів. Однак подрібнення скляного волокна на стадії приготування матеріалів та переробки знижує очікуваний ефект зміцнення.

Широке застосування знаходять аналогічні матеріали на основі термопластичних в'язких, в першу чергу на основі поліамідів і полікарбонату.

Більш високих характеристик міцності вдається досягнути у випадку використання як наповнювачів термопластів синтетичних (арамідних) волокон. Завдяки їх хорошому змочуванню розплавами термопластів, а також істотно меншому подрібненню в процесі переробки, високій гнучкості в ПКМ вдається досягнути значно вищих характеристик міцності.

**Формування виробів з наповнених пластмас.** Отримання виробів з наповнених термопластів і реактопластів супроводжується рядом різних фізичних і хімічних процесів. Якщо отримання якісних виробів з термопластів визначається в першу чергу ступенем завершеності процесів фізичного характеру (нагрівання, охолодження, орієнтація, кристалізація, релаксація), то під час отримання виробів з реактопластів вирішальна роль належить хімічним процесам, параметрами яких є швидкість формування просторової сітки і її щільність (ступінь конверсії).

Методи переробки пластмас у в'язкотекучому (пластифікованому) стані (лиття під тиском, екструзія, пресування, каландрування тощо) ґрунтуються на здатності розплаву полімерів до значних пластичних деформацій з одночасним нагріванням і дією тиску.

Формування полімерів з заготовок, які перебувають у вискоеластичному (розм'якшеному) стані (вакуум-формування, пневмоформування, роздувне формування, гаряче штампування тощо) ґрунтується на здатності нагрітих полімерних матеріалів до значних пружних деформацій.

Виробництво виробів із пластмас, що знаходяться в твердому (склоподібному або кристалічному) стані (штампування, прокатування, протягування тощо) ґрунтується на здатності полімерів проявляти вимушену еластичність.

Найбільшого поширення у формуванні виробів з наповнених пластмас отримали пресування і литтєве пресування, лиття під тиском, екструзія, наплення волокна і штампування. Особливе місце займає технологія отримання виробів спіканням, що широко використовують для фторопластів.

Переробка наповнених ПКМ, особливо високонаповнених (50-60 % і більше), пов'язана з істотно більш високими значеннями в'язкості їх розплавів, що вимагає більш високих потужностей приводів і підвищених показників технологічних параметрів (температура, тиск тощо).

**Пресування і литтєве пресування.** Пресування – найважливіший метод формування виробів з термореактивних матеріалів. Іноді він застосовується і для виготовлення виробів з термопластів.

Суть методу пресування полягає в переведенні твердого дисперсно-наповненого матеріалу у в'язкотекучий стан з наступним формуванням виробів з розплаву під дією тепла і тиску. При цьому в результаті хімічної реакції тверднення реактопласту, що протікає за підвищеної температури, відбувається формування виробу, який зберігає форму за температури пресування і не вимагає охолодження до видалення з форми.

Під пресуванням зазвичай мається на увазі пряме (або компресійне) пресування, коли завантаження матеріалу, його формування у виріб і тверднення здійснюється безпосередньо у формоутворюючій порожнині прес-форми (рис. 2.52, а). Крім того, широко застосовують литтєве (або трансферне) пресування (рис. 2.52, б). В цьому випадку



прес-матеріал подається у завантажувальну камеру прес-форми, де розплавляється, а потім розплав рухом пуансона надходить через ливникову систему у формоутворювальну порожнину.

Процес пресування здійснюється на спеціальних пресах – головним чином гідравлічних або рідше пневматичних прес-формах, що обігріваються.

Технологічний процес пресування складається з наступних основних операцій: підготовки і дозування прес-матеріалу; попереднього підігріву; завантаження у форму і пресування; видалення готового виробу і його механічної обробки.

Основним морфологічним різновидом сировини є прес-матеріали, які залежно від методу приготування можуть поставлятися у вигляді порошоків різної зернистості або у гранульованому вигляді з розміром гранул 3-5 мм. Порошок має високу сипучість, легко піддається холодному таблетуванню.

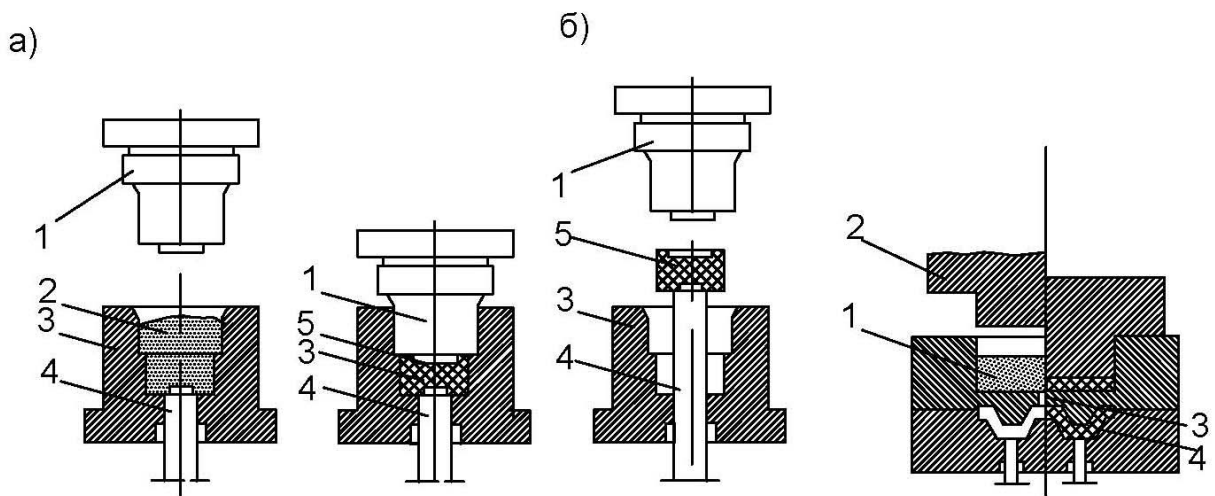


Рис.2.52. Схеми: а – прямого (компресійного) і б – ливарного пресування: 1 – пуансон; 2 – матриця; 3 – прес-матеріал; 4 – виріб; 5 – завантажувальна камера; 6 – ливникова система

Крім перерахованих матеріалів, широко застосовуються волокніти, в яких в якості наповнювача використовують різні дискретні волокна органічного (бавовняні, рамі, сизаль, синтетичні тощо), та мінерального (скляне, базальтове, азбестове тощо) походження.

Підготовка прес-матеріалу до переробки полягає у визначенні його технологічних характеристик і доведенні їх за потреби до необхідних значень шляхом сушіння, подрібнення і інших операцій.

Сушіння прес-порошків для видалення надлишкової вологи і летких речовин, доцільно проводити за помірних температур у вакуумі, використовуючи для цього поличні або барабанні вакуум-сушарки.

**Дозування.** Існує кілька способів дозування прес-порошків: об'ємний, ваговий і штучний. У першому випадку необхідна кількість для запресування матеріалу відбирається за допомогою посудини або бункера відомого об'єму, у другому випадку матеріал – зважується, в третьому – береться певна кількість таблеток відомої ваги.

Найбільш точним є другий метод, найбільш простим і зручним – третій. Перший метод є доцільним лише під час використання багатогніздових форм.

Істотний недолік об'ємного дозування – низька точність, що пов'язана з різницею об'ємної щільності різних партій матеріалу. Це викликає необхідність коригування мірного об'єму, що виконувати на практиці дуже складно.

Недоліком вагового дозування є його трудомісткість і тривалість, проте розробка простих і надійних електронних вагових дозаторів дозволяє значною мірою подолати дані недоліки. З іншого боку, вагове дозування дозволяє звести до мінімуму втрати прес-матеріалу, а в ряді випадків, особливо при використанні прес-форм закритого типу, точне дозування є найважливішою умовою отримання якісних виробів.

Штучне дозування дуже просте і зручне, воно значно покращує умови роботи (різко знижує запиленість), підвищує продуктивність, дозволяє зменшити об'єм завантажувальної камери і розміри прес-форм та істотно прискорити розігрів ущільненого прес-матеріалу у формі. Найважливішою перевагою штучного дозування є можливість використання височастотного підігріву прес-матеріалу.

Мабуть, єдиним, але дуже суттєвим недоліком штучного дозування є необхідність включення в процес виробництва таблетмашин, і пов'язане з цим збільшення капітальних витрат.

**Таблетування.** У переробці пластмас під таблетуванням розуміється процес холодного ущільнення прес-матеріалу перед його наступним гарячим пресуванням. Бажано, щоб таблетка була за формою і масою близькою до одержуваного виробу, що істотно підвищує його якість. Тому форма таблетки може бути практично будь-якою. Наприклад, у виробництві гальмівних колодок волокна попередньо таблетують, отримуючи таблетки складної геометричної форми у вигляді кільцевого сектора прямокутного перерізу з встановленими в ньому армуючими вставками. Такий прийом використовують для пресування деталей відповідального призначення.

У звичайній практиці отримують таблетки циліндричної форми діаметром від 10 мм до 200 мм.

Таблетування є процесом холодного пресування, під час якого прес-матеріал (прес-порошок) завантажується у матрицю і стискається пуансоном, один з яких може бути нерухомим (рис. 2.53, а).

Можливість регулювання ходу пуансона дозволяє змінювати за необхідності масу таблеток і ступінь ущільнення прес-порошку. На практиці особливо зручні таблетки одного діаметра з різною висотою.

У процесі ущільнення в результаті внутрішнього тертя в прес-порошку відбувається істотне зменшення тиску за висотою таблетки і, як наслідок, ступінь ущільнення таблетки за висотою також є різною. Це є причиною різної густини таблетки, що ускладнює її височастотне нагрівання і погіршує розтікання прес-матеріалу у формі. Кращі властивості мають таблетки, отримані на ротаційних таблетмашинах, де в пресуванні беруть участь два пуансона – верхній і нижній (рис. 2.53, б).

Для полегшення процесу таблетування в прес-порошки вводять невеликі кількості мастил (стеарати). Важко таблетуються матеріали з волокнистими наповнювачами, іноді з даною метою застосовують гідравлічні преси.

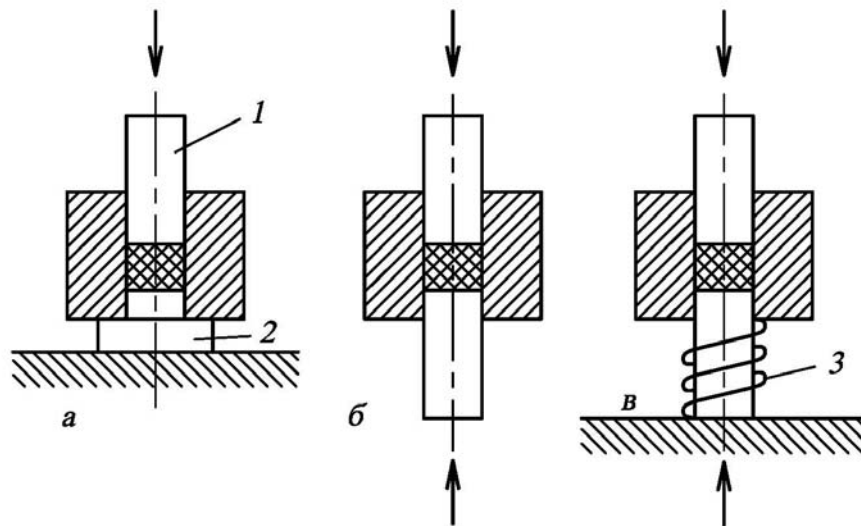


Рис.2.53. Схеми таблетування: а – одностороннє; б – двостороннє; в – з плаваючою матрицею; 1 – верхній пуансон; 2 – нижній пуансон; 3 – пружина

Попередній підігрів дозволяє скоротити час перебування матеріалу в прес-формі і відповідно скорочує тривалість циклу пресування. Попередній підігрів повинен здійснюватися досить швидко, щоб процес тверднення не встигав пройти за цей час дуже глибоко. З іншого боку, з тих же міркувань матеріал необхідно прогріти в усьому об'ємі по можливості рівномірно, не перегріваючи його поверхневих шарів. Для попереднього підігріву використовують термостати, нагрівальні шафи з циркуляцією вологого повітря, інфрачервоні нагрівачі, високочастотні нагрівальні установки.

З відомих способів найкраще задовольняє вимоги високочастотний підігрів, який заснований на перетворенні енергії електричного поля високої частоти в теплову в результаті дисипації енергії за рахунок коливального руху полярних груп. Матеріал поміщають в об'єм між пластинами, наприклад, високочастотного генератора, де відбувається рівномірний розігрів таблеток.

Цілий ряд матеріалів, особливо на основі кремнійорганічних в'язучих, які вирізняються високими діелектричними властивостями, а також поліолефінів, фторопластів і інших полімерів не вдається нагрівати струмами високої частоти.

Найбільш раціонально перед завантаженням попередньо підігрівати прес-матеріал до температури 90-110 °С. Вироби технічного призначення, зазвичай, виготовляють з металевою арматурою. Арматуру використовують для місцевого зміцнення виробів, спрощення їх складання, для більш надійного скріплення виробів із пластмас, а також провідності електричного струму.

Як правило, арматура встановлюється в прес-формі до завантаження прес-матеріалу, і лише в рідкісних випадках впресовується в уже оформлений виріб відразу після пресування або в частково затверджений виріб.

З моменту закінчення завантаження матеріалу в форму починається цикл пресування.

**Пресування** – це процес, в якому матеріал, що знаходиться під тиском у формі, розплавляється, заповнює формуючий простір і витримується до повного тверднення.

Витримка починається з моменту створення тиску пресування в зімкнутій формі і закінчується в момент підйому пуансона і розмикання форми (рис.2.54) для видалення отриманого виробу.

Оскільки різні властивості матеріалу досягають своїх максимальних значень за різної тривалості тверднення, тому вибір часу тверднення визначається призначенням пресованих виробів. З іншого боку, збільшення тривалості витримки не завжди призводить до поліпшення властивостей, а іноді дає і протилежний результат. Витримка є найбільш тривалою операцією циклу пресування, і тому зниження витримки під час пресування має велике значення для підвищення продуктивності процесу.

Під час пресування виробів, які необхідно охолоджувати під тиском (вироби з пошарових пластиків), витримка під час охолодження враховується окремо; її тривалість може бути дуже значною через низьку теплопровідність і швидко зростає з ростом товщини пресованих виробів.



Рис.2.54. Загальний вигляд ливарної прес-форми

**Підпресування.** Формоутворення виробів з прес-матеріалів є результатом реакції поліконденсації, яка відбувається у в'язучому і супроводжується виділенням поліконденсаційної води. За температури пресування 160-180 °С така волога знаходиться в газоподібному стані. Одночасно з в'язучого можуть виділятися і залишки непрореагованих мономерів (фенол, формальдегід, резол). Якщо товщина стінки виробу більше 1-2 мм, а маса виробу велика, тому утворені леткі речовини необхідно видаляти, оскільки в іншому випадку вони будуть утворювати у виробі мікропорожнини та погіршувати його властивості. Для видалення летких речовин під час пресування виконують так звані **підпресування**, тобто періодичне короткочасне розмикання-змикання прес-форми. Підпресування можуть бути високими і низькими, ранніми або пізніми залежно від маси виробу, хімічних особливостей процесу тверднення, кількості летких речовин тощо.

Під час видалення готових виробів з прес-форми вони зазвичай мають високу температуру (160-200 °С). Охолодження виробів відбувається поза формою на повітрі.

Для запобігання викривлення великих виробів під впливом залишкових напружень їх охолоджують у спеціальних затискних пристроях або на оправках. Великогабаритні вироби з великою різницею за товщиною іноді піддають після пресування додатковій термообробці або нормалізації в термостатах за температур 120-150 °С протягом 2-4 год. Така термообробка сприяє більш повному і рівномірному завершенню хімічної реакції тверднення, що сприяє підвищенню фізико-механічних властивостей, твердості, а також однорідності матеріалу.

Нормалізація полягає в плавному повільному охолодженні виробів після нетривалої витримки за підвищеної температури і сприяє більш повній релаксації напружень в матеріалі, які зумовлені нерівномірністю нагріву і неоднаковою швидкістю тверднення прес-матеріалу.

Механічна обробка виробів полягає в свердлінні непропресованих отворів, видаленні гострих кромки, зазубрин, ґрата, зачищенні ливникових виступів, шліфуванні і поліруванні поверхонь. Всі перераховані дії здійснюються механічним способом за допомогою галтувальних барабанів, свердлильних та шліфувальних верстатів, різенарізальних пристосувань. Більшість операцій виконується вручну або із застосуванням найпростіших механізмів.

**Основні параметри пресування.** Процес пресування характеризується трьома основними показниками: тиском, температурою і часом витримки. Зміна цих показників позначається не тільки на тривалості технологічного циклу пресування, а також на якості готових виробів.

**Температура пресування.** Як правило, підвищення температури пресування дозволяє знизити тривалість циклу пресування і сприяє підвищенню фізико-механічних і електричних властивостей виробів. Однак підвищення температури вище певної межі веде до передчасного тверднення, деструкції матеріалу (полімеру або інгредієнтів композиції), підвищеного виділення газоподібних продуктів. Тому вибір температури пресування виробів залежить від швидкості тверднення матеріалу, вмісту вологи і летких речовин, текучості, а також від конфігурації виробу, конструктивних особливостей прес-форми та обраної технології пресування.

Матеріали з високою швидкістю тверднення і низькою текучістю пресують за знижених температур. За зниженої температури проводять пресування нетаблетованих порошків, так як перегрів поверхні форми може привести до передчасного тверднення зовнішнього шару матеріалу, а також зміни кольору виробів, особливо світлих тонів.

Застосування попереднього підігріву, підпресування, а також використання таблеток дозволяє підняти температуру пресування, особливо якщо конфігурація пресованих виробів нескладна. Крім того, з ростом температури пресування зменшується час витримки виробів у пресі і знижується питомий тиск пресування. Однак підвищення температури пресування призводить до швидкого падіння текучості прес-матеріалу, що обмежує підвищення температури, особливо під час виготовлення тонкостінних виробів. Пресування за підвищеної температури сприяє поліпшенню зовнішнього вигляду прес-виробів – поверхня стає блискучою і глянцевою. Однак подальше підвищення температури буде приводити до погіршення зовнішнього вигляду – на поверхні будуть виникати здуття, тріщини.

Іншим неприємним наслідком підвищення температури пресування є збільшення усадки. В інтервалі від 120 до 160 °С усадка амінопластів збільшується приблизно на 25 %; аналогічно поведуться і фенопласти. Необхідно також мати на увазі, що процес тверднення, який протікає як екзотермічна реакція, супроводжується виділенням досить значної кількості тепла. Його вплив стає особливо помітним із зростанням габаритів виробу (в першу чергу товщини) і збільшенням вмісту в'язучого. Виділення цього тепла сприяє підвищенню температури в матеріалі, яка за умови достатньої товщини виробу може помітно перевищити температуру у формі. Цей момент також необхідно враховувати під час вибору температури пресування.

**Тиск.** З моменту зіткнення плунжера з поверхнею матеріалу у формі виникає тиск, який змушує в'язко-пластичний матеріал розтікатися, заповнюючи порожнину форми, і досягає максимального значення в момент зупинки пуансона після змикання форми (рис. 2.55).

Зусилля стиску витрачається на тертя матеріалу під час переміщення у формі та подолання внутрішнього тиску газоподібних продуктів тверднення і летких речовин. Зазвичай для характеристики режиму пресування використовують питомий тиск пресування, тобто зусилля, що припадає на одиницю площі пресування. Під площею пресування розуміють площу проекції виробу на площину роз'єму прес-форми.

Великий вплив на величину питомого тиску має текучість прес-матеріалу. Волокнисті і шаруваті прес-матеріали, що відрізняються особливо низькою текучістю, потребують найбільшого питомого тиску під час пресування.

Підвищений питомий тиск необхідний також для пресування матеріалів з високою швидкістю тверднення, так як в цьому випадку в'язкість наростає в процесі формування дуже швидко і виріб може не встигнути сформуватися повністю.

Підвищення температури, застосування попереднього підігріву дозволяє значно знизити питомий тиск пресування (до 40-70 %).

Найважливіше значення під час вибору тиску пресування має форма виробу, його розміри і конструкція.

Зі збільшенням висоти виробу питомий тиск зростає, особливо якщо виріб має тонкі стінки, перегородки. При цьому наявність конусності полегшує пресування: при збільшенні висоти циліндричного виробу з амінопластів в 3 рази тиск необхідно було збільшити в 6 разів, а конічного виробу – тільки в 3 рази. Питомий тиск зростає при збільшенні габаритів виробів і зменшенні товщини стінок.

Великий вплив на величину питомого тиску надає тип прес-форми та її конструкція – величина зазорів, кількість гнізд, а також інтенсивність зношування.

Пресування за недостатнього тиску призводить до появи недопресовок, збільшення грата, погіршення зовнішнього вигляду та інших видів браку.

Як зазначалося вище, принципова відмінність литтєвого пресування від прямого (компресійного) полягає в тому, що стадії розплавлення матеріалу і формування виробів розділені. Відповідно, тут матеріал завантажується не у формуючу порожнину прес-форми, а у завантажувальну камеру, в якій він переводиться у в'язко-текучий стан, а потім через ливникові канали подається в формоутворювальну порожнину литтєвої форми. При цьому виріб формується у зімкнутій формі, а необхідний тиск створюється в

завантажувальній камері і передається через матеріал, тому тиск в порожнині залежить від в'язкості розплаву і практично зникає після його тверднення.

Литтєвим пресування вдається отримувати вироби, що відрізняються складним профілем (дрібномодульні зубчасті колеса), з великою різницею за товщиною у різних перерізах, вироби з тонкою арматурою, складними тонкими вставками, різьбовими знаками. Крім того, виготовлені даним методом вироби відрізняються підвищеною точністю розмірів з малими допусками і з мінімальною кількістю облою, що в ряді випадків може мати вирішальне значення.

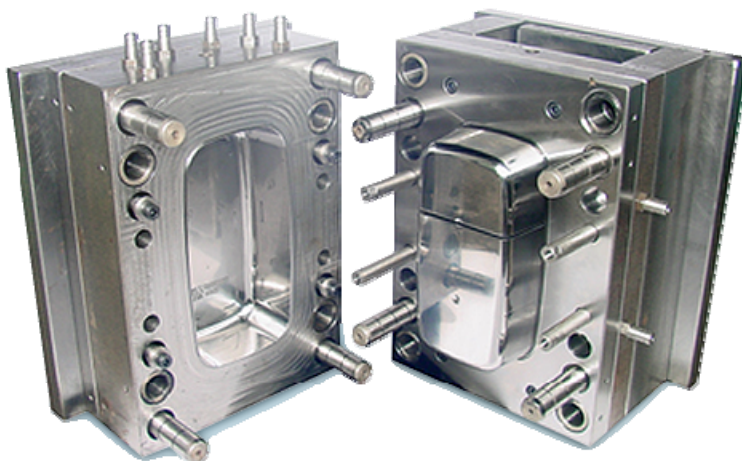


Рис.2.55. Загальний вигляд прес-форми

Під час переміщення через вузькі ливникові канали розплавлений прес-матеріал інтенсивно перемішується і додатково нагрівається за рахунок тертя – приріст температури може при цьому досягати 50-80 °С. Завдяки цьому тверднення матеріалу відбувається глибше і рівномірніше незалежно від товщини стінки. Досягається висока ізотропність властивостей, в першу чергу міцності, а також поліпшується рівномірність забарвлення під час формування кольорових композитів.

Для ливарного пресування найбільш доцільним є використання пресів з двома робочими циліндрами або спеціальних кутових пресів, однак завдяки розробці прес-форм відповідної конструкції широке застосування знаходять для переробки даним методом звичайні гідравлічні преси.

Форми для литтєвого пресування відрізняються рядом конструктивних особливостей. Площа завантажувальної камери повинна бути більше площі формувальної порожнини, щоб запобігти розмикання форми під час заповнення її матеріалом. Розміри і кількість ливникових каналів залежать від властивостей матеріалу, що переробляється, його текучості, виду наповнювача, а їх розташування визначається розміром і формою виробу.

Вузькі канали скорочують час тверднення, так як матеріал в них розігрівається більш інтенсивно, однак при цьому помітно зростає необхідний тиск. На відміну від звичайних прес-форм, ливарні форми повинні мати вентиляційні канали для видалення повітря. Такі канали розташовуються в найвіддаленіших від місць подачі композиції частинах форми і мають вигляд циліндричних проточок або плоских щілин.

Зусилля замикаання при литтєвому пресуванні повинно бути вище зусилля формування, тоді як в іншому випадку форма може розкритися або матеріал може затекти в зазори. Тому під час пресування на ливарних пресах з двома плунжерами верхній (головний циліндр) є замикаючим, а нижній – виконує роль формуючого. При цьому зусилля головного плунжера повинне в 1,5-2 рази перевищувати зусилля пресування, що розвивається допоміжним плунжером.

Відповідно до цього під час пресування на литтєвому пресі завантажувальна камера розташовується зазвичай знизу, а під час литтєвого пресування на звичайному гідравлічному пресі – зверху. У деяких випадках під час формування великих виробів використовують формування двома пуансонами.

Прес-матеріал, призначений для формування методом литтєвого пресування, повинен мати високу текучість і швидко тверднути за температури пресування.

**Основне устаткування і оснащення.** Основні процеси отримання окремих виробів здійснюються за допомогою пресів і технологічної оснастки, а саме – прес-форм. Основні класифікаційні ознаки та різновиди пресів наведені в табл. 2.14.

Таблиця 2.14. Характеристика пресів

Ознака	Різновид
Напрямок притискного зусилля	Вертикальні, горизонтальні, кутові
Кількість робочих циліндрів	Один, два, більше двох
Положення робочих циліндрів (вертикальних пресів)	Верхнє, нижнє, циліндри зворотної дії
Тип привода	Індивідуальний, груповий
Спосіб управління	Ручний, напівавтоматичний, автоматичний
Форма станини	Колонний, рамовий
Спосіб обігріву прес-форм	Електричний, індукційний, паровий
Потужність робочого зусилля, т·с	25, 40, 63, 100, 160, 250, 400, 630, 1000, 2000
Особливості конструкції	Універсальна, спеціальна (поверхова, карусельна, вулканізаційна)

Найбільшого поширення набули гідравлічні преси з верхнім тиском, простим і диференціальним плунжером, вертикальні, рамні і колонні.

Головним параметром пресів є зусилля пресування. Марка преса розшифровується в такий спосіб: Д – прес гідравлічний для неметалевих матеріалів; Б і В – позначення покоління машин; дві перші цифри – серія; дві наступні цифри – умовне позначення основного параметра, тобто зусилля пресування в тонно-силах.

На рис. 2.56 представлені три основні різновиди прес-форм для прямого пресування. У прес-формі відкритого типу під час змикаання прес-форми матриця і пуансон не стикаються. Вони розділені зазором, який заповнений розплавом, завдяки чому на розплав і передається зусилля пресування. Такі прес-форми прості за конструкцією завдяки відсутності з'єднань матриці з пуансоном вони довговічні, забезпечують точне дотримання розмірів виробів за висотою (надлишок розплавленого прес-матеріалу випливає в зазор). Зазначені властивості є причиною широкого поширення прес-форм



цього типу. Недоліків у них два. Перший – під час пресування обов’язково утворюється облой, який необхідно видаляти механічною обробкою і другий – технологія пресування вимагає дотримання умови точного узгодження моменту створення тиску пресування у формі з процесом гелеутворення термореактивного в’язучого. У випадку раннього створення тиску пресування, коли розплав ще рідкотекучий, зазор може виявитися занадто тонким або буде відсутній зовсім і пуансон просто опуститься на матрицю, в результаті чого зусилля пресування не передаватиметься на розплав.

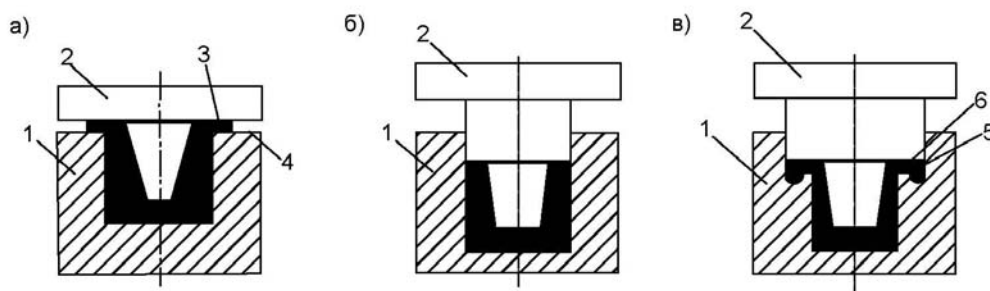


Рис. 2.56. Типи прес-форм для прямого (компресійного) пресування:  
а – відкрита; б – закрита; в – з перетіканням; 1 – матриця; 2 – пуансон; 3 – облой; 4 – зазор;  
5 – відтискний рант; 6 – канал пресування

Закриті поршневі прес-форми (рис. 2.56, б) вимагають точного дозування прес-матеріалу. Крім того, наявність з’єднання пуансон-матриця, без заповнення зазору в’язучим викликає прискорене зношування даної оснастки.

Прес-форми напівзакритого типу з перетіканням (рис. 2.56, в) характеризуються найкращими властивостями типів прес-форм, описаних вище. Надлишок розплаву перетікає в кільцевий рант, який легко відділяється від виробів. Це дозволяє не тільки дотримуватися точності за висотою, але і використовувати багатогніздові форми. Певний недолік напівзакритих прес-форм полягає в деякому збільшенні площі пресування, що в свою чергу вимагає зростання зусилля пресування.

Прес-форми – дуже складний і відповідальний технологічний інструмент. Формуючі деталі витримують комплексний вплив: нагрівання до 180-200 °С, дію хімічних речовин, що виділяються в процесі тверднення; появу механічних напружень від зусилля пресування; зношування поверхні від переміщення прес-матеріалу. У зв’язку з цим для виготовлення деталей формуючого інструмента застосовують леговані сталі, використовують термохімічну обробку (гартування, азотування, відпуск). Робочі поверхні форм ретельно оброблюють (шліфування, полірування), хромують або покривають хімічним нікелем з наступним поліруванням.

**Лиття під тиском.** Литтям під тиском отримують штучні вироби. Цей спосіб є найбільш поширеним під час переробки більшості промислових термопластів. Його значно рідше використовують також для виготовлення деталей з деяких різновидів реактопластів. До основних переваг лиття під тиском відносяться: універсальність, високу продуктивність в режимі автоматизованого процесу; високу точність виробів, можливість виготовлення деталей досить складної геометричної форми, що є неможливим у випадку використання будь-яких інших технологій. Крім того, литтям під тиском отримують армовані, гібридні, порожнисті, багатобарвні вироби та вироби зі спінуючих пластиків.

Метод дозволяє формувати вироби масою від декількох грам до десятків кілограмів. Відомі приклади лиття під тиском деталей механізмів наручних годинників (маса 0,006 г), віконних блоків і навіть фрагментів ванних кімнат зі встановленою арматурою (маса до 150 кг).

Суть технології лиття під тиском полягає в наступному (рис. 2.57). Розплав полімеру підготовлений і накопичений знаходиться у циліндрі литтєвої машини (в даному випадку шнекового типу) до подальшої подачі в зімкнуту форму (позиція а). Далі циліндр змикається з вузлом форми, а пластикатор (в даному випадку необертаючий шнек) осьовим рухом зі швидкістю спрямовує розплав у форму (позиція б). В результаті осьового руху шнека форма заповнюється розплавом полімерного матеріалу, а пластикатор зміщується в крайнє ліве положення (позиція в). Далі розплав у формі твердне з утворенням виробу (позиція г). Циліндр продовжує залишатися в зімкнутому з системою форми положенні, а шнек починає обертатися, готує і подає розплав в передню зону циліндра і при цьому відсувається назад. Після накопичення необхідного об'єму розплаву обертання шнека припиняється і він займає вихідне положення. Після завершення процесу тверднення пластмаси форма розмикається і виріб видаляється з неї (позиція д). Для полегшення видалення виробу циліндр може віддалитися від форми. Далі цикл лиття під тиском повторюється.

**Екструзія.** Під екструзійним виробництвом розуміють спосіб формування полімерних матеріалів безперервним протискуванням розплаву через формуючу головку, геометрична форма вихідного каналу якої визначає профіль виробу або напівфабрикату.

Близько половини вироблених в світі термопластів формується у вироби цим способом. Екструзією отримують плівки, листи, труби, шланги, капіляри, прутки, різні за складністю профілі, наносять полімерну ізоляцію на дроти, виробляють багат шарові різноманітні за конструкцією гібридні вироби. Переробка вторинної полімерної сировини і гранулювання також виконуються із застосуванням екструзії.

Основним обладнанням екструзійного процесу є шнековий прес або екструдер, оснащений формуючою головкою. У екструдері полімерний матеріал розплавляється, пластикується і потім подається у головку. В абсолютній більшості застосувань використовуються різні модифікації одно- і двошнекових екструдерів, які називають також шнековими пресами. В окремих випадках застосовують дискові і поршневі пластикатори.

**Рукавна плівка.** Полімерні плівкові матеріали широко застосовують в різних областях техніки, в сільському господарстві, харчовій промисловості, побуті. Методом екструзії отримують до 80 % всіх плівок. Поширення рукавної технології пов'язано з її універсальністю, високою продуктивністю технологічних ліній, можливістю отримання багат шарових виробів зі змінними властивостями, швидкою окупністю капіталовкладень.

В даний час освоєно виробництво рукавної плівки товщиною від 2-3 мкм до 1000 мкм з периметром рукава до 52 м і числом шарів до 7. Таким способом отримують плівки з термопластичних композитів з дисперсним наповнювачем.

Принцип рукавної технології полягає в наступному. Полімер надходить в екструдер, розплавляється і витискується з формуючої головки у вигляді рукава, роздутого повітрям до необхідних розмірів, і складається потім в двошарове полотно.

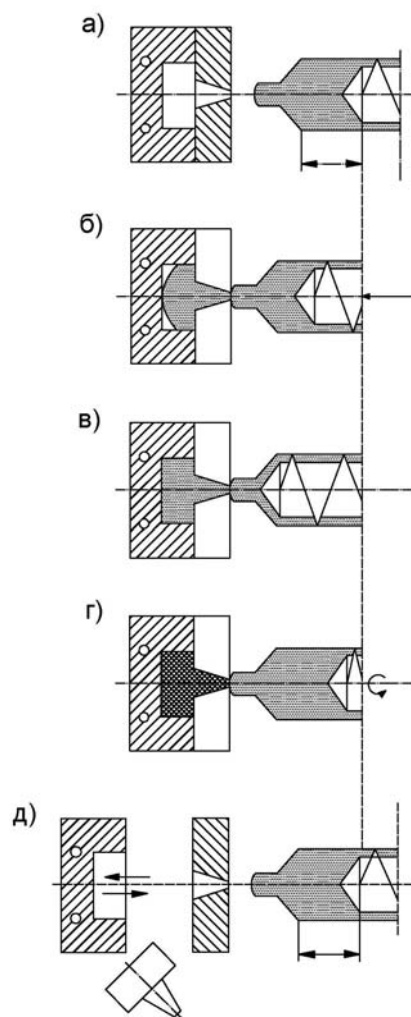


Рис. 2.57. Принципова схема процесу лиття під тиском

Відомі три основні схеми виробництва рукавної плівки. З прийманням рукава вгору, вниз і в горизонтальному напрямку. Найбільш поширена перша схема. Її переваги: рукав висить на валках, внаслідок чого навантаження на його ділянку роздування (поблизу головки) мінімальне; навантаження на рукав від сили його ваги розподілене рівномірно по периметру; забезпечується отримання як товстих, так і гранично тонких плівок; мінімальна виробнича площа. Недоліки – повільне охолодження рукава по його висоті і звідси необхідність додаткових систем охолодження.

Для роботи за другою схемою може бути мимовільний відрив рукава і його витягування. Разом з тим рукав швидко охолоджується, що дозволяє отримувати тонку плівку з більшою прозорістю і зменшити будівельну висоту установки.

Горизонтальний варіант має більше недоліків, ніж переваг. Рукав провисає, охолодження і напруження по його периметру стають нерівномірними. Як наслідок – різна товщина рукава. Тому третю схему застосовують для виробництва плівок з невисокими вимогами, товщиною від 0,2 мм за мінімальних ступенів роздування, а також з спінуючих і термочутливих (ПВХ) полімерів.

**Технологія виробництва.** Гранульований полімерний матеріал з технологічної ємності надходить у бункер, де відбувається його кінцева підготовка (підсушування,

попереднє нагрівання). В екструдері полімер пластикується, гомогенізується і під тиском подається в формуючу головку, звідки витискується у вигляді циліндричного екструдата, переріз якого визначається геометрією кільцевої щілини головки. Всередину екструдата через дорн головки під невеликим тиском 2-4 кПа подається повітря. Під його дією відбувається роздування екструдата в поперечному напрямку з утворенням плівкового рукава. Для стабілізації форми рукава і прискорення його охолодження використовують кільцевий бандаж. Додаткові щоки перетворюють циліндричний рукав в двошарове полотно шириною  $0,5\pi D = 1,6D$ . У ряді випадків для зменшення ширини полотна на ньому формують поздовжні бічні складки (фальци) за допомогою фальцовочних пристроїв трикутної або фасонної форми. Застосування фальцовки дозволяє зменшити ширину полотна в 1,5-2 рази. Рух полотна і, відповідно, відведення рукава від головки здійснюється тягнучим пристроєм з плавним регулюванням частоти обертання валків. Швидкість відведення рукава визначає ступінь поздовжнього витягування плівки, а ступінь роздування – поперечне витягування.

Таким чином, основними стадіями технологічного процесу є пластикація полімеру, формування рукавної заготовки, роздування заготовки та утворення рукава, його охолодження і складання в полотно.

**Виробництво листів.** Лист являє собою плоский прямокутний профіль з великим, порівняно з плівкою, відношенням товщини до ширини (як правило, **листом** називають пластину завтовшки більше 1,5-2 мм і шириною до 2000 мм і більше). Крім того, виробництво листів має багато спільного з виробництвом профільних виробів, внаслідок чого технологічні схеми цих процесів дуже близькі. Однак є і серйозні відмінності, в першу чергу, в конструкції формуючого інструмента та приймальних пристроїв.

Основна кількість листових термопластів (полістирол, сополімер АБС, акрилати тощо) використовується для переробки у вироби методами термоформування. Найбільший інтерес представляють листи товщиною 4-10 мм і шириною не менше 1000 мм.

Для отримання розплаву з високим ступенем гомогенності у виробництві листових матеріалів застосовують головним чином одношнекові екструдери діаметром 90-150 мм і більше, з високим відношенням  $l/d$  (як правило, не менше 25:1). Зазвичай шнек має нарізку постійного кроку з поступово спадною глибиною (без різкого стиснення) і з дозуючою зоною.

Вирішальна умова отримання високоякісного листа і профілю – рівномірність, без пульсації і поштовхів, подача матеріалу екструдером. Крім геометрії шнека і підтримки рівномірного і постійного теплового режиму, велике значення мають властивості сировини і рівномірність її подачі в екструдер. Це особливо стосується переробки матеріалу з додаванням відходів: необхідно не тільки підтримувати постійним їх вміст, але і домагатися рівномірного розподілу у матеріалі.

Для отримання листа з високоякісною поверхнею матеріал рекомендується підсушувати і підігрівати, використовуючи бункерні сушарки зі змішувачем для запобігання агломерації сировини і більш рівномірного живлення екструдера. Для переробки порошкоподібних композицій застосовують екструдери з зоною відсмоктування або вакуумний бункер.

Температура розплаву полімеру залежить від реологічних характеристик матеріалу і товщини сформованого листа. Для виробництва товстих листів доцільно по можливості знижувати температуру матеріалу, щоб скоротити тривалість охолодження листа.

Для виготовлення листів невеликої товщини, коли опір в головці значний, знижують в'язкість шляхом підвищення температури розплаву.

Охолодження шнека застосовують головним чином для переробки низьков'язких полімерів з недостатньою термостабільністю.

Фільтруючі елементи ставлять головним чином для переробки низьков'язких полімерів і під час формування тонкого листа, більш чутливого до сторонніх включень, так як тиск в головці може досягати 50-55 МПа.

Листові головки, особливо плоскощілинні, являють собою складні вироби, що відрізняються великою точністю обробки. Для забезпечення необхідної точності розмірів виробу їх виконують масивними; незважаючи на це, через високий тиск головки часто доводиться додатково посилювати металевими хомутами.

Для підтримки необхідної температури розплаву головки оснащують системою обігріву. Найбільш часто застосовують стрічкові і плоскі нагрівальні елементи, проте іноді головки оснащують системами обігріву з циркуляцією рідкого теплоносія.

Як правило, щоб уникнути температурних градієнтів в розплаві температуру головки підтримують рівномірною і такою, що дорівнює температурі розплаву на виході з екструдера.

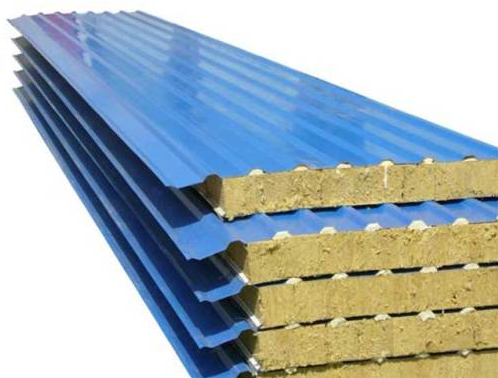
## **2.6. Застосування ПКМ**

Введення дисперсних і дискретних волокнистих наповнювачів в олігомер або розплав в'язучого призводить до підвищення міцності та отримання нових функціональних властивостей ПКМ. Використання наповнювачів збільшує жорсткість і модуль пружності полімеру, знижує температурний коефіцієнт лінійного розширення, збільшує частку лінійних деформацій. Все це підвищує формостійкість виробу, зокрема, під час температурних і механічних впливах. Нарешті, необхідно зазначити економічний аспект: наповнювач зазвичай істотно дешевше полімеру. Його використання призводить до зниження сировинних витрат. У той же час слід враховувати вище зношування устаткування під час переробки наповненої композиції.

Великий спектр властивостей ПКМ обумовлений розміром, формою та хімічним складом наповнювачів, що розширює області використання полімеркомпозитів. Фарби також є композицією в'язучого з дисперсними частинками. Введення в полімер металевих порошоків може надати матеріалу електро- і теплопровідні властивості. До числа дисперсно-наповнених матеріалів можна віднести гуми, полімербетони, асфальти.

Значний інтерес представляють препреги на основі термореактивних і термопластичних в'язучих, що містять порошкоподібні і дискретні волокнисті наповнювачі в кількості 30-40 % мас. Препреги з поліефірної смоли отримують високопродуктивними методами SMC (Sheet Moulding Compound) і BMC (Bulk Moulding Compound) відповідно у вигляді рулонів або дозованого скловолкніту. Аналогічний рулонний матеріал на основі термопластів (ПВХ, ПА, ПП, ПК, ПФС тощо) виготовляється методом GMT (Glass Mat Thermoplastic composites). Препреги і премікси виробляються в масовій кількості (тільки в Європі більше 300 тис. т/рік) і переробляють формуванням, пресуванням, штампуванням або литтям під тиском.

З полімеркомпозитів виготовляють різноманітні деталі для будівництва: теплоізоляційні панелі (рис. 2.58, а), покрівельні листи дахів (рис. 2.58, б), кришки люків (рис. 2.58, в), OSB панелі (рис. 2.58, г).



а



б



в



г

Рис. 2.58. Застосування полімеркомпозитів у будівництві: а – теплоізоляційні панелі, б – покрівельні листи, в – кришки люків, г – OSB панелі

**Ракетно-космічні системи.** Прагнення людини потрапити в космос і вирішити військово-стратегічні завдання, пов'язані з удосконаленням авіаційно-ракетної техніки в 1950-1960 рр., висунули специфічні вимоги до матеріалів. Основною вимогою є підвищення їх питомої міцності, що безпосередньо пов'язано зі зниженням маси літального апарату, збільшенням корисного вантажу, швидкості і економічності системи. Актуальність можна визначити, наприклад, з того, що корисна маса, виведена на навколоземну орбіту становить лише кілька відсотків від ваги ракети-носія, відповідно її

вартість досягає декількох десятків тисяч доларів за кілограм. Найкраще даній вимозі відповідають армовані полімерні композитні матеріали – скло-, вугле- і органіопластики.

Кожен вид ПКМ має певні особливості, які необхідно враховувати під час їх використання. З інженерної точки зору склопластики представляють інтерес через низьку собівартість (0,5-1,5 долара за кілограм), високу питому міцність при розтязі, стисненні і згині, через високу хімічну, тепло- і ударостійкість, задовільні діелектричні характеристики. Недоліком ПКМ на основі скляних волокон є відносно низький питомий модуль пружності, що найчастіше обмежує можливості їх застосування в багатьох конструкціях ракетно-космічної техніки.

На противагу склопластику полімеркомпозитні матеріали на основі вуглецевих волокон мають рекордну питому міцність, яка в 5-10 раз перевищує цей показник для металів. У 1980-х рр. в США і Японії були розроблені суперміцні вуглецеві волокна, в яких руйнуючі напруження досягають 5-7 ГПа, при цьому повзучість практично відсутня. Через малий діаметр вуглецевих волокон і певну анізотропію властивостей препреги на основі даних волокон легко перероблюють у вироби. Вуглепластики мають унікально низький коефіцієнт лінійного теплового розширення, який співрозмірний з температурним коефіцієнтом лінійного розширення кварцу ( $\alpha = 10^{-7}, K^{-1}$ ). Крім того, вони тепло- і електропровідні, що сприяє більш рівномірному розподілу залишкових напружень у матеріалі, що може бути використано в багатьох спеціальних випадках. Вартість волокон складає від 50 до 1500 доларів за кілограм.

Для розвитку ракетно-космічної галузі важливим стало створення органічних арамідних волокон, що мають низьку щільність (1450 кг/м<sup>3</sup>). При цьому їх модуль пружності складає 130-180 ГПа, що в 2 рази більше, ніж у скляних волокон. В останні роки вдалося створити арамідні волокна з міцністю 5-6 ГПа, що аналогічні міцності суперміцних вуглецевих волокон. Таким чином, органіопластики мають рекордні показники питомої міцності. Арамідні волокна мають добрі релаксаційні, діелектричні властивості і низький термічний коефіцієнт термічного розширення. У той же час ПКМ з їх використанням мають низькі характеристики в трансверсальному напрямку, недостатню міцність при стисненні і згині. Крім того, вони чутливі до дії вологи.

Всі три види армуючих волокон активно використовують для створення ракетно-космічних конструкцій. В якості в'язучих застосовують зазвичай модифіковані епоксидні, фенолформальдегідні або поліімідні смоли, які визначають технологічні умови переробки і експлуатаційні властивості композитів.

Під час конструювання виробів з ПКМ необхідно враховувати особливості, які пов'язані з їх високою анізотропією і практичною відсутністю пластичних деформацій. Найкращим чином вдається реалізувати пружно-міцнісні властивості армуючих волокон в конструкціях, що піддаються простим видам напруженого стану (розтязі або стиску). Зазвичай на практиці доводиться використовувати більш складні схеми розподілу деформації напружень. При конструюванні космічних кораблів часто розглядають пакет шарів, орієнтованих послідовно під кутами  $0, \pm 45^\circ$  і  $90^\circ$  відносно до поперечної площини оправки. При цьому шари  $\pm 45^\circ$  повинні бути в таких кількостях, щоб протистояти зсувним і трансверсальним напруженням.

Основними елементами твердопаливних ракетних систем, які виготовляють методом «мокрого» намотування волокон, є корпуси ракетних двигунів, транспортно-пускові

контейнери, соплові блоки, міжступінчасті відсіки і інші елементи конструкцій стратегічних ракетних комплексів наземного (автомобільного, шахтного, залізничного) та морського базування. Розміри виготовлених корпусів і контейнерів дуже великі – діаметр виробів сягає 3 м, довжина – 10 м і більше.

Композити активно використовують також для створення оперативно-тактичних і тактичних ракет та малогабаритної ракетної техніки. Прикладом можуть служити контейнери для зенітних, протитанкових ракетних комплексів (рис. 2.59), гранатометів і реактивних систем залпового вогню.



Рис. 2.59. Полімеркомпозитний корпус переносного зенітно-ракетного корпусу

Поєднання унікальних властивостей ПКМ з правильним проектуванням дозволило створити легкі та високоміцні вироби. Досить ефективними виявилися розроблені недавно сітчасті конструкції циліндричної або конічної форми, які використовують в якості відсіків космічних носіїв. Їх вага виявилася в 2 рази меншою за вагу аналогічної монолітної конструкції.

У складі ракетних систем є багато інших елементів, виконаних з композитів. Це теплозахист реактивних сопел, який виготовлених з вуглець-вуглецевих матеріалів, захисні кожухи, комунікаційні труби, перегородки, вантажні контейнери. Хорошим прикладом є головні обтічники, що оберігають супутник або кабінку з астронавтами.

У конструкціях супутників, пілотованих і непілотованих космічних кораблів, міжнародних космічних станцій також є багато елементів, виконаних з ПКМ. Це захисні кожухи антен, трубчасті ферми, панелі, бруси, несучі конструкції теплозахисту, каркаси сонячних батарей, стулки люків, перегородки та інші несучі та допоміжні елементи. У космічних човниках «Спейс Шатл» і «Буран» понад 15 % ваги становили ПКМ, головним чином вуглепластики, що вважаються «космічним» матеріалом.

За допомогою вуглепластиків вирішують також спеціальні завдання, наприклад, створення елементів конструкцій, які зберігають свої розміри в широкому діапазоні температур. Як приклад можна привести поворотний пристрій космічного корабля «Кондор», в якому тепла деформація труби довжиною 2,5 м не перевищує 200 мкм в діапазоні космічних температур від +200 до -200 °С. Аналогічний пристрій – основа для установки астротелескопа на космічному апараті «Спектр Радіоастрон».

**Авіаційні системи.** Використовують ПКМ в конструкціях військових і цивільних літаків з тих же причин, що і для ракетно-космічної техніки, а саме прагненням знизити вагу повітряного корабля. Істотною відмінністю є те, що термін служби літака незрівнянно більший, ніж ракети. Основні навантаження на конструкцію ракети виникають лише в момент старту протягом не більше 5-15 хв і на таку ж тривалість під

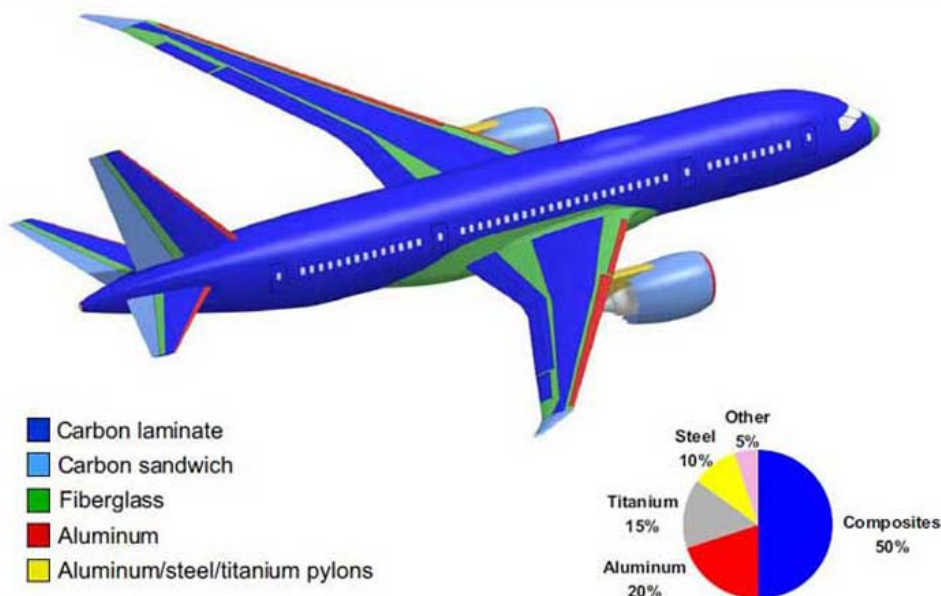


час входу ракети в щільні шари атмосфери у випадку повернення апарату. Літак же повинен прослужити десятки тисяч годин, щоб виправдати комерційний проект. Тому для авіаційних систем важливі експлуатаційні характеристики ПКМ: тріщиностійкість, повзучість, втома, вплив температури і атмосферних чинників. Мабуть, з цим пов'язано те, що конструктори з великою обережністю використовували композити в авіабудуванні. Однак в даний час накопичений досвід дозволяє – застосовувати їх не тільки у допоміжних, але і навантажених елементах літака (рис.2.60).

Склопластики зважаючи на їх високу радіопрозорість використовують для виготовлення обтічників, що оберігають антени від механічних і атмосферних впливів.

Органопластики у вигляді легких тришарових (стільникових) конструкцій широко використовують для виготовлення низько- і середньонавантажених елементів – підлог, перегородок, елементів декору салонів літака. Органопластики досить стійкі до дії динамічних і вібраційних навантажень, а також механічних і ерозійних пошкоджень. Для зниження росту втомних тріщин в обшивці літака доцільно використовувати металополімерні системи, що складаються з почергових шарів органопластика і дюралюмінію. Висока міцність органопластиків при розтязі добре реалізується в динамічно навантажених лопатях несучих гвинтів гелікоптера.

Найбільш універсальне застосування в авіації отримали вуглепластики. Завдяки великій жорсткості, міцності, хімічній стійкості вони використовуються для виготовлення таких високонавантажених деталей, як лопатки вентилятора, киль, горизонтальні опори, елерони керма, закрилки, обшивки кінцівок крила, обтічники тощо. В той же час вуглепластики ефективно застосовують для виготовлення допоміжних елементів – комунікаційних труб, гальмівних щитків, капота двигуна тощо.



## 2.60. Об'єм впровадження полімеркомпозитів в авіабудуванні

Накопичений досвід експлуатації полімерних композитів в відповідальних конструкціях авіаційної техніки показав, що їх застосування замість металевих сплавів забезпечує зниження маси конструкції на 30-50 %, підвищує ресурс експлуатації в 2-5 раз,

знижує трудомісткість на 20-40 %; виникає можливість підвищення функціональності матеріалів і надання їм спеціальних властивостей.

В даний час немає жодного літального апарату, в якому не були б використані композити. Прикладом тому можуть бути пасажирські і транспортні літаки ІЛ-86, ІЛ-96-300, Ту-204, Ту-334, АН-124, АН-224, ІЛ-Н4, винищувачі МІГ-29, ЯК-36, С-37, СУ-29, СУ-31м і гелікоптери Ка-26, Ка-32, Ка-50, Ка-60, МІ-28, МІ-38. Невеликі літаки і гелікоптери, а також спортивні літаки можна впевнено назвати композитними, так як вагова частка цих матеріалів досягає 80 % від ваги планера.

В останні роки значно розширився об'єм застосування композитних матеріалів в конструкціях важких транспортних і пасажирських літаків, в яких частка ПКМ складає 10-25 %. Це підтверджується новітніми прикладами. В Європі фірма Airbus Industry з початку 2007 р. розпочинає виробництво серії (150 шт.) двопалубних пасажирських літаків А-380 на більше 500 місць. У конструкції літака частка композитів становить приблизно 25 % від ваги лайнера. Більше половини ваги літака Boeing 787 Dreamliner складають композити. Фірма Mitsubishi Heavy Industrial виготовляє крила для цього літака з вуглепластика.

Значне зниження ваги літальних апаратів може бути досягнуто шляхом створення композитних балонів для зберігання рідин і газів. В даний час для цього використовуються, в основному, металеві балони. Використання більш тонких металевих балонів для лайнерів, обмотаних ПКМ, дозволяє заощадити до 20 % ваги. Крім авіаційно-космічних систем балони з ПКМ використовують пожежники, альпіністи, для заправки автомашин, що працюють на зрідженому газі.

Роботи зі створення композитних баків лайнерів проводить НАСА за широкою програмою космічних досліджень. Для забезпечення герметичності виробів прагнуть суттєво знизити пористість матеріалу вібраційним впливом під час намотування і пресування виробу перед твердненням. Зниження ваги балонів порівняно з існуючими може скласти 10-25 %.

**Наземний транспорт.** Принципи конструювання авіаційно-космічних апаратів знаходять свій розвиток в залізничному, міському і автомобільному транспорті. У цих сферах також є нагальна необхідність у зниженні маси дорожніх машин з метою збільшення ефективності силових і гальмівних пристроїв. Сучасні тенденції розвитку наземного транспорту передбачають створення нових конструкцій, більш естетичних і зручних для пасажирів. Крім того, досить важливою обставиною є забезпечення безпеки та ударостійкості. При цьому необхідно враховувати питання шумо- і теплоізоляції, негорючості, а також практичні експлуатаційні вимоги і простоти ремонту. Цілком реально, що використання нових ПКМ дозволить знизити вагу транспортних засобів на 30 % і більше (рис. 2.61).

На залізничному транспорті досвід застосування армованих пластиків відносно невеликий. Слід зазначити про досвід використання склопластикових контейнерів для перевезення вантажів, які виготовлені у вигляді тришарових сендвіч-конструкцій. Аналогічні елементи використовують для вагонів-рефрижераторів.



а



б

Рис. 2.61. Елементи кузова (а) та панелі салону автомобіля з вуглепластиків

## Частина 3. КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА МЕТАЛЕВІЙ ТА НЕОРГАНІЧНІЙ ОСНОВІ

### 3.1. Поняття про металеві композитні матеріали

Металокомпозитні матеріали (МКМ) – особливий клас матеріалів, що характеризуються підвищеними експлуатаційними властивостями: жаростійкістю, жорсткістю, питомою міцністю. Фізико-хімічна взаємодія матриці підсилюючих компонентів МКМ відбувається у вигляді дифузії і хімічних реакцій.

Ключовою проблемою при проектуванні конструкції є квадратно-кубова залежність: зі збільшенням радіуса  $R$  і довжини  $L$  циліндра, наприклад, його маса наростає пропорційно  $R^2L$ , а навантаження, яке він може витримати, збільшується пропорційно  $R^2$ . Коли циліндр працює як балка, що лежить кінцями на двох опорах, тому він втрачає форму при збільшенні довжини  $L$ . Тому потрібні матеріали з великою **питомою жорсткістю**, яка рівна відношенню модуля Юнга до густини.

Пластмаси мають у 50-100 разів менший модуль Юнга в порівнянні з металами. Тому композитні матеріали на основі пластиків за жорсткістю значно поступаються композитним матеріалам на основі металевої матриці, мало придатні для виготовлення великогабаритних конструкцій. Важливою перевагою металокомпозитів є їх здатність працювати за температури понад 1273 К. Смоли втрачають міцність за 473-573 К. Їх опір окисленню, корозії, ерозії різко падає за цих температур. Вони мають малу теплопровідність, тому тріскаються при частому нагріванні та охолодженні. Вони в 100-1000 разів менш тверді, ніж метали, тому легко зношуються. В зв'язку з цим МКМ на базі металевої матриці інтенсивно досліджуються.

Основні групи МКМ:

- 1) дисперсно-зміцнені матеріали (в тому числі і псевдосплави);
- 2) евтектичні МКМ (сплави з направленою кристалізацією евтектичних структур);
- 3) волокнисті матеріали, армовані дискретними складовими.

В металевій матриці даних композитів рівномірно розподілені частинки зміцнюючої фази розміром 1-100 мкм, що займають 1-15 % матеріалу. Тому матриця сприймає основну частину зовнішніх навантажень, а функція частинок зводиться до створення ефективного опору переміщенню дислокацій в об'ємі кристалічного зерна матриці. Тому металокомпозити характеризуються температурною стабільністю структури, що забезпечує високу міцність до температури 0,7-0,8  $T_{пл}$ . Дані матеріали переважно отримують методом спікання порошків, що містять дрібнодисперсні частинки оксидів, нітридів, інших тугоплавких сполук, а також інтерметалідів, що при високих температурах не розчиняються в матриці. Технологія виготовлення виробів з металокомпозитів відноситься до галузі порошкової металургії і включає:

- формування порошкових сумішей;
- пресування сумішей у формах;
- спікання;
- деформування і термічну обробку.

Процес механічного змішування порошків переважно поєднують з подрібненням частинок. Інколи порошки піддають контрольованому окисленню для зміцнення частинок оксидними покриттями, осаджують метал на частинки зміцнюючої фази за допомогою хімічних реагентів. Формування здійснюють пресуванням за кімнатної температури. Для

підвищення ступеня ущільнення суміші застосовують формувальний інструмент, в якого площа пуансона більша площі вихідного отвору матриці. Інколи порошкові суміші формують в еластичних оболонках, використовуючи тиск газу або рідини. Спінання формовок без прикладання зовнішнього тиску проводять за температур  $0,7-0,95 T_{пл}$  в захисній атмосфері або вакуумі. Температура і тривалість спікання регламентуються процесами утворення конгломератів із зміцнюючої фази. Головною метою спікання є дегазація формовок і утворення оксидних плівок. Суміщенням пресування і спікання за  $T = 0,7-0,8 T_{пл}$  отримують практично безпористі заготовки. Деформування здійснюють для ущільнення і формування дислокаційної структури матриці, що забезпечує жароміцність металокомпозитів. Деформацію видовжених заготовок проводять методами екструзії – протиснення розм'яклого матеріалу через отвір, волочіння – протягування матеріалу через отвір фільтри з діаметром (площею) меншим вихідного перерізу заготовки.

Конструкційна ефективність матеріалу дуже важлива для великогабаритних конструкцій, таких як авіалайнери, пілотовані космічні станції, обладнання для виробництва паперу чи текстилю, обладнання турбінних заводів тощо.

## **3.2. Металеві композитні матеріали**

### **3.2.1. Дисперсно-зміцнені композити на металевій основі**

Номенклатура дисперсно-зміцнених металокомпозитів включає групи матеріалів, що відрізняються матрицями.

**Металокомпозити на Al матриці.** Їх найчастіше армують оксидами, зокрема металокомпозити марки САП (спечений порошок Al) сформовані із частинок алюмінію, що покриті оксидною плівкою. В процесі термічної обробки суміші порошку Al і сажі відбувається утворення карбиду  $AlC_3$ . За температур  $300-400\text{ }^\circ\text{C}$  такі МКМ переважають за міцністю всі алюмінієві сплави і мають високі параметри міцності і повзучості.

**Металокомпозити на основі Be** поділяють на “природно” зміцнені (Be, BeO) та штучно зміцнені карбідами (сплави типу Be-Be<sub>2</sub>C). Вони мають підвищену міцність і стійкість до повзучості за високих температур. Домішками в дисперсно-зміцнених сталях є оксиди:  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ . Зміцнення оксидами обумовлено тим, що  $O_2$  значно менше розчиняється в матриці, ніж C або N.

**В металокомпозитах на основі Co** в якості дисперсної домішки використовують оксид торію і BeO. Застосовуються дані матеріали в ракетній, ядерній, авіаційній техніці.

**Металокомпозити на основі Cu**, зміцнені карбідами, оксидами, нітридами, поєднують високу електропровідність та міцність. З даних матеріалів виготовляють електроди, електроконтакти.

**Металокомпозити на основі Ni** наповнюють оксидом торію (ВДУ-1) і оксидом гафнію (ВДУ-2). Дані матеріали призначені для роботи за температур понад  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Для ВДУ-1  $\sigma_s = 540-570\text{ МПа}$ .

**Псевдосплави** – дисперсно-зміцнені металокомпозити, який складається з металевих і металоподібних фаз, що не утворюють хімічних сполук. Технологія їх отримання відноситься до методів порошкової металургії і включає просочення і рідкофазне спікання. Просочення полягає в заповненні порожнин формовки або спеченої заготовки розплавом легкоплавкого компонента. Макроструктура псевдосплавів – взаємопроникні неперервні каркаси з туго- і легкоплавкої фаз. Їх застосовують в триботехніці. Наприклад, сплав W-Cu характеризується  $\sigma_s = 510\text{ МПа}$ ,  $HB = 1400\text{ МПа}$ .

### 3.2.2. Евтектичні металокомпозити

Це сплави евтектичного або наближеного до нього складу, в яких армуючою фазою є орієнтовані волокнисті або пластинчасті кристали (рис. 3.1), що утворюються в процесі направленої кристалізації. Структура формується природно, а не в результаті штучного введення армуючих елементів в матрицю. Щоб утворилася така структура, необхідне виконання двох умов:

- наявність евтектичної точки на діаграмі стану сплаву;
- направлене відведення тепла від розплаву.



Рис. 3.1. Стержневі або пластинчасті структури, що виникають при направленій кристалізації евтектик

Евтектична рівновага є нонваріантною: за даного тиску температура і склад системи визначається однозначно. За такої рівноваги система з  $n$  компонентів містить  $n+1$  кількість фаз. Подвійній евтектиці відповідає реакція  $P = \alpha + \beta$ , тобто з рідини під час кристалізації виділяється два твердих розчини  $\alpha$  і  $\beta$ . Евтектики мають низьку точку плавлення. Їх складові перебувають у рівновазі, тому вони існують окремо при нагріванні до точки плавлення. Сили зв'язку на межі між фазами великі, тому в евтектик мала енергія межі.

В металокомпозитів відсутня хімічна несумісність між матрицею і зміцнюючою фазою внаслідок рівності хімічних потенціалів, рівноважності процесів кристалізації таких систем. При цьому спочатку вибирають матрицю, яка відповідає умовам експлуатації матеріалу за температурою плавлення, щільністю і стійкістю в середовищах, а потім аналізують евтектики, компоненти яких можуть забезпечити вимоги до армуючої фази.

Затвердіння евтектики відбувається на межі розділу рідина – кристал. Дана межа має поверхневу енергію, тому прагне бути найменшою за площею. При конденсації атомів на межі виділяється тепло. Тому біля неї є градієнти концентрації і температури. Якщо в рідині є області з нижчою температурою, то там кристали ростимуть швидше, межа

викривиться. Якщо в рідині є домішки атомів, що активізують ріст кристалів свинцю, тоді кристали почнуть активно рости, виникнуть деревовидні структури.

Технологія евтектичних металокомпозитів включає операції, суть яких полягає у створенні площинного фронту кристалізації, тобто площинної поверхні розділу між розплавом компонентів та тілом, що кристалізується. Для формування застосовують методи **Бріджмена** та **зонної плавки**.

**Метод Бріджмена** полягає у витягуванні розплаву з зони нагріву з постійною швидкістю. Форма фронту залежить від швидкості і умов теплообміну.

**Зонна плавка** полягає в розплавленні ділянки заготовки, наприклад, за допомогою індукційного, або електропроменевого нагрівання і переміщення розплавленої зони по довжині прутка з одночасним обертанням для вирівнювання складу розплаву.

Перевагою є технологічність – вироби формуються за одну операцію.

Недоліки: малий вміст армуючої фази і низька швидкість її росту; підвищені вимоги до чистоти вихідних матеріалів та точності дотримання режимів кристалізації.

Міцність металокомпозитів тим більша, чим міцніші волокна. Їх міцність зростає зі зменшенням діаметра. Тому евтектичні металокомпозити потрібно кристалізувати так, щоб структурні складові (волокна, пластини) були якомога тонші. Збільшення діаметра волокон евтектичного металокомпозиту NiAl-Cr після відпалу при 1673 К показано на рис. 3.2.

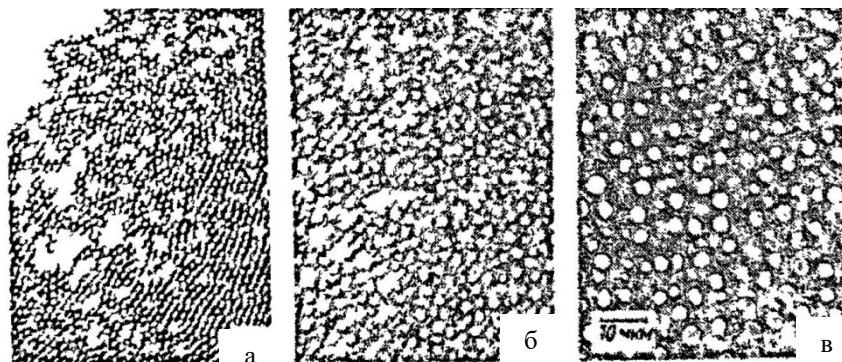


Рис. 3.2. Збільшення діаметра волокон евтектичного КМ NiAl-Cr після відпалу при 1673 К протягом 5 хв (а), 75 хв (б) та 160 хв (в)

Евтектика, що затверділа з середньою швидкістю кристалізації, має питому площу поверхонь розділу між пластинками близько  $10^4 \text{ см}^2$  на  $1 \text{ см}^3$  об'єму, тобто  $10^4 \text{ см}^{-1}$ . Це велика площа, яка визначає багато властивостей КМ.

Найбільше значення поверхневої енергії реалізується на зовнішніх поверхнях твердого тіла. На межі, що розділяє два зерна металу одного сорту, поверхнева енергія приблизно втричі менша. Якщо на межу дифундують домішки, тоді це енергетично вигідно. Внаслідок цього поверхнева енергія зменшується. Для того, щоб сублимувати (випарувати) шар атомів із твердої поверхні, необхідно утворити дві нові поверхні. Тому між поверхневою енергією  $\gamma$  і теплотою сублимації існує пропорційна залежність. Щоб розплавити шар атомів, треба відірвати їх від поверхні і перемістити в рідину. Тому між теплотою плавлення і енергією  $\gamma$  межі кристал-рідина також існує пропорційна залежність. Із цієї ж причини  $\gamma$  тим більша, чим більша точка плавлення.

Щоб розплавити кристал, необхідно так ослабити зв'язки між атомами, аби рідина могла текти. Чим вища точка плавлення, тим сильніші міжатомні зв'язки і тим важче утворити нову поверхню.

Евтектичні металокомпозити за постійної температури термодинамічно стабільні. За високої температури вони набагато стабільніші, аніж штучні металокомпозити. Якщо питома поверхня становить  $1 \text{ см}^2/\text{см}^3$ , то поверхнева енергія металокомпозитів мінімальна і не змінюється протягом тривалого часу. Проте бажання отримати металокомпозити із більшою міцністю реалізується при дуже тонких волокнах і пластинках, коли питома поверхня досягає  $10^6 \text{ см}^2/\text{см}^3$ . Такі металокомпозити нестабільні за високої температури, оскільки в них зосереджена велика поверхнева енергія. Нестабільність структури металокомпозитів полягає у рості діаметра волокон, наприклад (рис. 3.2), або сфероїдизації волокон чи пластин (рис. 3.3).

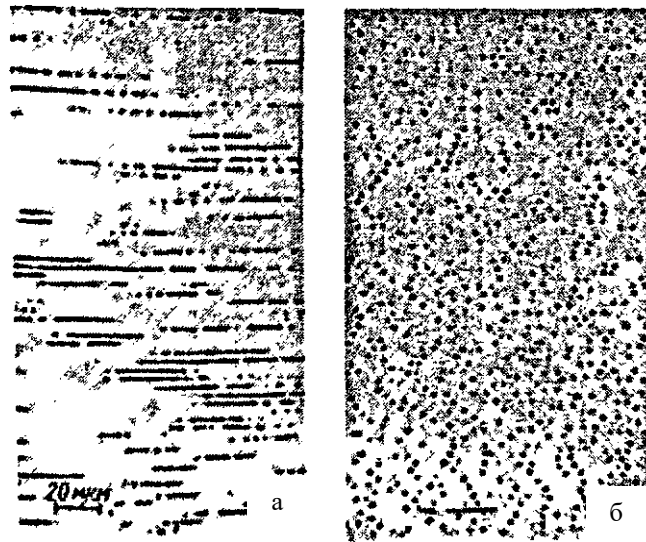


Рис. 3.3. Кінетика перетворень стержнів  $\text{Cu}_2\text{O}$  (а) КМ  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  у сферичні частинки (б) при відпалі КМ

Більш стійкими є металокомпозити, у яких волокна мають грані. Щоб почалась сфероїдизація волокон, необхідно, аби на них виникали потоншення ("шийки"), при цьому різко зростатиме енергія граней.

За номенклатурою евтектичні металокомпозити ділять на:

- матеріали конструкційного призначення – на основі легких сплавів, жароміцні та на основі тугоплавких металів;
- матеріали з особливими фізичними властивостями – напівпровідникові, феромагнітні тощо.

До першої групи відносять сплави на основі  $\text{Al}$ , які характеризуються підвищеною міцністю, низьким електроопором, а також на основі  $\text{Ni}$  і  $\text{Co}$ , які характеризуються високою жароміцністю.

Другу групу складають сплави, що мають структуру напівпровідникової матриці з антимоніду індію, армованого волокнами сурми  $\text{NiSb}$ ,  $\text{FeSb}$ ,  $\text{CuSb}$ . Електропровідність таких сплавів вздовж волокон сурми на порядок вища, ніж по нормалі до них.



### 3.2.3. Волокнисті металокомпозити

МКМ, армовані волокнами, ефективно використовуються завдяки високим механічним характеристикам волокон. Можливі наступні технології формування волокнистих металокомпозитів:

- формування;
- пресування;
- прокатування;
- одночасне витягування;
- екструзія;
- напилення;
- осадження;
- просочення.

Методом **гарячого пресування** з нагріванням на повітрі або контрольованій атмосфері виготовляють стрічки, профільні вироби тощо.

Метод **одночасного витягування** полягає в тому, що в заготовці з матричного металу висвердлюють отвори, куди вставляють армуючі стержні або дріт. Методом **екструзії** виготовляють у вигляді прутків або труб. Високошвидкісне зварювання листових металокомпозитів здійснюють за допомогою машин для дифузійного зварювання з валками з тугоплавкого металу із заготовок, що складаються з шарів фольги і волокон. Номенклатура волокнистих металокомпозитів охоплює матеріали на основі матриць з Al, Mg, тощо.

**Металокомпозити з Al і високомодульних волокон** характеризуються високою питомою міцністю і жорсткістю. Застосовуються в авіаційній і космічній техніці.

**Металокомпозити на основі Mg** характеризується високою термічною стабільністю структури і жорсткістю. Їх армують волокнами бору, вуглецевими волокнами, оксидом алюмінію. Дуже ефективні у високонавантажених вузлах.

**Металокомпозити на основі Ti** характеризується високою міцністю на розтяг і ударостійкістю, з них виготовляють лопатки вентиляторів газотурбінних двигунів.

**Металокомпозити на основі Cu** характеризується кращим поєднанням міцності та електропровідності, ніж мідні сплави.

**Металокомпозити на основі Ni** характеризується високою жароміцністю.

## 3.3. Керамічні композитні матеріали

### 3.3.1. Властивості і застосування ККМ

Типовими представниками неорганічних полімерних в'язучих є силікати, кераміка, нітриди, бориди та карбіди. Їх активне поширення як в'язучих пояснюється не лише доступністю сировини, але й притаманними специфічними властивостями, що обумовлені високою міцністю атомних зв'язків, які утворюють полімерний ланцюг. Неорганічні полімерні в'язучі дозволяють використовувати в якості наповнювачів високоміцні волокна, сітки, завдяки чому отримують КМ з заданими властивостями.

Найпоширеніші в машинобудуванні **керамічні композитні матеріали (ККМ)**, створені на основі оксидів металів і безкисневих сполук: карбідів, боридів, силіцидів, нітридів. Матриця ККМ являє собою неорганічний матеріал отриманий спіканням неметалевої мінеральної сировини.

За видом сировини розрізняють **оксидну** (технічну) кераміку, отриману на основі оксидів металів, і **безоксидну**, отриману з безкиневих сполук типу карбідів. За структурними ознаками ККМ поділять на наступні групи:

- дисперсні;
- армовані неорієнтованими волокнами;
- армовані ниткоподібними кристалами;
- армовані орієнтованими волокнами;
- пошарові.

Дисперсні ККМ складаються з матриці і наповнювачів, що рівномірно розподілені по об'єму матеріалу. В армованих ККМ волокнистоподібний наповнювач розташований довільно або орієнтовано.

Високоміцні матеріали армують Ti, Be, W, Mo, B, SiC, вуглецевим волокном та скловолокном. З метою виготовлення теплозахисних та жароміцних ККМ застосовують керамічні волокна. Сировиною для них є  $Al_2O_3$ , TiC,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$  тощо. Також активно використовують наповнювачі у вигляді ниткоподібних кристалів на основі  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  та інших сполук направленою кристалізацією.

**Пошарові** ККМ містять компоненти, що розташовані у вигляді шарів різного складу. Наповнювачем в таких матеріалах переважно є металева фольга. Пошарові КМ залежно від технологій отримують спіканням або пресуванням.

Вихідні компоненти для ККМ поділяють на:

- компоненти, які вступають в хімічну взаємодію в широкому діапазоні температур;
- компоненти, які взаємодіють при підвищених температурах;
- компоненти, які хімічно не взаємодіють.

Для ККМ однією з найважливіших характеристик є оцінка умов термодинамічної рівноваги, тобто температури, тиску, складу газового середовища та інших умов. Температури спікання компонентів повинні бути близькими для отримання монолітних матеріалів. Наприклад, вибір температур спікання зручно здійснювати за критерієм Таммана.

Рухливість елементів одного хімічного типу речовин стає відчутною за температур, що складають 0,7-0,8  $T_{пл}$  для силікатів, 0,8-0,9  $T_{пл}$  для оксидів, 0,4-0,5  $T_{пл}$  для металів.

З метою наближення температур спікання вводять добавки. Наприклад, для матеріалів, що містять  $Al_2O_3$ , добавки Ti або  $TiO_2$  знижують температуру спікання. Важливим критерієм сумісності ККМ є їх змочування. Для покращення змочування волокна наповнювача піддають травленню, оксидуванню, **віскеризації** (вирощування на волокнах ниткоподібних кристалів, перпендикулярних до поверхні волокон). При виборі компонентів ККМ важливо враховувати теплофізичні властивості.

Дисперсні ККМ є ізотропні, а механізм їх руйнування подібний механізму руйнування кераміки. Армовані ККМ мають вищі характеристики міцності та інший механізм руйнування, що складається з трьох стадій:

- руйнування матриці;
- руйнування волокон;
- відділення волокон.

Типовим представником дисперсних ККМ є **кермети**. Вони являють собою гетерогенні композиції однієї або кількох керамічних фаз з металом. Розрізняють інфра- та

ультракермети. Інфракермети – матеріали, де керамічна фаза покращує властивості металу, а в ультракерметах – навпаки. Основні вимоги до компонентів керметів:

- хімічна стабільність;
- термічна сумісність;
- можливість утворення адгезійних зв'язків на межі розділу фаз.

Також компоненти керметів не повинні вступати в хімічну взаємодію і розчинятися один в одному, бо утвориться однофазний або керамічний матеріал, що складається із суміші сполук. В якості сировини для виробництва керметів використовують оксиди, карбіди, нітриди металів. Кермети класифікують:

- за складом: оксидні, нітридні, боридні тощо.
- за призначенням: зносостійкі, жароміцні тощо.

Серед карбідних керметів найширше використовують ККМ на основі WC, CoC.

### 3.3.2. Технології отримання керамічних композитних матеріалів

ККМ отримують переважно методами порошкової металургії. Найважливіший критерій – досягнення необхідного розподілу компонентів на етапі формування та спікання. Тому для дисперсних ККМ застосовують пристрої для перемішування та віброущільнення композицій. Для формування ККМ з неперервним металевим каркасом застосовують методи осадження тонких плівок металу на поверхню керамічних частинок за допомогою електролізу. До фізичних методів регулювання вмісту ККМ відносять просочення спеченого керамічного каркасу металом і його осадження з газової фази.

Отже, вироби з сумішею компонентів ККМ отримують формуванням заготовок з наступним їх спіканням. Для формування простих за розміром заготовок використовують традиційні методи.

Видовжені вироби отримують екструзією. Суміші компонентів ККМ, що містять пластифікатор, називають **шлікером**. Великі вироби формують литтям водних шлікерів в гіпсові форми. Заготовки складної конфігурації з підвищеною точністю отримують з шлікерів на термопластичній основі.

### 3.3.3. Вуглець-вуглецеві керамічні композитні матеріали

Основним недоліком вуглеграфітових матеріалів є низька міцність і термоміцність. З метою підвищення цих характеристик було створено новий клас матеріалів – вуглець-вуглецеві композитні матеріали (ВВКМ).

Як відомо, за дуже високих температур найкраще можуть реалізовувати ефективну ентальпію вуглецеві матеріали, тому що вони при цьому не плавляться, оскільки їх потрійна точка знаходиться приблизно за температури 4500 К і тиску 10 МПа.

Для створення всіх теплозахисних покриттів вибирають в'язуче з великим вмістом вуглецю, щоб під час обробки утворився твердий коксовий залишок. Однак цей залишок внаслідок видалення продуктів гідролізу і коксування має велику пористість, що зумовлює підвищене ерозійне винесення в газових потоках за великих швидкостей і температур.

Ерозійностійкий матеріал вважають працездатним, якщо його пористість, виражена через газопроникність, менша за  $10^{-17} \text{ м}^2$ .

Для стабілізації газопроникності під час роботи виробу потрібно, щоб у матриці за високих температур не відбувався процес коксування, тобто щоб цей процес пройшов раніше – під час одержання ерозійностійкого матеріалу.

Таким матеріалом є ВВКМ, матрицею якого є щільний кокс або графіт, а наповнювачем вуглецеві волокна, що й у вуглепластику. В даному матеріалі матриця і наповнювач мають один і той самий хімічний склад, але перебувають у різних формах (фазах). Цінним є й те, що обидва компоненти мають однакові чи близькі коефіцієнти термічного розширення та інші фізико-хімічні і теплофізичні властивості:

- теплота сублімації  $Q_s = 60$  МДж/кг;
- теплопровідність  $\lambda, = 0,75-0,85$  Вт/(м·К);
- коефіцієнт лінійного термічного розширення  $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$ , К<sup>-1</sup>;
- випромінювальна здатність  $\epsilon = 0,8-0,9$ ;
- модуль пружності  $E = (1,6-2,2) \cdot 10^{10}$  Па.

Під час створення ВВКМ особливу увагу необхідно приділяти:

- сумісності матриці і наповнювача;
- щільності каркасу і його структури;
- вибору технологічних прийомів їх виготовлення.

**Вибір армувального наповнювача.** Армувальний наповнювач – один з основних силових компонентів композитних матеріалів. У 70-х роках з'явилися вуглецеві волокна з пекової сировини. Однак дані волокна мають низьку міцність і модуль пружності. Це спонукало до розробки вуглецевих волокон з мезофазних пеків. Нині основною сировиною для вуглецевих волокон є пек і поліакрилонітрильні (ПАН) матеріали. Застосування віскози є обмеженим.

Як армувальний компонент ВВКМ вуглецеві волокна мають різновиди: повсть (мати, фетр); орієнтовані стрічки і тканини (основа – вуглецеве волокно, поперечні волокна – будь-яке неміцне волокно); двовимірні тканини з вуглецевих волокон або з віскозних і ПАН-волокон (карбонізованих і графітизованих) полотняного чи атласного плетива; об'ємні тканини (плетені, в'язані); конструкції або блоки.

Плетені і в'язані тканини дуже перспективні для створення ВВКМ. Однак для великогабаритних деталей найбільш технологічними варто вважати орієнтовані стрічки. Можливе також застосування пряжі – препрега.

Вуглецеві волокна – це вихідні структурні компоненти для створення армувальних наповнювачів. Одним з найпростіших видів вуглецевих волокон є вуглецева нитка марки ВН-2. За міцністю вуглецеві волокна можна розділити на такі види: низькоміцні ( $\sigma_B < 500$  МПа), середньої міцності ( $\sigma_B = 0,5-1,5$  ГПа) і високоміцні ( $\sigma_B > 1,5$  ГПа). Модуль пружності вуглецевих волокон – від 30 ГПа до 700 ГПа і зростає пропорційно щільності вуглецевого волокна.

За способами одержання вуглецеві волокна поділяють на карбонізовані (термообробка 1173-2273 К, вміст вуглецю 80-90 %) і графітизовані (термообробка до 3273 К, вміст вуглецю понад 99 %).

Наступними за структурною складністю вуглецевими волокнистими армувальними наповнювачами є трикотажні і ткані структури. Розробка таких структур зумовлена тим, що їх використання підвищує ерозійну стійкість ВВКМ. Основні марки вуглецевих тканин і трикотажних структур наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Основні марки вуглецевих тканин і трикотажних структур

Марка	Температура обробки, К	Товщина, мм	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_p$ , ГПа	E, ГПа
Тканина					
ВВТ-2	1123	0,6	1,35	1,5-18	45
ТМР-4	1423	0,65	1,45	–	–
Урал-Т-24	2673	0,45	1,45	1,2	60
Урал-Т-15	1773	0,5	1,45	1,2	50
Урал-Т-22	2473	0,5	1,45	12,0	60
Трикотажна стрічка ВТС	1123	4,0 <sup>+</sup> .0,5	–	–	–
З покриттям з піровуглецю	1423	4,0 <sup>+</sup> .0,5	–	–	–
Урал-Тр-22	2473	2,2	1,45	1,2	60

Значення фізико-механічних характеристик армувального наповнювача у ВВКМ в основному залежить від властивостей матриці. Тому вибору останньої необхідно приділяти особливу увагу. Важливість цього питання зумовлена ще й тим, що матеріали типу “вуглець-вуглець” – це композитні матеріали з гібридною матрицею, яка зазнає ряду фізико-механічних перетворень у процесі виготовлення деталей з ВВКМ.

**Вибір матриці ВВКМ.** Для виготовлення ВВКМ з підвищеними фізико-механічними характеристиками необхідне застосування матричної сировини з високим виходом коксу і низькою усадкою під час карбонізації і високотемпературної обробки.

Для створення каркасів ерозійностійких високонавантажених деталей (вкладиші критичних перерізів соплових блоків, розсувні труби висотних ступенів ракетних двигунів твердого палива) використовують високоміцні високомодульні вуглецеві волокна. Є два типи сировини: терморезистивні смоли та імпрегнанти – пеки. Перші карбонізуються у твердій фазі і дають склоподібний залишок, який не графітується аж до 3273 К. Другі карбонізуються у рідкій фазі з утворенням “м’якого” вуглецю, що добре графітується.

Нині для виготовлення виробів з ВВКМ найчастіше застосовують фенолоформальдегідні смоли (ФФС) – вихід коксу 57-60 %. Однак під час карбонізації ФФС мають високу (до 20 %) лінійну усадку.

Поліімідні смоли близькі до ФФС. У чистому вигляді й у сумішах з фурфуроловим ефіром вони дають низьку усадку і вихід коксу до 70 %. Однак поліімідні смоли не можна розглядати як в’язуче для серійного випуску ВВКМ, тому що вони мають обмежений випуск.

Варто було б очікувати позитивного ефекту від застосування термостійких силіційорганічних смол. Проте компоненти цих в’язучих нестійкі під час нагрівання до температури понад 1873 К і тому не можуть бути рекомендовані для виготовлення деталей з ВВКМ.

Можлива модифікація матриці: до смоли додається пек або комбіновані смоли. Модифікують матриці і різними порошкоподібними добавками. Наприклад, добавка графітового порошку (до 50 %) у ФФС знижує лінійну усадку з 20 % до 5 %.

Вибираючи пеки-в’язуче, керуються такими вимогами:

- висока змочуваність і адгезія пеку до вуглецевих волокон;

- високий вміст вуглецю;
- оптимальна здатність до розм'якшення для поліпшення змішування;
- низький вміст попелу і сірки.
- здатність легко графітуватися.

Вибравши наповнювач і матрицю ВВКМ, потрібно оптимізувати структурні параметри композиту. Одним з основних структурних параметрів ВВКМ є його щільність.

Відомо, що швидкість ерозії ВВКМ, з одного боку, обернено пропорційна щільності ВВКМ і прямо пропорційна коефіцієнту тепловіддачі. З іншого боку, коефіцієнт тепловіддачі збільшується зі зростанням щільності матеріалу. Отже, існує певне значення щільності, за якої максимально реалізується ерозійна стійкість ВВКМ, тобто маємо оптимізаційну задачу, основним критерієм розв'язання якої є щільність ВВКМ.

Практика показує, що для забезпечення максимальної ерозійної стійкості деталей з ВВКМ, останні повинні мати щільність  $(1,6-1,8) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

Щільність ВВКМ є інтегральною характеристикою макроструктури матеріалу. Тому для виготовлення виробів з оптимальними властивостями потрібно визначити радіальну структуру матриці, тобто правильно вибрати схему конструювання композиту.

Добираючи схему конструювання ВВКМ, слід оцінити вплив взаємодії на межі волокно-матриця на фізико-механічні характеристики ВВКМ. Доведено, що низька адгезія волокна до матриці в першому циклі ущільнення призводить до відшаровування волокна. В наступних циклах тріщини, що утворилися, заповнюються піровуглецем і міцність композиту зростає за рахунок високої механічної адгезії. Хімічна ж взаємодія небажана, тому що під час охолодження на межі поділу фаз виникають значні внутрішні напруження.

Такий підхід до формування структури матриці ВВКМ дає змогу правильно формувати композит загалом. Тому, якщо потрібен матеріал з підвищеними показниками міцності на згин, то доцільною є схема виготовлення, наведена на рис. 3.4. Якщо необхідно забезпечити максимальну міцність ВВКМ на зсув, то потрібно проводити технологічний процес виготовлення композиту за схемою, наведеною на рис. 3.5.

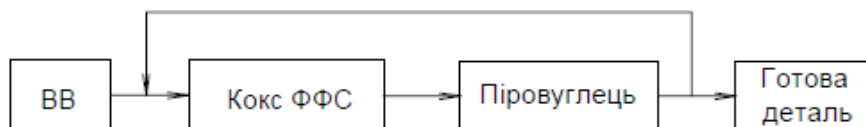


Рис.3.4. Схема виготовлення ВВКМ з підвищеними міцнісними показниками на згин

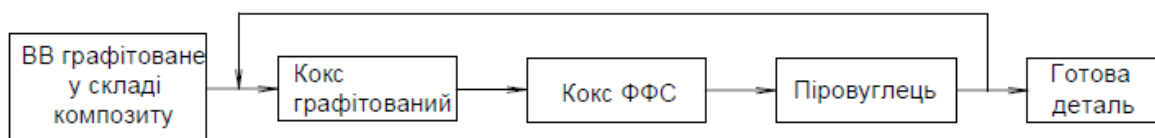


Рис. 3.5. Схема виготовлення ВВКМ з підвищеною міцністю на зсув

### 3.4. Способи виготовлення металокомпозитів

На рис. 3.6. наведено схему просочування волокон розплавом. Найшвидшим є метод із використанням вакууму. Ним користуються, коли є значна дифузійна взаємодія волокон із розплавом, внаслідок чого волокна втрачають міцність. Тому важливим є зменшення часу виготовлення.

Найповільнішим є капілярний метод. Ним користуються, коли потрібно створити достатній зв'язок між волокном та матрицею, забезпечити достатнє напруження зсуву на межі волокно-матриця.

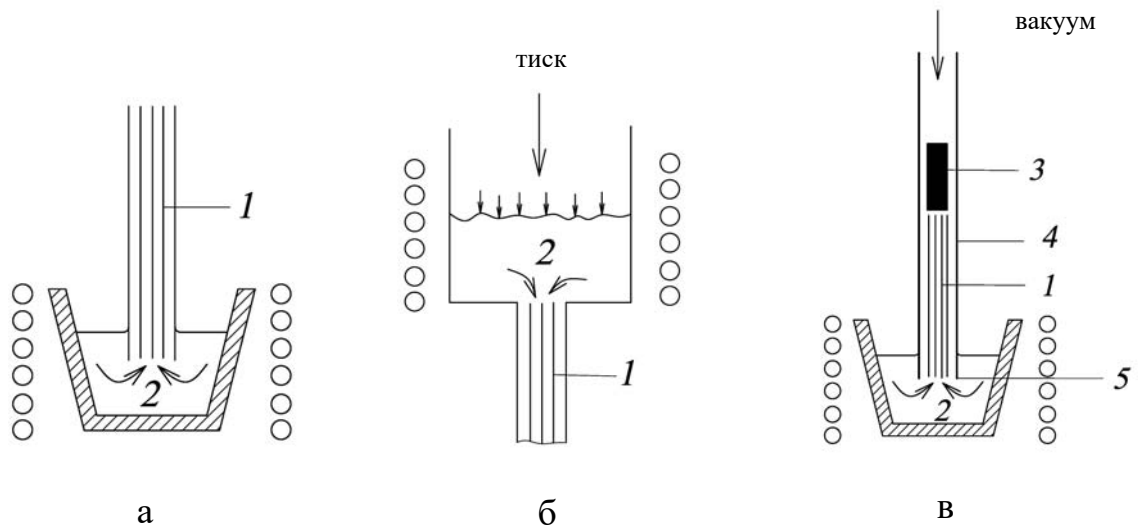


Рис. 3.6. Схема просочування волокон розплавом: а – капілярні сили втягують розплав 2 в трубку з волокнами 1; б – просочування під тиском; в – вакуумне втягування розплаву; 3 – підігрівач; 4 – сталева труба; 5 – діафрагма

На рис. 3.7 показано, як виготовляють армовану композитну штабу. На центральній металевій фользі 1 є прокатані канавки. У ці канавки з обох боків лягають волокна 2, які змотуються з котушок. Потім на волокна з обох боків накладається фольга 3. П'ятишарова заготовка проходить прокатний стан 4, валки якого розігріті. Тут здійснюється дифузійне зварювання. Якщо волокна борні, а фольга титанова, то швидкість руху заготовки становить 15 см/хв, а температура – 1255 К. Дифузійний шар з дибориду титану має товщину 25-50 нм.

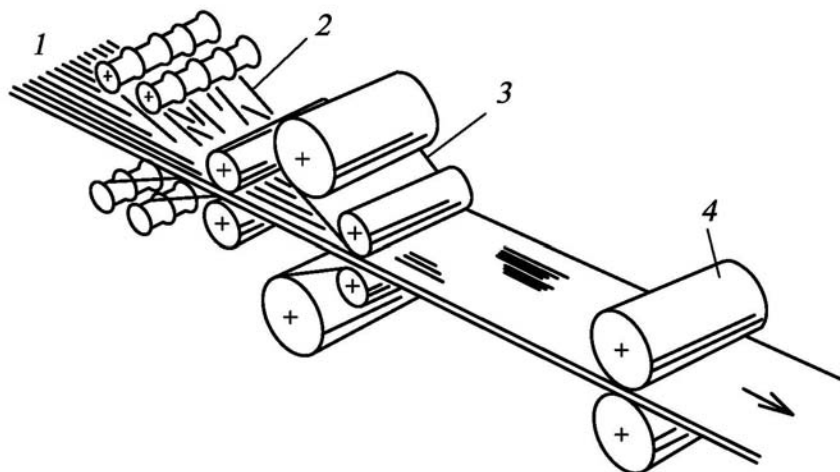


Рис. 3.7. Схема неперервного виробництва композитної полоси дифузійним зварюванням

Із п'ятишарових композитних листів складають пакети, які зварюють під пресом дифузійним шляхом. Коли потрібно виготовити деталь складної конфігурації, наприклад, лопатку компресора авіаційного двигуна, пакет зварюють у відповідній прес-формі.

Для того, щоб виготовити найбільшу лопатку компресора, необхідне зусилля в 5000 т. Це граничне значення для гідравлічних пресів. Щоб зменшити тиск, заготовки розігрівають електричним струмом до більшої температури. Короткий час розігріву унеможлиблює створення товстого і часто крихкого шару на межі волокно-матриця. Крім того, на волокна інколи наносять захисний шар (карбід кремнію).

При виготовленні КМ із матеріалів, що легко окислюються (Ti, W, Mo, Be тощо) обладнання розташовують у камері, з якої відкачують повітря або наповнюють нейтральним (Ar) чи відновлювальним (H<sub>2</sub>) газом. Роботу з берилієм або з радіоактивними речовинами (композитне паливо) виконують у скафандрах із дотриманням правил охорони праці (наприклад, найкоротша відстань від населеного пункту до цеху обробки берилію становить 10 км). Все це дуже підвищує вартість КМ.

Для температур до 473-573 К дешевше використовувати склопластики і навіть вуглепластики, оскільки деталі з них одержують намотуванням і склеюванням волокон. А це дешеві операції.

Коли йдеться про газові турбіни і реактивні двигуни, то подальший прогрес в даній галузі можливий при переважному використанні КМ. Високотемпературні сплави (нікель-хромисті, залізохромисті, залізохромонікелеві тощо) працюють за температур 1073-1273 К. Коефіцієнт корисної дії газової турбіни в ідеальному випадку (повне згоряння палива, робота за ідеальним циклом)  $\eta_i=0,55$ . Практично  $\eta_i\sim 0,3$ . Коефіцієнт корисної роботи газової турбіни  $\eta_n/\eta_i\sim 0,6$ . Створення нових матеріалів дозволить підвищити робочу температуру в робочій камері до 1573 К, тоді  $\eta_i \sim 0,64$ , а  $\eta_n/\eta_i\sim 0,7$ . Це була б майже ідеальна газова турбіна. Дальність польоту пасажирського лайнера без збільшення маси пального зросла б удвічі. Широке використання таких турбін на стаціонарних об'єктах та в авіації поліпшило б екологічну ситуацію. Виграш від застосування КМ в цілому перекидає витрати на їхнє вдосконалення та виробництво.

Розглянемо метод екструзії (рис. 3.8), який забезпечує виготовлення високоякісних безпористих КМ на базі металевої матриці і металевих волокон. Заготовку б поміщають у контейнер 13, де є рідина 5. На рідину тиснуть поршнем 2. Рідина передає тиск заготовці. Заготовка протискується через матрицю 8, з отвору якої і виходить виріб 11.

Особливості методу:

- крихка заготовка стискається з усіх сторін, тому стає пластичною;
- рідина просочується між поверхнями заготовки та матриці, що полегшує процес деформування.

Гідроекструзія здійснюється за тиску до  $3\cdot 10^9$  Па. Діаметр контейнера 15-127 мм. Поршень рухається з швидкістю 50 мм/хв. Швидкість витискування 200-4000 м/хв. На рис. 3.9 показано поперечний переріз КМ з алюмінію та дротяної сітки в процесі гідроекструзії (а) і при звичайному пресуванні (б). Зафіксовано, що під час гідроекструзії структура матеріалу спотворюється набагато менше, ніж під час пресування. Тому можна екструдувати вироби із крихких інструментальних сталей або безпористі паливні елементи з двоокису урану. Можна екструдувати вироби з вольфраму, композитного матеріалу ніхром- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вапна, гончарної глини тощо.



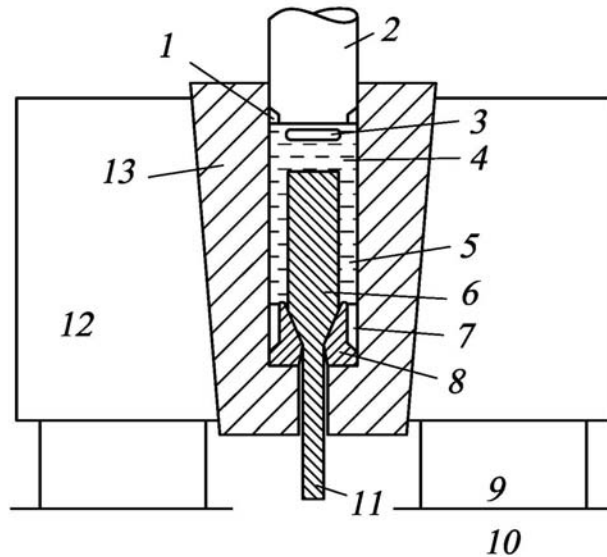


Рис. 3.8. Схема конструкції для гідроекструзії: 1, 7 – кільця-ущільнювачі; 2 – поршень; 3 – провід від магнітного вимірювача тиску; 4, 5 – рідина високого тиску; 6 – заготовка КМ; 8 – матриця; 9 – плитка; 10 – стіл преса; 11 – виріб з КМ; 12 – циліндр, що утримує контейнер 13

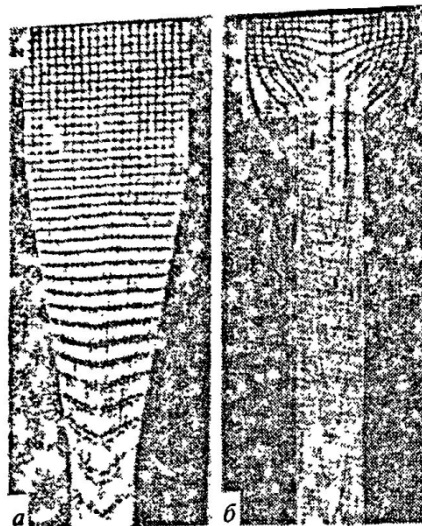


Рис. 3.9. Деформація КМ з алюмінію та дротяної сітки при екструзії (а) та звичайному пресуванні (б)

З рис. 3.10. випливає, що зі збільшенням тиску пластична деформація зменшується. Відомо, що текучість обумовлена рухом дислокації в площині ковзання, рухом дислокації в площині, перпендикулярній до площини ковзання (за рахунок дифузії атомів чи вакансій до краю півплощини кристалу), дифузією вакансій та домішкових атомів незалежно від дислокацій. При збільшенні тиску зменшується міжатомна відстань, тому зростає висота бар'єрів для ковзання дислокацій.

Зростають і висоти потенціальних бар'єрів для руху домішкових атомів і вакансій. Тому зі збільшенням тиску зменшується деформація.

У полікристалах і КМ джерелами точкових дефектів у першу чергу є межі зерен та межа матриця-волокно. Тому швидкість деформації збільшується зі зменшенням розмірів зерна чи волокна. Зі збільшенням тиску межі стають досконалішими, менше генерують точкових дефектів. За дуже високого тиску має зменшитись і концентрація рівноважних вакансій, оскільки утворенню вакансій протидіє сила зовнішнього тиску. Концентрація домішкових атомів, навпаки, буде зростати. Вказані вище причини уповільнення руху точкових дефектів та дислокацій приводять до зменшення деформації повзучості при збільшенні тиску (рис. 3.10).

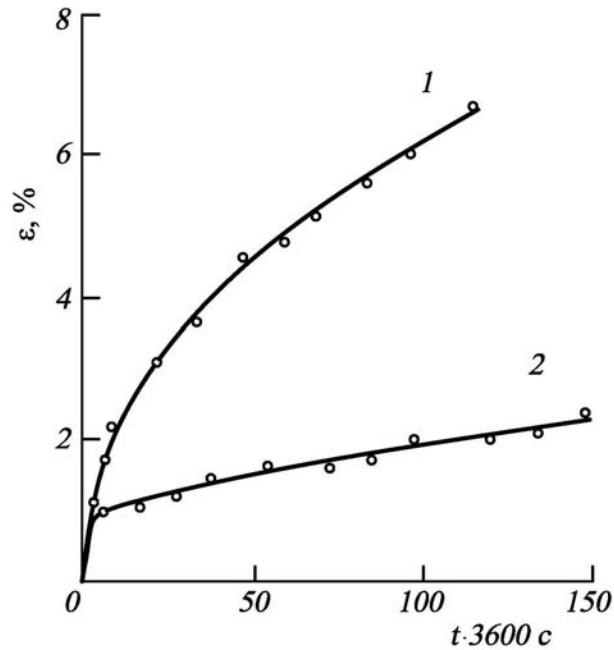


Рис. 3.10. Залежність деформації  $\epsilon$  від часу  $\tau$  для кухонної солі:  
1 – атмосферний тиск; 2 – тиск  $10 \cdot 10^7$  Па

Руйнування матеріалу здійснюється тому, що тріщина досягає критичного розміру і розкривається з великою швидкістю. Зовнішній тиск уповільнює і навіть зупиняє цей процес, якщо його сила перевищує силу розтягу у вершині тріщини. Тому навіть крихкі матеріали під час екструзії деформуються пластично, а повзучість крихкого матеріалу проходить через три стадії, характерні для металів: логарифмічну, високотемпературну, дифузійну.

### 3.5. Спеціальні композитні матеріали

#### 3.5.1. Композитні матеріали на основі жароміцних сплавів та металевих дротів

**Жаростійкість** – це властивість матеріалів чинити опір хімічному руйнуванню при високій температурі. **Жароміцність** – це здатність матеріалу протистояти механічним навантаженням та руйнуванню при високій температурі.

Платина жаростійка та жароміцна до температури 1473 К. Вольфрам жароміцний, але не жаростійкий, оскільки вже за 773-873 К інтенсивно окислюється на повітрі. Жаростійкі та жароміцні сплави до 1273 К – це Ni-Cr та Fe-Cr-Ni. Сплав ніхром (65-80 % Ni, 10-30 % Cr) запатентований 1905 року в США. Він жаростійкий до 1575 К і має великий електроопір. Тому застосовується при виготовленні електронагрівників.

Значна стійкість проти окислення та газової корозії за високих температур, зумовлена утворенням тугоплавких окисних плівок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{NiCrO}_4$ . Якщо в сплавах є домішки  $\text{Si}$  та  $\text{Al}$ , тоді на поверхні виникають також сполуки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{SiO}_2 + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3)$  тощо. Ці плівки щільні, а тому запобігають дифузії кисню в об'єм сплаву та легуючих елементів в окалину. Якщо тільки окалина руйнується, негайно в цьому місці виникає нова. Матеріал захищається автоматично. З цього погляду його можна назвати «інтелектуальним». Сплави  $\text{Mo}$ ,  $\text{Nb}$  та  $\text{W}$  жароміцні до 1473-1673 К, тому їх можна використати для армування жаростійких КМ. На рис. 3.11, а показано, як біля поверхні вольфрамової дротини, розташованої в нікелі, утворюються нові фази. Це призводить до втрати міцності. Отже, важливим завданням при створенні жароміцних КМ є створення захисних покриттів на поверхнях волокон.



Рис. 3.11. Взаємодія з нікелем вольфрамового дроту (діаметр 2 мм) під час нагрівання до 1473 К протягом 50 годин: а – дріт без покриття; б – дріт захищений шаром окису

Оксидне покриття вольфрамового дроту, наприклад, захищає його від взаємодії з матрицею (рис, 3.11, б), тому не зменшується його діаметр та міцність. Оксидне покриття має бути з металу, атоми якого утримують атоми кисню міцніше, ніж вольфрамові. Тоді оксид не буде відновлюватись атомами вольфраму, покриття не розчинятиметься. В той же час потрібна взаємодія атомів вольфраму з атомами оксиду для того, щоб покриття мало міцне зчеплення з поверхнею вольфраму. Це стосується і взаємодії оксиду з матрицею. Крім того, покриття не повинно містити пори і має бути рівномірним за товщиною. Невизначеність явищ на межі волокно-матриця надзвичайно ускладнює теоретичне передбачення властивостей КМ.

Одним із кращих сплавів для виготовлення волокон є сплав  $\text{W-Re-Hf-C}$ . За температури 1473 К дріт має міцність  $\sigma_{\epsilon} = 197 \cdot 10^7$  Па, а після 100 годин витримки  $\sigma_{\epsilon} = 91 \cdot 10^7$  Па. Міцніших дротів для 1473 К поки що не винайдено.

Волокна повинні бути якомога тоншими, оскільки існує масштабний ефект міцності. Крім того, важливим є не лише діаметр волокна, а й відношення довжини волокна до

діаметра  $l/D_0$ . Це було правильним для температур, за яких не відбувається хімічної взаємодії волокна з матрицею. За високих температур такої взаємодії уникнути важко. Дифузійний шлях  $x$  атома за час  $t$  визначається в найпростішому випадку формулою  $x^2 = 2Dt$  ( $D$  – коефіцієнт дифузії). Якщо дифузія поширилась у волокно на відстань  $x$ , тоді площа поперечного перерізу волокна зменшилась на площу кільця  $\pi D_0 x$  (рис. 3.11, а).

Оскільки новостворена зона є часто неміцною, то волокно ослаблене. Ослаблення тим менше, чим коротший час, чим менша температура  $T$  і більший діаметр волокна  $D_0$ .

Для короткочасного використання КМ треба брати тонкі волокна, оскільки вони мають велику міцність. Для тривалого використання необхідні великі діаметри  $D_0$ . Проте при збільшенні  $D_0$ , зменшується довготривала міцність  $\sigma_v$ . Отже, існує оптимальне значення  $D_0$ . Для вольфрамового дроту, при  $t = 100-1000$  годин і  $T = 1373$  К,  $D_0 = 0,38$  мм.

Існують обмеження і на щільність розташування волокон в композитному матеріалі. Багато деталей, таких як лопатки турбін, працюють у зоні з тепловим градієнтом. Так, температура поблизу валу, в якому закріплена лопатка, може бути на  $100-200$  °С меншою за температуру на кінцях лопаток. Тому густина армуючих волокон біля валу має бути меншою.

Волокна в лопатці мають бути розташовані програмовано (як в основі гілки дерева), бо лопатка працює на згин, скручування і розтяг. Крім того, газова турбіна літака працює в циклічному режимі (зупинка-старт). Тому важливо враховувати термічні напруження і втому.

На рис. 3.12 наведено значення питомої міцності для кількох матеріалів, а саме:

- 1 – жароміцний нікель-хромовий сплав із легуючими елементами;
- 2 – сплав, закристалізований так, що його зерна мають вигляд волокон і пластин;
- 3 – сплав 218, армований дротами W + 1 % ThO<sub>2</sub>, W + 2 % ThO<sub>2</sub> та W-Hf-C.

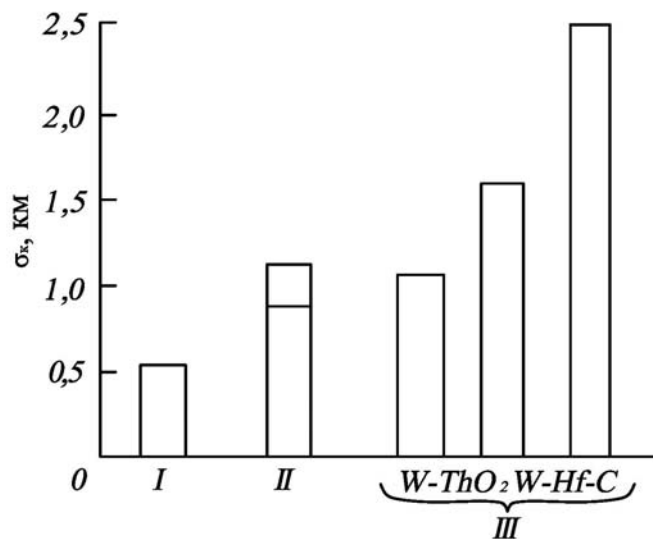


Рис. 3.12. Питома довготривала міцність  $\sigma_v$  ( $t = 1000$  год) при  $1363$  К жароміцного сплаву – I, евтектики – II та КМ – III із вольфрамового дроту 218, дроту W-ThO<sub>2</sub>, дроту W-Hf-C. Вміст дроту  $V_0 = 70$  % об.

Видно, що КМ із дротом W-Hf-C мають у 5 разів більшу довготривалу питому міцність, ніж жароміцні сплави. Вона становить  $\sigma_v = 42 \cdot 10^7$  Па. Це в 9 разів більше, ніж для жароміцного сплаву.

Оскільки питома  $\sigma_e$  КМ у 5 разів вища за  $\sigma_e$ , сплаву, то турбіну можна розкручувати до вдвічі більшої частоти. При цьому зростає потужність і зменшується шум, бо енергія звукових частот переходить в енергію нечутних ультразвукових. Окрім того, поліпшується якість згоряння палива, а отже зростає дальність польоту. КМ, прототипи яких розроблялись 1972 року (рис. 3.12), в 2000 р. використовуються на практиці. Тож не дивно, що запроваджено нові, жорсткіші норми щодо шуму та безпеки доквілля під час авіаційних міжнародних перевезень. Цим нормам відповідають двигуни АО "Запоріж-Січ" та нові літаки Київського авіаційного заводу ім. Антонова.

Не лише питома довготривала міцність важлива в газових турбінах. Не менш важливим є опір ударам. На рис. 3.13 наведено величини роботи руйнування при ударах зразків жароміцних сплавів та КМ (60 % об'ємних вольфрамового дроту) на їх основі.

Опір ударам за кімнатної температури малий, бо дислокації в матриці і особливо в дротах загальмовані, тому в КМ мала пластичність. Зі збільшенням температури випробування зростає рухливість дислокацій. Тому наростає  $W_k$ . У КМ мікротріщини гальмуються волокнами, тому опір ударам вищий, ніж у сплаві.

У КМ спостерігається ефект зниження опору ударам, обумовлений обмеженням товщини прошарків матриці між волокнами. Нехай є два КМ з 40 % об. волокна. В першому, де діаметр волокна  $D_e = 0,5$  мм, товщина прошарку матриці  $h_l = 150$  мкм. У другому, де  $D_B = 5$  мм,  $h_l = 1,5$  мкм. Товщини прошарків розраховано в припущенні, що волокна розташовані у вузлах гексагональної сітки. Прошарки, як і волокна, мають масштабний ефект міцності: чим тонший прошарок, тим у ньому більше обмеження для руху дислокацій, тим він менш пластичний. Зниження  $W_k$  – наслідок цього. Чим більша швидкість деформації, тим суттєвіший ефект обмеження.

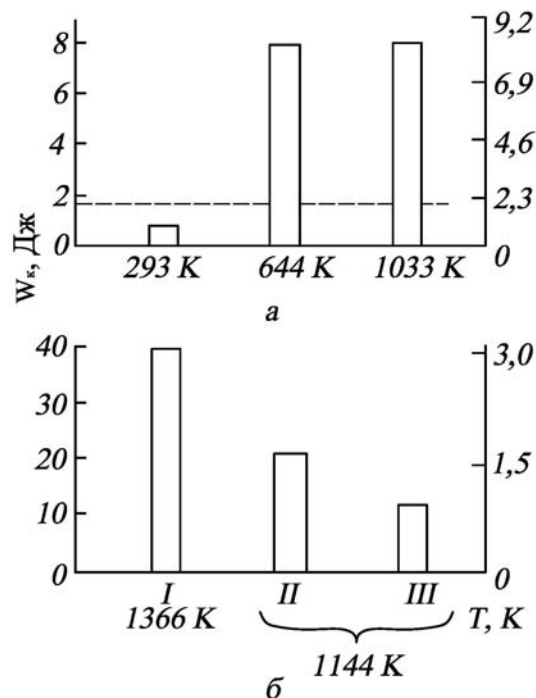


Рис. 3.13. Опір удару  $W_k$ , за різних температур  $T$  невеликих зразків (а) та стандартних (б) для випробування за Шарпі: I – КМ; II і III – жароміцні сплави

Окрім дислокаційного фактора, необхідно враховувати і фактор блокування матрицею поширення мікротріщини: чим тонший прошарок, тим менша імовірність утворення в матриці блокуючої тріщини.

### 3.5.2. Композитні матеріали із жароміцних сплавів та вуглецевих волокон

Жароміцні сплави вдосконалені майже до межі можливого: довжина розриву від власної ваги досягає 5-8 км при 1173 К. Теоретично підрахована для цієї температури дана характеристика КМ із жароміцного сплаву і вуглецевих волокон складає 15-30 км. На практиці досягнута короткочасна міцність  $\sim 15$  км ( $\sigma_e = 846$  МПа) при  $V_e = 50$  % об'ємних частин вуглецевого волокна.

Проте дослідники зустрілись із серйозними складнощами при досягненні довготривалої міцності. Виявилось, що у контакті з вуглецевим волокном нікель прискорює рекристалізацію волокна, в результаті якої зростають блоки когерентного розсіювання (малі кристаліти всередині зерна). Крім того, з'являються нові фази. Це веде до зменшення міцності волокон (рис. 3.14). Подібне знеміцнення волокон відбувається в системах С<sub>о</sub>-С (973 К), ніхром-С (773 К), Р<sub>т</sub>-С (973 К).

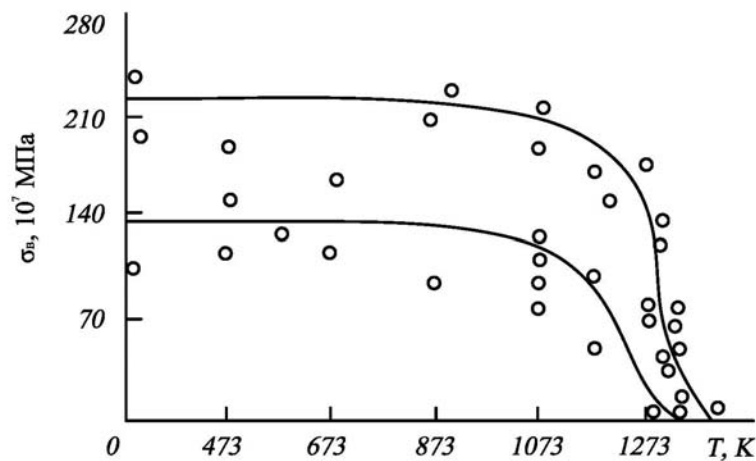


Рис. 3.14. Зміна міцності на розтяг графітових волокон при контакті з нікелем протягом 24 год за різних температур

Пояснити знеміцнення дифузією через межу волокно-матриця важко. Адже в системі С<sub>и</sub>-С немає розчинності ні в твердому, ні в рідкому стані, оскільки сили взаємодії атомів вуглецю з атомами міді набагато менші за сили взаємодії в парах С<sub>и</sub>-С<sub>и</sub> і С-С. Із цієї причини волокна слабо зчеплені з мідною матрицею. Не можна собі уявити, щоб на рекристалізацію в об'ємі волокна впливали мідні атоми, що є на поверхні волокна. Доводиться припускати, що атоми міді дифундують між базисними площинами графіту і там утворюють мідні диски. Це явище називається *інтеркаляцією графіту*. В системі А<sub>l</sub>-В<sub>e</sub> також надзвичайно мала розчинність. Проте знеміцнення берилієвих волокон настає внаслідок взаємного розчинення на межі волокно-матриця. Межа є особливою нестійкою системою. Діаграма стану для об'єму не завжди збігатиметься з діаграмою стану для межі вже тому, що на останній є дислокації невідповідності кристалічних структур волокна і матриці. Тому відбуватиметься взаємодія волокна з матрицею, яка спричинить утворення нерівностей на поверхні волокна. Нерівності є концентраторами напружень, що зумовлюють зменшення міцності.

Концентрація напружень залежить від глибини тріщин, ерозії, отже, від товщини межі волокно-матриця та від величини шорсткості на поверхні волокна. Те, що ослаблення

волокон графіту настає за малих (773-973 К) температур, свідчить про зменшення міцності внаслідок поверхневої дифузії. Чим менший діаметр волокон, тим більша питома поверхня (площа циліндра поділена на його об'єм), тим значнішою є роль межі волокно-матриця в знеміцненні волокон внаслідок дифузії.

Поверхня, будучи потужним джерелом вакансій, може впливати і на рекристалізацію в об'ємі волокна навіть тоді, коли волокно нагрівають у вакуумі. При рекристалізації золотої дротини у вакуумі при  $T \sim 1100$  К протягом 40-70 хв виявлено, що на волокнах з'являються межі, нахилені під кутом  $\sim 45^\circ$  до їхньої осі. Волокна в процесі відпалу розтягуються під силою власної ваги, але створюється враження, що вони стискаються. Спочатку ділянки волокон наповзають одна на одну. По мірі завершення рекристалізації нерівності округлюються і поступово зникають. Подібне спостерігається і при відпалі платинових та алюмінієвих волокон.

Нерівності на початкових етапах рекристалізації можна пояснити відносною свободою окремих ділянок волокна: в об'ємі дротини зерно росте довільним чином. Але на межі контакту зерен атомні площини мають збігатися якомога краще з точки зору мінімуму енергії межі. Тому виникають сили, що орієнтують сусідні зерна під певним кутом.

На другому етапі рекристалізації з'являються зигзаги і навіть "наповзання" зерна на зерно. Зрозуміло, що в цьому процесі важливу роль відіграє енергія межі, густина та рухливість дислокацій і концентрація вакансій.

При відпалі вуглецевих волокон із нікелевим покриттям (рис. 3.14) має спостерігатись подібна зміна форми волокон, у результаті чого зменшується міцність.

Недоліком вуглецевих волокон є надзвичайно сильна окислюваність. За 873 К волокна повністю вигорають за 5 годин. Швидкість окислення волокон у композиті вища порівняно з вільними волокнами. Цей парадокс пояснюється тим, що кисень дифундує з нікелю до волокон у атомарному стані, тобто в найбільш активній формі. Є дифузія кисню з поверхні зразка і через торець волокна. Знеміцнення і окислюваність волокон у металевих матрицях можна зменшити, використовуючи моноволокна великого (100-200 мкм) діаметра.

Дані твердження стосуються пучків волокон, що складались із 1000-40 000 ниток (діаметром 6-10 мкм). Пучки волокон перед виготовленням КМ покривають електролітично відповідним металом. Електроліт добирають так, щоб покривались плівкою і внутрішні нитки пучка. Такі електроліти мають "велику розсіювальну здатність". Серед металів, точка плавлення яких вища за 1273 К, можна назвати дев'ять, які є стабільними у контакті з вуглецевою поверхнею. Це реній, іридій, родій, платина, паладій, кобальт, нікель, мідь, золото. Стабільність забезпечується обмеженою розчинністю вуглецю в цих металах у твердому стані. Для КМ широкого вжитку можна використати лише нікель, частково – кобальт. У них гранична концентрація вуглецю при 1584 К становить 5-9 % атомних частин. Вони добре змочують графіт. Так, робота адгезії (еквівалентна роботі, яку потрібно виконати, щоб розділити контактне з'єднання одиничної площі) перевершує  $A \sim 2,5 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup>. Чиста мідь погано змочує графіт ( $A \sim 0,3 \cdot 10^{-4}$ ). Тому для виготовлення КМ Cu-C до міді додають 1 % ат. хрому або ванадію.

Отже, КМ на основі жароміцного сплаву та вуглецевих волокон можна вдосконалити, використавши вуглецеві волокна великого діаметра (100-200 мкм), наносячи на їх поверхню захисні покриття нікелю, кобальту та складних сполук, що добре змочують волокно і матрицю та не пропускають до поверхні волокон кисень.

### 3.5.3. Композитні матеріали з титановою матрицею

Крила і хвостове оперення дозвукових літаків доцільно робити з алюмінієвих сплавів і КМ на основі пластмасової матриці. При надзвукових швидкостях внаслідок тертя об повітря та аеродинамічних ефектів температура поверхонь зростає нерівномірно, тому виникають термонапруження, а міцність матеріалу обшивки зменшується. В ідеальному газі (за тиску  $10^5$  Па і  $T \sim 300$  К) температура носової точки фюзеляжу перевищує температуру плавлення заліза за швидкості 6М (число Маха  $M = V/c$ , де  $V$  і  $c$  – швидкості об'єкту і звуку) і вольфраму при 9М. У реальному газі ці температури значно менші. Так, при 6М  $T \sim 600$  К. За цієї температури можуть працювати титанові сплави (з відомих легких і нешкідливих для довкілля).

При реальній міцності  $10^5$ - $10^7$  Па титан рівноцінний (з урахуванням густини) високоякісній сталі з міцністю  $210 \cdot 10^7$  Па. Перевага титану перед Al у тому, що він має малий коефіцієнт термічного розширення ( $Ti - 8,4 \cdot 10^{-6}$ ,  $Al - 23,9 \cdot 10^{-6}$ ), близький до коефіцієнта термічного розширення відомих волокон ( $B - 6,3 \cdot 10^{-6}$ ,  $SiC - 4,0 \cdot 10^{-6}$ ). Тому в КМ, створених на базі титанової матриці, малі термічні напруження. Значна жорсткість титанової матриці дозволяє менш щільно армувати КМ у позавісних напрямках. Це ще одна перевага Ti перед Al.

Суттєвим недоліком Ti є його велика хімічна активність. При 673-873 К титан покривається захисною оксидно-нітридною плівкою. За вищої температури захисні властивості окалини втрачаються. Титан плавлять у вакуумі, нагріваючи його електронним променем або в захисній атмосфері.

З борними волокнами титан взаємодіє, утворюючи диборид титану. Внаслідок цього міцність КМ Ti-B набагато нижча за адитивну. Не рятують ситуацію і покриття борних волокон плівками SiC, B<sub>4</sub>C чи BN.

Швидкість реакції Ti з волокнами SiC менша, ніж з волокнами бору. Проте волокна SiC втрачають міцність внаслідок дифузії вуглецю в матрицю. При цьому ослаблюється і матриця. Швидкість реакції можна зменшити, використовуючи сплави титану 6 % Al, 4% V, 13 % V, 11 % Cr, 3 % Al. Межа міцності даних КМ досягає  $10^9$  Па. Вдвічі більша жорсткість КМ у порівнянні з матрицею дозволяє використовувати його для виготовлення лопаток компресорів реактивних двигунів.

Важливе завдання при виготовленні КМ на базі титанової матриці – скоротити час високотемпературного нагрівання, щоб на межі волокно-матриця не утворився крихкий прошарок (або щоб його товщина була якомога меншою).

Перспективним є КМ, армований берилієвим дротом, завдяки рекордно високій питомій жорсткості. Але і тут головне завдання в технологічній обробці: необхідно процес виготовлення КМ здійснювати за якомога нижчої температури, щоб берилієвий дріт не втрачав міцності.



## Частина 4. НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ ТА НАНОКОМПОЗИТИ

### 4.1. Характеристика наноструктурних матеріалів

#### 4.1.1. Типи наноструктур

Матеріали в наноструктурному стані мають комплекс рідкісних властивостей, які не можуть бути одержані в мікро-, а тим більше в макроскопічному стані. Унікальність наноструктур полягає в тому, що їх властивості є залежними від форми та розмірів: по-перше, за рахунок утворення на їх межах потенціальних бар'єрів, які обмежують рух носіїв заряду в одному, двох або трьох напрямках і задають електронним процесам і явищам переважно квантовий характер за домінуючої ролі поверхні розділу; по-друге, за рахунок сильної і нелінійної залежності рівноважної концентрації дефектів і властивостей від розмірів наноструктур.

Ефекти розмірного квантування приводять до суттєвої трансформації електронної структури таких об'єктів і вони можуть спостерігатись вже при кімнатних температурах. Неперервний електронний спектр стає дискретним. Внаслідок цього фізичні величини, параметри і характеристики наноструктур, матеріалів і систем на їх основі досягають рекордних значень або мають якісно нові властивості. Характерними представниками таких систем є молекулярні кристали – фулерити, нанокластери та матеріали з нанопорами, вуглецеві нанотрубки, графен тощо. Вони можуть використовуватись в якості адсорбентів, каталізаторів, сенсорів, комутаційних перемикачів підсилювачів, елементів пам'яті, матеріалів для емітерів, перетворювачів енергії, тощо.

Квантово-механічні ефекти в нанорозмірних структурах проявляються не тільки квантовим обмеженням, але й інтерференцією, балістичним транспортом (вздовж потенціальних бар'єрів) і тунелюванням (через бар'єри), в тому числі резонансним (одноелектронним). Ці фундаментальні фізичні ефекти визначають електричні, оптичні, магнітні і інші властивості наноструктур.

**Наноматеріали** – матеріали, які містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевершують 100 нм, і мають якісно нові властивості, функціональні і експлуатаційні характеристики.

**Нанотехнологія** – сукупність методів та засобів формування на атомному і молекулярному рівнях. Нанотехнології забезпечують можливість контрольованим способом утворювати і модифікувати об'єкти, які включають елементи за розмірами меншими 100 нм. Це дозволяє створювати принципово нові якості та здійснювати їх інтеграцію у самодостатні функціонуєчі системи макромасштабу. Нанотехнологія – це сфера науки, в якій встановлюють закономірності фізико-хімічних процесів в просторових областях нанометрових розмірів з метою керування окремими атомами і молекулами для створення наноструктур. Процес одержання і використання матеріалів на їх основі супроводжуються появою принципово нових фізичних, хімічних та біологічних властивостей.

**Наносистеми** – повністю або частково створені на основі наноматеріалів і нанотехнологій функціонально завершені системи і пристрої, характеристики яких кардинальним чином відрізняються від показників систем і пристроїв аналогічного призначення, створених за традиційними технологіями.

**Порошки** – двофазні системи, які представляють собою тверді частинки дисперсної фази, що розподілені в повітрі або іншому газовому середовищі. Зазвичай до порошків

відносять більшість сипучих матеріалів, для яких сила взаємодії між частинками стає відповідною або меншою за їх вагу. Але термін "порошки" можна застосовувати і до високодисперсних систем з розмірами частинок в межах від 0,001 до 1000 мкм. Дисперсні фази в реальних системах мають різноманітну форму: сфери, голки, луски, циліндри, тощо. Крім того до складу дисперсної фази можуть входити покриття, плівки, мембрани, нитки, капіляри, волокна, пори тощо.

**Нанокластери** – дисперсні фази величиною біля 1 нм і менше. Кластери (від англ. "cluster" букв. пучок, рій, скупчення) групи атомів, молекул, іонів, які близько розташовані та тісно зв'язані один з одним. Найменше число атомів в кластері дорівнює двом. Верхній межі кластера відповідає таке число атомів, коли додавання ще одного атому вже не змінює властивостей кластера: електричні, магнітні і оптичні характеристики, теплофізичні, кристалографічні, межі фазової рівноваги тощо. Залежно від форми наночастинок цьому критерію відповідає частинки з  $10^3$ - $10^5$  атомів.

"Сировиною" для нанотехнологій є окремі атоми, молекули, молекулярні системи, а не звичайні в традиційній технології мікронні або макроскопічні об'єми матеріалу.

Виникнення нанотехнології – це результат розвитку фундаментальної науки, а перспективи можливого використання нанотехнологій торкаються практично всіх напрямів діяльності людства. Дослідження останніх двох десятиріч відкрили важливу роль нанотехнологій в різних областях науки і техніки (інформаційних технологіях, медицині, фізиці, хімії, матеріалознавстві, біології, екології, тощо). Відбувається якісний стрибок, оскільки нанотехнологічний підхід означає направлене регулювання властивостей об'єктів на надмолекулярному і наноструктурному рівні, що не було реалізовано раніше.

Найбільш перспективними є два підходи:

**1. Атомна збірка** – це абсолютна технологія і в цьому сенсі її можна порівняти з цифровим записом інформації, який дає точний запис інформації і її відтворення. Ідея атомної збірки запропонована в 1960 р. Р. Фейнманом: щоб зібрати необхідну наноструктуру з окремих атомів необхідно розмістити необхідний атом в потрібне місце. Ця фантастична ідея стала реальністю із створенням скануючого тунельного мікроскопу.

**2. Самоорганізація.** Підходи самоорганізації (колективної поведінки атомів з утворенням впорядкованої структури) скорочують наші зусилля, але такі процеси реалізуються у вузькому діапазоні умов і за повного дотримання всіх законів нелінійної термодинаміки, тобто за наявності великого числа обмежень. Регулюючи розміри, форму і склад наноструктур, можна в певних межах задавати таким матеріалам цілковито нові властивості, або існуючі, але якісно кращі. Це означає, що головним для розвитку нанотехнологій повинен бути професійний науковий підхід, що потребує великих зусиль, знань та вміння користуватись спеціальним обладнанням.

Наноматеріали – це не один «універсальний», а широкий клас матеріалів, який може бути у вигляді ізольованих індивідуальних наноструктур (кластерів) та у вигляді тонких плівок, стрічки, порошку або **композиту**. Дані композити – це матрично ізольовані чи тунельно-, магнітно-, електричнозв'язані наноструктури або кластери сферичної, еліптичної, голкоподібної, нанотрубчастої форми. Багато з наноматеріалів можуть представляти собою складні мікрооб'єкти, які наноструктуровані на поверхні (наприклад квантові точки) або в об'ємі. Такі наноструктури можна розглядати в якості особливого стану речовини, тому що їх властивості не ідентичні властивостям ізольованих атомів (молекул).

Властивості кластерів кардинально відрізняються від властивостей макроскопічних об'ємів матеріалів того ж складу. Кластери часто називають «ною фазою речовини», тому

що вони завдяки дискретній структурі їх електронних спектрів і великої величини відношення поверхня/об'єм показують нові характерні властивості, які відмінні від властивостей структурних елементів та об'ємної речовини. Саме на рівні кластерів активно виявляються різноманітні квантові ефекти. В деяких випадках встановлено граничне число атомів, починаючи з якого в кластері проявляються деякі характеристики макроскопічної речовини. Наприклад, в кластерах гелію надтекучість починає проявлятися тоді, коли число частинок в кластері складає  $N > 60-100$ . Але в більшості випадків дана межа умовна, тому що різні властивості рідини або твердого тіла починають проявлятися за різного числа частинок в кластері.

Таблиця 4.1. Фізичні ознаки наночастинок

Характерні особливості наночастинок	Фізичні фактори, які є специфічними для малих частинок
Розмір менше 10-30 нм	Тиск Лапласа $p=2\sigma/R$ (капілярне стиснення)
Висока (>2 %) доля поверхневих атомів	Структурні і електронні магічні числа
Розмірне квантування енергії електронів, дірок: -слабке квантування при $5 \ll kT$ ; -сильне квантування при $5 \gg kT$ ; (де $5$ -середня відстань між рівнями)	Ефект блакитного зсуву (зростання ширини забороненої зони) при зменшенні розмірів. Резонансне (одноелектронне) тунелювання.
Фазові переходи в нерівноважні стани пу випадку зменшення розмірів	Зниження температур фазових переходів I і II роду
Залежність концентрації дефектів від розмірів	Надтвердість і надпластичність
Звуження спектру коливальних мод	Зниження температур Дебая і плавлення
Особливості електростатики наночастинок	Кулонівські блокада і вибух

Перехід від дискретного електронного енергетичного спектру, який властивий для ізольованих атомів і молекул, до зонного електронного енергетичного спектру, який характерний для твердого тіла, відбувається через малі атомні агрегати – кластери, які є проміжними за розмірами. Відмінною рисою кластерів є немонотонна залежність властивостей від кількості атомів в кластері.

Наноструктурні КМ складені з частинок (волокон, шарів) розміром 1-100 нм. Їх інколи називають також **кластерними матеріалами**. **Наноструктурними композитними матеріалами** є суспензії і колоїди (в мінералах, воді, повітрі), гетерогенні каталізатори, острівцеві плівки, абсорбенти, фотографічні емульсії, матеріали для запису інформації, дентин, високоміцна сталь із частинками цементиту до 10 нм, нанокераміка, водоемульсійні фарби, електротехнічні матеріали (керметні та варісторні), біологічні системи (протеїни, віруси, молоко тощо), композитні ліки. До наноструктурних КМ належать багатошарові та волокнисті КМ. Особливий вид КМ – кристали з надграткою. В них пакет із кількох площин атомів сорту А з обох сторін оточений пакетами площин атомів сорту В так, що на межі контакту пакетів немає дислокацій.

#### Типи наноструктур:

- кластери атомів;
- покриття, тонкі плівки, мембрани;
- стрічки, дроти, нитки;
- компактні матеріали;
- пори, канали, капіляри, волокна, каркаси;

- поверхневі наноструктури.

**Вуглецеві (каркасні) наноструктури:** графен; фулерени і їх похідні; вуглецеві нанотрубки.

#### 4.1.2. Ідентифікація наноструктур

**Загальні ознаки наноматеріалів, які відрізняють їх від традиційних матеріалів:**

➤ всі наноматеріали складаються з частинок менше 10-100 нм. Це дозволяє розмістити на одиниці площі можна більше функціональних пристроїв та використовувати їх для діагностики або лікування в будь-якому органі або локальній області тіла людини.

➤ наноматеріали характеризуються великою площею поверхні або меж розділу, що дозволяє на багато порядків прискорити взаємодію з оточуючим середовищем, в якому вони знаходяться (адсорбція, каталіз, дифузія), хімічні або біохімічні реакції. Наприклад, фотокаталітичний розклад води на водень і кисень, поглинання домішок, токсинів і бактерій нанофільтрами, перенесення ліків, ферментів.

➤ в наноматеріалах проявляються квантово-механічні ефекти, що дозволяє створювати прилади, основою яких є квантові точки, ями, дроти, надгратки тощо. Характерною особливістю таких квантоворозмірних структур є відсутність дефектів.

**Критерії ідентифікації наноматеріалів:**

- критичний розмір (<100 нм);
- розмірний ефект (залежність структури і властивостей від розміру);
- кореляційний радіус;
- квантово-механічні ефекти в нанорозмірних структурах.

Поведінка рухливих носіїв заряду (електронів і дірок) в нанорозмірних структурах визначають чотири групи фундаментальних квантових явищ: квантове обмеження; балістичний транспорт; квантова інтерференція і тунелювання.

**Квантове обмеження.** Електрони можуть бути представлені у вигляді частинок, що рухаються по визначених траєкторіях, або **електромагнітних хвиль**. В твердому тілі електромагнітна хвиля може поширюватися в будь-якому напрямку. Ситуація кардинально змінюється, якщо електрон потрапляє в тверде тіло, розміри якого співрозмірні з розмірами хвилі. Подібна ситуація спостерігається на прикладі квантового волокна (рис. 4.1) з малими розмірами в поперечному перерізі. В поперечному напрямку можливе поширення хвиль з довжиною, що рівна структурним розмірам волокна. Для відповідних електронів це означає, що вони можуть мати визначені **дискретні значення енергії**. Блокування електрону з ефективною масою  $m^*$  у відповідності до принципу невизначеності приводить до збільшення його імпульсу на величину  $\hbar/L$  і кінетичної енергії:

$$\Delta E = \hbar^2 k^2 / 2m^* = (\hbar^2 / 2m^*) (\pi^2 / L^2).$$

Для невеликих самостійних об'єктів – наноструктур – відстань між дозволеними енергетичними рівнями ( $\Delta E > 0,05$  eV) більша, ніж у масивному матеріалі ( $\Delta E \sim 10^{-22}$  eV). В першому випадку електрон в стані термодинамічної рівноваги не може подолати цей енергетичний бар'єр, а в другому – бар'єр долається тими ж електронами. Це і обумовлює відмінність фізичних властивостей вказаних систем. Такі малі об'єкти можна розглядати як квантові точки.

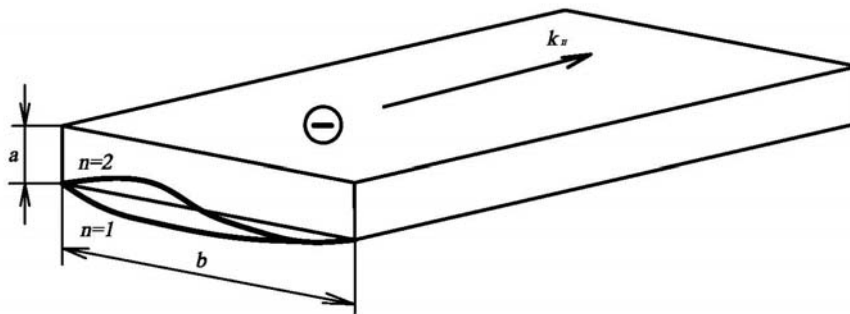


Рис. 4.1. Можливості руху електронів в квантовому волокні

**Інтерференція.** Взаємодія електронних хвиль в наноструктурах може супроводжуватись інтерференцією, яка аналогічна світловим хвилям. Завдяки наявності заряду електрону існує можливість керувати поширенням електронних хвиль за допомогою електростатичного або електромагнітного полів.

**Тунелювання,** в тому числі, резонансне (одноелектронне). Енергетичні і геометричні особливості нанoeлементів збільшують імовірність тунелювання електронів через потенціальний бар'єр. Рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - U)\psi(x)$$

показує збільшення імовірності тунелювання електрону при зменшенні товщини бар'єру  $x$  і при збільшенні різниці енергій електрону і висоти бар'єру  $(E - U)$  (рис. 4.2).

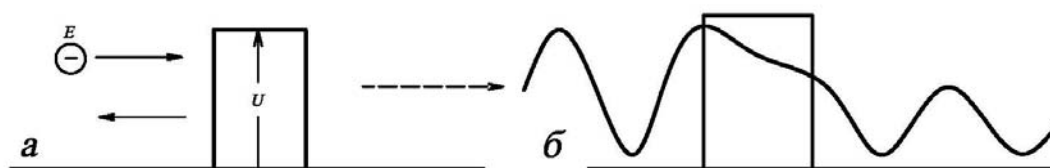


Рис. 4.2. Тунелювання електрона з енергією  $E$  крізь потенційний бар'єр

**Балістичний транспорт** має місце тоді, коли електрони рухаються вздовж провідника без будь-якого розсіювання на домішках і фононах. Фактично електрони не зустрічають ніякого опору і в провіднику ніяка енергія не дисипується. В той час як провідність звичайного провідника обернено пропорційна його довжині і прямо пропорційна поперечному перерізу. У випадку ідеального одномірного провідника в балістичному режимі вона не залежить від її довжини та товщини і дорівнює кванту провідності  $G_0 = 2e^2/h = (12,9 \text{ кОм})^{-1}$  – граничному значенню провідності, яке відповідає вільному перенесенню електронів, що делокалізовані по всій довжині провідника. Вона визначається тільки фундаментальними константами – зарядом електрона і постійною Планка.

**Кореляційний радіус.** Виникають ефекти і явища при такому критичному розмірі кластера, який рівний кореляційному радіусу того або іншого фізичного явища чи процесу:

- з довжиною вільного пробігу електронів для електропровідності і фононів для теплопровідності;
- довжиною когерентності в надпровідниках;
- з розмірами магнітного домену для переходу в суперпарамагнітний стан;

- з критичним розміром зародка твердої фази при кристалізації або фазовому переході;
- з радіусом петлі Франка-Ріда для ковзання дислокації.

#### 4.1.3. Параметри нанорозмірних структур

Природа потенціальних бар'єрів, які використовуються для створення малорозмірних структур впливає на властивості даних структур. Реальні межі розділу вносять додаткові квантові ефекти, які необхідно враховувати.

**Вільна поверхня** будь-якого твердого тіла представляє собою природний потенціальний бар'єр. Висота і просторова конфігурація такого бар'єру визначається розташуванням атомів твердого тіла на поверхні і поблизу неї. Вільна поверхня – один з найважливіших елементів малорозмірних структур. Адсорбовані на поверхні атоми і молекули утворюють нетипові для твердого тіла зв'язки. В результаті атомна структура і електронні властивості поверхневого шару набувають суттєвих відмінностей від властивостей типових об'ємних та поверхневих структур. Коли дві вільні поверхні розташовуються близько одна до одної (в квантовій ямі або плівці) властивості таких структур кардинально змінюються.

**Міжфазні межі** утворюються між матеріалами з різними фізичними властивостями. Для виникнення потенціального бар'єру на межі розділу необхідно, щоб за однакового хімічного складу вони відрізнялися типом основних носіїв заряду ( $p$  і  $n$ ) або за однакового типу основних носіїв заряду їх концентрація була суттєво різною.

**Надгратки** – твердотільна періодична структура, в якій на носії заряду діє додатковий (одномірний) потенціал з періодом, який менший за довжину вільного пробігу електронів. В цьому випадку монокристалічна плівка одного матеріалу може мати постійну ґратки монокристалічної підкладки з іншого матеріалу. Коли обидва матеріали мають ідентичні або дуже близькі постійні ґратки, вони утворюють псевдоморфні надгратки. Таких матеріалів дуже мало, але в межах деякої малої товщини епітаксильної плівки можливим є заповнення осадженими атомами позицій, які відповідають розташуванню атомів в монокристалічній підкладці, навіть якщо це розташування відрізняється від рівноважного розташування атомів в об'ємному матеріалі плівки. При цьому утворюється напружена надгратка, структура якої досконала. Напруження в такій плівці зростають по мірі зростання її товщини. При досягненні деякої критичної товщини напруження будуть релаксовані шляхом утворення дислокацій невідповідності, звільнюючи при цьому накопичену в напруженому стані енергію і знижуючи повну енергію системи. Кристалічна ґратка матеріалу, який наноситься, набуває свого природного виду, і при подальшому надходженні матеріалу на підкладку, плівка росте вже з релаксованою ґраткою. Критична товщина плівки залежить від величини неузгодженості постійних ґраток і модулів пружності матеріалів плівки і підкладки за температури осадження. Для створення якісних потенціальних бар'єрів на надгратках бажана мінімальна невідповідність параметрів ґраток плівки і підкладки. Прикладами матеріалів для створення псевдоморфних надграток і гетеропереходів на їх основі є для бінарних сполук – SiGe, для трикомпонентних – AlGaAs, які для будь-якого складу отримують практично без напружень. Висота потенціального бар'єру на межі розділу при цьому визначається різницею ширини заборонених зон, яка досягає 0,8 еВ, що визначає їх широке застосування під час створення нано- і оптоелектронних приладів.

## 4.2. Кластерні структури

### 4.2.1. Структура частинок конденсату

Виготовлені в нормальних умовах аерозольні частинки металів, сплавів і хімічних сполук із середнім розміром  $<50$  нм мають сферичну або майже сферичну форму. Це свідчить про однорідну коагуляцію близьких за розмірами кластерів різної орієнтації. Такі частинки мають невпорядковану структуру. Після прогріву або тривалого зберігання зразків відбувається впорядкування. В осадження легкоплавких металів є суміш кристалічної і аморфної фракцій. Припускається, що сферичні частинки осідають на підкладку, а частинки з гранями виростають на підкладці.

Нижче в таблиці 4.2. наводяться зображення правильних багатогранників. Серед кластерів простих речовин особливе місце займають металеві кластери, параметри яких представлені в таблиці 4.3.

За числа атомів в частинці менше 13 (розмір  $<0,8$  нм) реалізується тільки щільна упаковка, коли кожен атом є поверхневим. Починаючи з  $N=13$ , з'являється можливість утворення таких щільно упакованих структур, в яких всередину поліедра (наприклад, ікосаедра) можна розташувати атом металу так, щоб виникли два сорти атомів – внутрішні і поверхневі. Атом в поверхневому шарі має менше сусідів, ніж в об'ємі, і всі вони розташовані по один бік від нього. Це порушує рівновагу і симетрію розподілу сил і мас та приводить до зміни рівноважних міжатомних відстаней порівняно з їх значенням в макрокристалах.

Таблиця 4.2. Кластерні сполуки правильних (платонівських) поліедрів

Поліедр	Тетраедр	Куб	Октаедр	Ікосаедр	Додекаедр
Вигляд					
Вид грані	трикутний	квадратний	трикутний	трикутний	п'ятикутний
Число вершин	4	8	6	12	12
Число ребер	6	12	12	30	30
Число граней	4	6	8	20	12
Число ребер, які сходяться у вершині (число міжатомних зв'язків в кластерах)	3	3	4	5	3

Поверхневі атоми мають менші координаційні числа (КЧ), ніж внутрішні, їх електронна оболонка сильно поляризована, а їх зв'язки направлені лише в один бік – всередину частинки. Для таких частинок стає більш стійкою конфігурація атомів, яка має вісь симетрії 5-го порядку, що є непринятною для макрокристалів (табл. 3.2.). За такої конфігурації кожен з поверхневих атомів має по п'ять сусідів і тим самим збільшує своє КЧ, в той час як

для ГЦУ і ГЦК-структур число сусідів у поверхневих атомів дорівнює тільки чотирьом. Розрахунки показали, що для 13-атомного кластера ікосаедрична структура має на 17% меншу енергію, ніж ГЦК-структура. Тому остання для вказаного числа атомів переходить в ікосаедричну. Такі упаковки відповідають мінімуму енергії з  $N=13$  (один внутрішній атом),  $N=55$  (два внутрішніх шари) і  $N=147$  (три внутрішніх шари) (табл. 3.3).

**Частинки з розмірами від 2 до 10 нм** з кількістю внутрішніх шарів від 4 до 18 мають порівняно однакову кількість атомів на поверхні і в об'ємі. Це найбільш цікава і найменш досліджена область об'єктів. Частинки таких розмірів одержують методом газофазної нуклеації парів металів або стабілізацією в полімерній матриці.

**Частинки розмірами від 10 до 30 нм** попадають в перехідну область, де в центрі кластера з'являється все більша ( $>18$ ) кількість внутрішніх шарів, упаковка яких починає відповідати структурі компактного металу. По мірі росту розмірів частинок енергія пружної деформації збільшується пропорційно об'єму і в якійсь момент може перевищити поверхневу енергію, яка відповідає за стійкість ікосаедричних структур. В частинках виникає два типи упаковки атомів – внутрішня кристалічна і зовнішня ікосаедрична, що неминуче веде до виникнення внутрішніх пустот і пружних деформацій. Існує деякий критичний розмір частинок, вище якого пентагональні структури стають менш стабільними, ніж кристалічна. Цим пояснюють збереження пентагональних форм для відносно великих (10-30 нм) металевих частинок. Експериментально зафіксовано ікосаедричні частинки діаметром 40 нм і навіть більше. Але аерозольні частинки більшості речовин розміром  $> 20$  нм мають стабільну структуру масивного кристалу.

Таблиця 4.3. Систематизація металевих кластерів в залежності від кількості атомів у кластері

Типи металевих частинок	Моно-ядерні сполуки металів	Біядерні сполуки із зв'язками «метал-метал»	Кластерні сполуки металів			Колоїдні метали, черні
			3-12	13-150	151-21100	
Кількість атомів	1	2	3-12	13-150	151-21100	
Середній діаметр (нм)	0,24-0,34	0,45-0,60	0,55-0,80	0,8-2,0	2-10	10-30
% поверхневих атомів	100	100	100	92-63	63-15	15-2
Кількість внутрішніх шарів	0	0	0	1-3	4-18	$> 18$

Збільшення розміру кластера супроводжується певною структурною перебудовою (своєрідним фазовим переходом), в результаті якого поступово зникають відмінності фізичних властивостей кластера і компактного металу. Ці відмінності були спричинені високим значенням співвідношення поверхневої енергії в кластері до об'ємної. Вони перш за все стосуються зміни теплофізичних властивостей кластерів. Температура плавлення і температура Дебая у малих частинок нижчі, ніж у масивного металу. Необхідно відмітити,



що деякі частинки взагалі втрачають кристалічну структуру і стають аморфними. Це спостерігається на малих частинках Cd, Se, Fe, Cr. Коливання поверхневих атомів в кластері відбуваються з більшою амплітудою і меншою частотою, ніж в об'ємі компактного зразка, що обумовлено зміною фононного спектру і збільшенням теплоємності кластера порівняно з масивним зразком. Розрахунки показують, що для частинок таких розмірів правильна огранка, яка характерна для кристалів, все ще нестабільна і має тенденцію до утворення частинок кулеподібної форми, ребра і вершини в яких округляються.

**Частинки з розмірами більше 30 нм** мають долю поверхневих атомів менше 2 % і вплив поверхневої енергії є невеликий. Але деякі властивості таких частинок відрізняються від властивостей компактного металу, хоча внутрішня структура, як правило, відповідає будові кристалів даного металу.

#### 4.2.2. Технологія отримання нанокластерів

**Газові безлігандні кластери** одержують в основному трьома способами за допомогою:

- надзвукового сопла;
- газової агрегації;
- випаровування з поверхні твердого тіла або рідини.

Схема одержання кластерів:

джерело кластерів → діафрагма → іонізація за допомогою електронних або фононних зіткнень → розділення за масою в мас-спектрометрі → реєстрація детектором.

**Джерела одержання кластерів.** Комірка Кнудсена, в якій твердо тіло або рідина нагріваються до тиску пари, що відповідає більшій довжині пробігу, ніж розмір отвору витікання атомів, молекул або кластерів. Розмір отвору повинен бути малим, щоб не порушувати термодинамічну рівновагу між газом і конденсованою фазою в комірці. Продукти витікання з комірки можуть включати мономери, димери, тримери тощо, причому їх інтенсивність експоненціально падає із збільшенням розміру кластера.

**Надзвукове сопло.** Газ розширюється із зони високого тиску через малий отвір діаметром  $D = 0,1-1$  мм у вакуум. За тиску  $P = 10^6$  Па (10 бар) середній пробіг молекул всередині камери на багато порядків менше величини  $D$ , що зумовлює багато зіткнень під час руху і розширенні газу в камері і приводить до стану, який близький до рівноваги. Під час витікання газу з сопла температура його різко знижується на відстані вже декількох сантиметрів, що веде до утворення кластерів з окремих атомів і молекул.

Якщо  $P_\infty$  – тиск пари над плоскою поверхнею рідини, то при  $P_\infty$  конденсація відбувається нескінченно довго. Для одержання конденсації за час роботи сопла необхідно отримати пересичений пар  $\Phi = P_k/P_\infty$ , який визначається тиском  $P_k > P_\infty$ . Кластер з радіусом  $r$  має більший тиск пари  $P_r$  порівняно з плоскою поверхнею. Вираз для зв'язку тиску пари у кластері із радіусом кластеру має вигляд

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{\sigma m}{kT\rho r},$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг краплі або кластера,  $\rho$  – густина,  $m$  – молекулярна або атомна маса. За  $P_r = P_k$  і перенасичені  $\Phi$  одержуємо критичний радіус кластера:

$$r = \frac{2\sigma m}{kT\rho \ln \Phi}$$

В результаті кластери за розмірами менші за  $r_k$  випаровуються, а більші – починають рости. Подібний процес характерний для атомної конденсації і забезпечує експоненціальне зменшення числа утворених кластерів за їх розмірами, при цьому кластер-кластерні зіткнення і кластерна конденсація рідкісна. Збільшення тиску в камері приводить до підвищення кількості великих кластерів за рахунок кластер-кластерних зіткнень.

**Ліганд-стабілізація.** Структура ізольованої наночастинки може відрізнитись від ліганд-стабілізованої групи. Ліганд-стабілізацією є приєднання неметалевих іонних груп до металевих атомів або груп. Не завжди металеві наночастинки можуть розглядатись як ізольовані об'єкти. Деякі наночастинки, такі як алюміній, мають високу реакційну здатність. Якщо її розмістити на повітрі, то вона зразу окислюється киснем повітря і покривається шаром оксиду  $Al_2O_3$ . Цей шар може досягати товщини 3-5 нм. Наночастинки можуть бути одержані також в рідких середовищах, що виключає контакт з повітрям. В такому випадку з поверхнею наночастинки можуть зв'язуватись молекули розчинника або може бути додана поверхнево активна речовина (ПАР), така як олеїнова кислота. ПАР покриває наночастинку і перешкоджає агломерації. Такі металеві частинки називають **пасивованими**, оскільки вони покриті шаром іншої речовини.

**Формування кластерних систем шляхом газозфазного синтезу (конденсація пари).** Простий і розповсюджений спосіб одержання кластерів і наночастинок є випаровування металу, сплаву або напівпровідника за контрольованих температур в атмосфері інертного газу низького тиску з наступною конденсацією пари на охолодженій поверхні. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, яка випарена в розрідженій інертній атмосфері, швидше втрачає кінетичну енергію внаслідок зіткнень з атомами газу. Установки, які використовують принцип «випаровування – конденсації», відрізняються способом вводу випарованого матеріалу, способом підводу енергії для випаровування, робочим середовищем, організацією процесу конденсації, системою збору одержаного порошку. Підвід енергії може здійснюватись безпосередньо нагрівом металу в тиглі, пропусканням електричного струму через дріт, електродуговим розрядом в плазмі, лазерним випромінюванням, електронно-променевим нагрівом. Випаровування і конденсація може відбуватись у вакуумі, нерухомому інертному газі, потоці газу в струмені плазми. Охолодження може здійснюватись за рахунок розширення або завдяки контакту з холодною інертною атмосферою (підкладкою).

Основні закономірності утворення кластерів і нанокристалічних частинок методом випаровування і конденсації:

➤ утворення частинок відбувається в зоні конденсації, яка тим більше, чим менший тиск газу. Внутрішня межа зони конденсації знаходиться поблизу випаровувача, а її зовнішня межа під час зменшення тиску віддаляється від випаровувача і може вийти за межі камери; за тиску, який дорівнює декільком сотень Па, зовнішня межа знаходиться на відстані приблизно 0,1 м.

➤ під час збільшення тиску газу до декілька сотень Па середній розмір частинок швидко збільшується, а потім поступово наближується до граничного значення в області тисків біля 2500 Па.

➤ за однакового тиску газу розмір частинок збільшується із збільшенням молекулярної маси інертного газу.

➤ для об'ємних конденсатів більш характерними є частинки сферичної форми, а для поверхневого конденсату частинки мають огранку.

➤ метали, які мають більш високу температуру плавлення утворюють частинки меншого розміру.

**Механізми зародження кластерів.** Існує дві точки зору про механізм початкової стадії зародження частинок:

1) термодинамічна, згідно якої в переохолодженій (пересиченій) парі спонтанно виникають стійкі зародки, радіус яких  $r_{кр}$  визначають з умов термодинамічної рівноваги фаз з використанням мікроскопічного поверхневого натягу. В цьому випадку енергія кристалізації витрачається на утворення поверхні.

2) кінетична, згідно якої димери утворюються у випадку потрійного зіткнення атомів, причому один з них забирає теплоту конденсації і розсіює її в газі або віддає стінкам посудини. До димеру може приєднатись третій атом і так далі. Головну роль в процесі росту частинок грає більш холодний газ – носій (буферний газ), який здатний сприймати і розсіювати теплоту конденсації. Утворення стійких димерів повинне починатися на деякій відстані від випаровувача, який задає внутрішню межу зони конденсації.

Коли зростаюча агрегація досягає форми метастабільного ізомеру: тетраedr, 5-кутова біпіраміда, ікосаedr тощо, її подальший ріст уповільнюється через складість закріплення атомів, які поступають на щільно упаковані грані. Внаслідок цього може статися, що енергетично більш вигідним буде не подальший ріст кластерів, а поява нових зародків кластерів, які швидко адсорбують вільні атоми. Первинні метастабільні агрегації, які дифундують у газі, об'єднуються під час зустрічі з більш великими частинками. Цей процес закінчується на зовнішній межі зони конденсації, де температура газу знижується настільки, що охолоджені частинки вже не можуть коагулювати. В результаті на поверхню підкладки осідають аерозольні частинки, які мають дуже вузьке розподілення за розмірами. Із збільшенням тиску газу зона агрегації звужується і наближується до випаровувача. За тиску газу більше ніж декілька торр поблизу випаровувача утворюється хмара аерозольних частинок, які розносяться по об'єму камери конвекційними потоками газу.

### 4.3. Властивості ізольованих кластерів

#### 4.3.1. Основні властивості нанокластерів

**Кластери металів.** Число атомів (молекул) в кластері визначає його стан, форму і властивості. Кластер на початку росту може вести себе як рідина. Перехід до кристалу (фазовий перехід) регламентується числом атомів в кластері, яке визначається сортом кластера, наприклад, для  $N_a$  критичне число  $N_{кр}=1500$ . Електрони атомів металу, які складають ядро кластера, не колективізовані, на відміну від електронів тих же металів в компактному зразку. Вони формують дискретні енергетичні рівні. Під час переходу від масивного металу до кластера, а потім до атому (молекули) спостерігається перехід від делокалізованих  $s$ - і  $d$ -електронів, які формують зону провідності масивного металу, до локалізованих електронів, які утворюють дискретні енергетичні рівні в кластері, а потім до молекулярних орбіталей. Поява дискретних електронних полос в кластерах металів, розмір яких лежить в області 1-4 нм, супроводжується одноелектронними переходами.

**Кластери напівпровідників і молекул.** Напівпровідникові і молекулярні кластери також проявляють ряд унікальних властивостей. В напівпровідникових кластерах з'являються дискретні рівні енергії у валентній зоні і зоні провідності та зростає енергетична щільність між ними порівняно з масивними зразками. В результаті оптичні переходи між цими

рівнями набувають більшої енергії. При цьому, чим менший розмір кластера, тим більша енергія оптичного переходу. Це – **ефект блакитного зсуву** частоти випромінювання із зменшенням розміру кластера. Поява дискретних рівнів в кластерах характеризує їх як квантові точки з нульовою розмірністю.

Безлігандні кластери одержані майже для всіх елементів періодичної системи. Їх за специфічними властивостями можна виділити в наступні групи:

- кластери лужних і перехідних металів;
- вуглецеві кластери;
- кластери інертних газів;
- Ван-дер-Ваальсові кластери.

#### 4.3.2. Поверхнева енергія наночастинок

Найбільш стабільними є кластери, які складаються з певних «магічних» чисел атомів. Щоб інтерпретувати властивості кластерів слід враховувати, що із зменшенням розмірів кластери втрачають свої металеві властивості, навіть якщо масивні зразки їх мають. Тобто характер хімічного зв'язку в кластері і його властивості залежать від його розмірів. Зокрема, кластери золота стають металевими в інтервалі від 150 до 500 атомів, кластери ртуті – в інтервалі від 20 до 70 атомів, в кластерах натрію – від 10 до 300 атомів, кластери заліза на підкладці GaAs неметалеві за наявності 13 і металеві за наявності 35 атомів.

Розвинена поверхня ізольованих наночастинок змінює їх властивості. Поверхнева енергія впливає на термодинамічні умови фазових перетворень. В наночастинках можуть виникати фази, які не існують в даній речовині в масивному стані. Із зменшенням розміру частинок вклад поверхневої енергії ( $F_s$ ) у вільну енергію  $F = F_v + F_s$  ( $F_v$  – об'ємний вклад) збільшується. Якщо в масивних зразках за деякої температури стійка фаза 1, тобто  $F_v^{(1)} < F_v^{(2)}$ , то під час зменшення розміру з урахуванням  $F_s$  може виявитися, що

$$F_v^{(2)} + F_s^{(2)} \leq F_v^{(1)} + F_s^{(1)},$$

і за достатньо малих розмірів частинок стійкою буде фаза 2. З цієї умови слідує, що для зменшення повної енергії системи може виявитися більш ймовірною така деформація кристалу, за якої поверхнева енергія буде зменшуватись. Подібне зменшення може бути реалізованим зміною кристалічної наноструктури частинки порівняно із кристалічною структурою масивного зразка. Поверхнева енергія мінімальна для щільно упакованих структур, тому для нанокристалічних частинок найбільш переважними є ГЦК або ГЦУ структури. Якщо поверхнева енергія є суттєвою порівняно з об'ємною, тому для зниження повної енергії системи може виявитися вигідною деформація кристалу, яка зводиться до зміни постійної ґратки і може привести до зміни кристалічної структури. Така зміна повинна привести до збільшення об'ємної енергії частинки, але вона може бути скомпенсована величиною поверхневої енергії, якщо поверхневий натяг в новій структурі менший, ніж в структурі масивних зразків. Частинок Ni, Mo, W і Ta з розмірами 5-10 нм мають ГЦК структуру замість нормальної ОЦК. Деякі частинки взагалі втрачають кристалічну будову і стають аморфними: очевидно аморфізація знижує поверхневу енергію, що виявлено на малих частинках Cd, Se та Fe і Cr. Наприклад, кластери золота з числом атомів менше 100 є не металами.

Порівняння відносної стабільності різних структурних модифікацій показало, що для кластерів, які містять менше ніж 150-300 атомів, найбільш стабільними є ікосаедричні форми. Існування стабільних ікосаедричних частинок металів розміром менше 10 нм

підтверджено багаточисельними експериментами. Число атомів в ікосаедричному кластері дорівнює 13, 55, 147, 309, 561 і так далі залежно від числа атомних шарів. Згідно розрахункам енергія 13-атомного ікосаедричного кластера на 17 % нижча за енергію ГЦК-кластера, причому ГЦК-кластери спонтанно переходять в ікосаедричну форму. Збільшення числа атомів в кластері приводить до швидкого росту енергії пружної деформації, яка пропорційна об'єму. В результаті в кластері більшого розміру зростання пружної енергії перевищує зменшення поверхневої енергії. Надслідком чого є дестабілізація ікосаедричної структури. Таким чином, є деякий критичний розмір, вище за який ікосаедричні структури стають менш стабільними, ніж кубічні або гексагональні, які характерні для наночастинок розміром більше 10 нм.

### 4.3.3. Застосування кластерів

Відмінність властивостей малих частинок від властивостей масивного матеріалу була відома і раніше, а тому використовувались в різних областях техніки. Прикладами можуть бути різного типу аерозолі, пігменти для одержання кольорового скла. Порошки з надмалих частинок є більш ефективними каталізаторами, ніж масивні зразки з тих же матеріалів для розділення газових сумішей і зберігання газів. Суспензії металевих наночастинок використовують як присадки до моторних масел для відновлення зношених деталей двигунів безпосередньо в процесі роботи. В авіації застосовують радіопоглинаючі матеріали, в матриці яких розподілені дрібно-дисперсні металеві частинки. Нитковидні монокристали (вуса) і полікристали (волокна) мають дуже високу міцність  $\sim 24,5$  ГПа, що в 10 разів вища за міцність сталевого дроту. Завдяки цьому їх використовують в якості наповнювачів легких композитних матеріалів аерокосмічного застосування. Магнітні кластери, які складаються з атомів перехідних металів, лантаноїдів, актиноїдів мають індивідуальний магнітний момент, що дозволяє керувати їх властивостями за допомогою зовнішнього магнітного поля. Такі кластери використовують в процесорах для квантових комп'ютерів.

Швидкий розвиток науки про кластери привів до виникнення нових важливих для практичного застосування напрямків досліджень, таких як збудження кластерів надпотужними ультракороткими лазерними імпульсами; взаємодія високоенергетичних кластерів з твердою поверхнею і між собою; застосування кластерних пучків для напилення плівок. Дуже важливим напрямком для практичного застосування є дослідження фулеренів та вуглецевих нанотрубок. Вирішення проблем, які пов'язані із збудженням кластерних пучків надпотужними ультракороткими лазерними імпульсами і застосуванням лазерного збудження кластерів для генерації рентгенівського випромінювання і нейтронів, мають важливе практичне значення для термоядерного синтезу.

Антимікробні та антивірусні властивості іонів срібла людству відомо вже давно. На відміну від антибіотиків, що вбивають не тільки шкідливі віруси, але і уражені ними клітини, дія наночастинок вибіркова: вони діють тільки на віруси, клітина при цьому не пошкоджується. Справа в тому, що оболонка мікроорганізмів складається з особливих білків, які під час ураження наночастинками перестають постачати бактерію киснем. Вона більше не може окисляти своє «паливо» – глюкозу, і гине, залишившись без джерела енергії. Віруси, які взагалі не мають ніякої оболонки, теж гинуть під час зустрічі із наночастинками. Клітини людини і тварин не руйнуються під час контакту з наночастинками. На відміну від хімічних засобів знезараження, аерозолі на основі наночастинок не токсичні і не шкодять здоров'ю людей і тварин.

## 4.4. Вуглецеві наноструктури

### 4.4.1. Електронна структура атому вуглецю

Вуглець має декілька алотропних модифікацій, серед яких найбільш відомі графіт і алмаз. Можна згадати також карбін-лінійні полімерні ланцюги ( $=C=C=C=$ ) або ( $-C\equiv C-C\equiv$ ), фулерени, сферичні і еліпсоїдальні молекули (наприклад,  $C_{60}$  і  $C_{70}$ ), аморфний вуглець (сажа). Графіт – найбільш стабільна за звичайних умов модифікація, що має характерну шарову будову.

Атом вуглецю може знаходитись у різних валентних станах і утворювати зв'язки різних типів. Це обумовлює різноманітність вуглецевих структур. В стабільному стані вуглець має конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^2$  ( $n = 1, 2, \dots$  – головне квантове число,  $s$ - і  $p$ -орбітальний механічний момент). В цьому випадку вуглець двовалентний. В більшості хімічних сполук вуглець виступає як чотиривалентний елемент. Чотиривалентний збуджений стан атому вуглецю має місце під час переходу електрону із стану  $2s$  в стан  $2p$ . Йому відповідає конфігурація  $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ . Енергія, яка витрачена на збудження компенсується енергією, яка виділяється під час утворенні зв'язків. Електронна структура основного і збудженого станів вуглецю наведена на рис. 4.3.

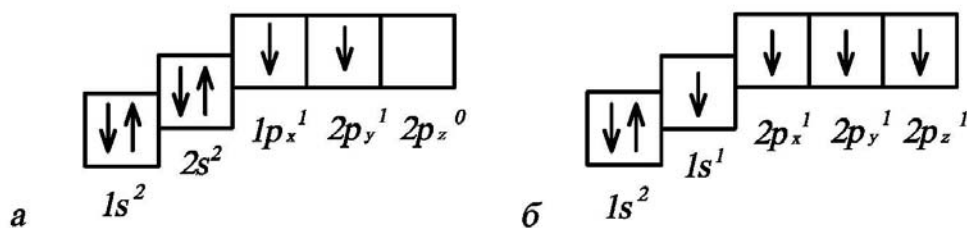


Рис. 4.3. Електронна структура вуглецю: а – основного стану; б – збудженого стану

**Атомна орбіталь** – це частина простору, в якій ймовірність перебування електрона є максимальною.

Відомі два типи зв'язків між електронами (рис. 4.4). Простий ковалентний зв'язок, який називається  $\sigma$ -зв'язком, а електрони, які його утворюють –  $\sigma$ -електронами. Зв'язки, які утворені електронними хмарами, що розташовані перпендикулярно до площини молекули, називаються  $\pi$ -зв'язками, а утворюючі дані зв'язки електрони –  $\pi$ -електронами. За різних комбінації  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язки утворюють три стани атомів вуглецю. Параметри і типи ковалентних зв'язків вуглецю представлені в таблиці 4.4.

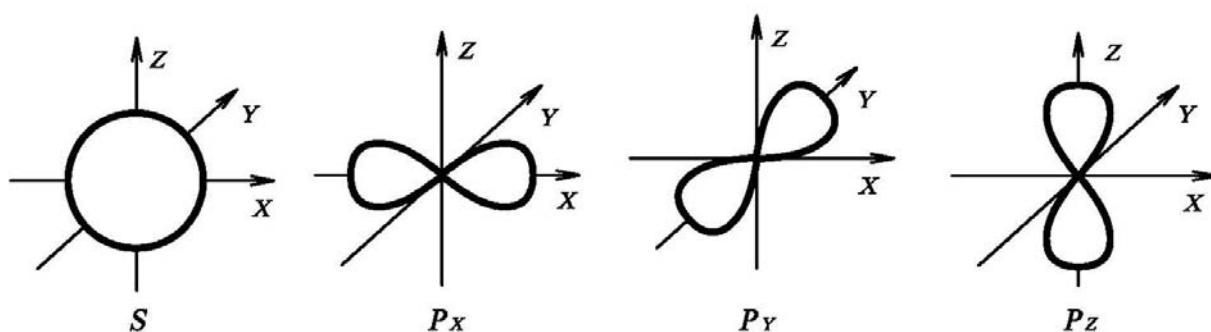


Рис. 4.4. Атомні  $s$ -,  $p$ - орбіталі

Таблиця. 4.4. Параметри ковалентних вуглець-вуглецевих зв'язків

Ковалентний зв'язок	Тип гібридизації атому вуглецю	Довжина зв'язку, (нм)	Кут між гібридними орбіталями	Енергія зв'язку, кДж/моль	Форма молекули
C – C	$sp^3$	0,154	$109^{\circ}28'$	350	Тетраедрична
C = C	$sp^2$	0,134	$120^{\circ}$	610	Площинна
C $\equiv$ C	$sp$	0,120	$180^{\circ}$	830	Лінійна

$sp^3$  - гібридизація, з тетраедричним розташуванням чотирьох  $\sigma$ -зв'язків, які одержані в результаті взаємодії одного  $s$ -електрону і трьох  $p$ -електронів, – відповідає ідеальній структурі алмазу. Ці електронні стани утворюють повністю заповнену електронами валентну зону. Схема утворення чотирьох  $sp^3$  - гібридних орбіталей представлена на рис. 4.5.

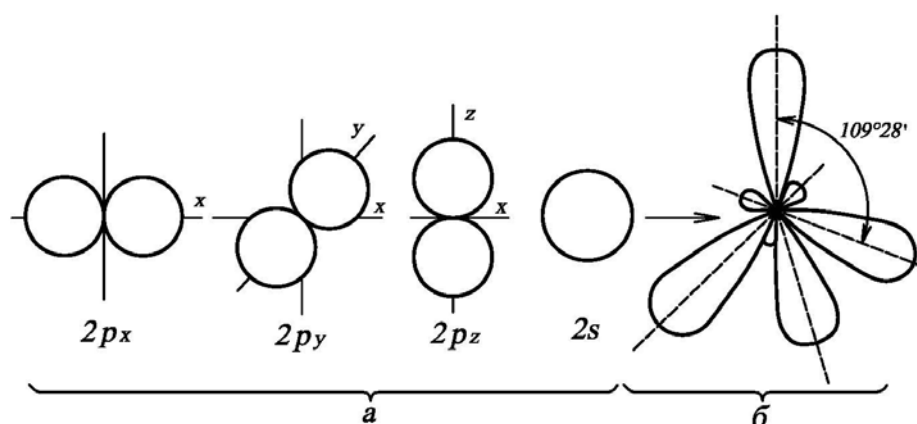


Рис. 4.5. Схема утворення чотирьох  $sp^3$  - гібридних орбіталей: а – негібризовані орбіталі атому вуглецю; б – орбіталі атому вуглецю в стані  $sp^3$  - гібридизації

$sp^2$  - гібридизація – характеризується трьома  $\sigma$ -зв'язками, а один  $\pi$ -зв'язок перпендикулярний площі, в якій локалізовані  $\sigma$ -зв'язки. Атоми вуглецю в стані  $sp^2$  - гібридизації утворюють планетарні структури. Такому стану відповідає структура графіту і графену. Схема утворення трьох  $sp^2$  - гібридних орбіталей представлена на рис. 4.6.

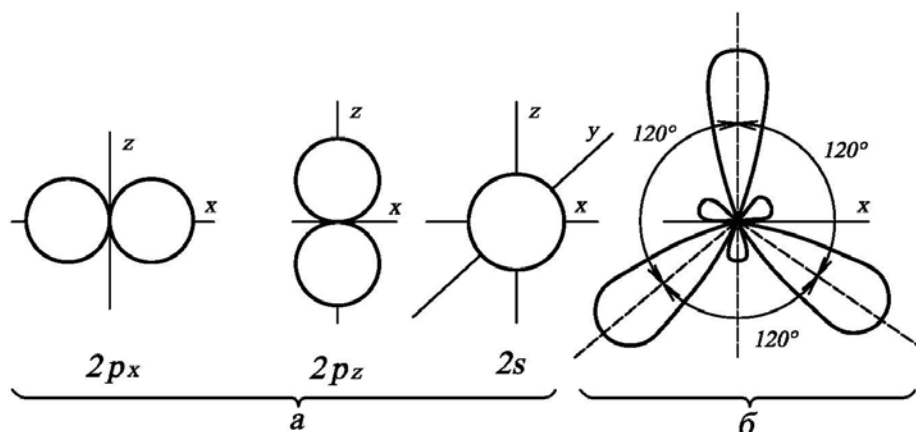


Рис. 4.6. Схема утворення трьох  $sp^2$  - гібридних орбіталей: а – негібризовані орбіталі атому вуглецю; б – орбіталі атому вуглецю в стані  $sp^2$  - гібридизації

**sp - гібридизація** – утворюється з двох  $\sigma$ -зв'язків і двох  $\pi$ -зв'язків і відповідає так званому карбіну, який має лінійний полімерний ланцюг  $-C\equiv C-C\equiv C-$  або  $=C=C=C=$  типу. Утворення такого зв'язку представлено на рис. 4.7.

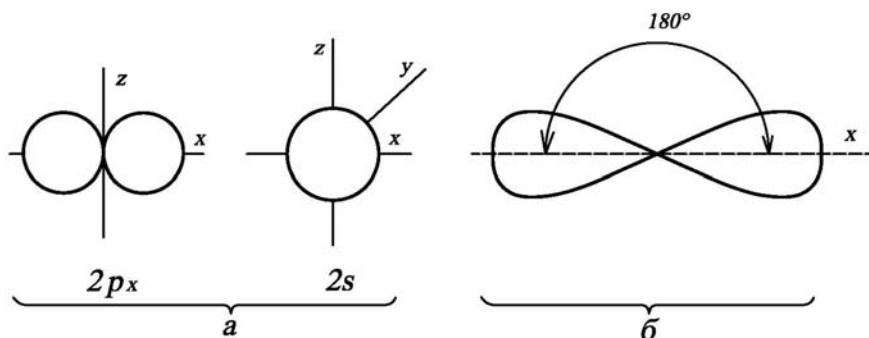


Рис. 4.7. Схема утворення двох  $sp$ -гібридних орбіталей: а – негібридизовані орбіталі атому вуглецю; б – орбіталі атому вуглецю в стані  $sp$ -гібридизації

$\pi$  – зв'язок менш міцний, ніж  $\sigma$ -зв'язок, а його електрони легше зміщуються у бік одного з вуглецевих атомів.

#### 4.4.2. Графіт

**Структура графіту.** Графіт – найбільш стабільна за звичайних умов модифікація вуглецю, яка має характерну пошарову будову. Свою назву графіт одержав від грецьк. – писати. Вміст графіту в сланцях і гірських породах складає 3-50 %, у вугіллі – 60-85 %.

Кристалічна гратка графіту буває гексагональною (рис. 4.8) і ромбоєдричною. Гексагональна гратка складається з паралельних шарів (базисних площин), які утворені правильними шестикутниками з атомів вуглецю. Вуглецеві атоми кожного шару розташовані навпроти центрів шестикутників, які знаходяться в сусідніх шарах (нижньому і верхньому); положення шарів повторюється через один, а кожний шар зсунутий відносно іншого в горизонтальному напрямку на 0,1418 нм.

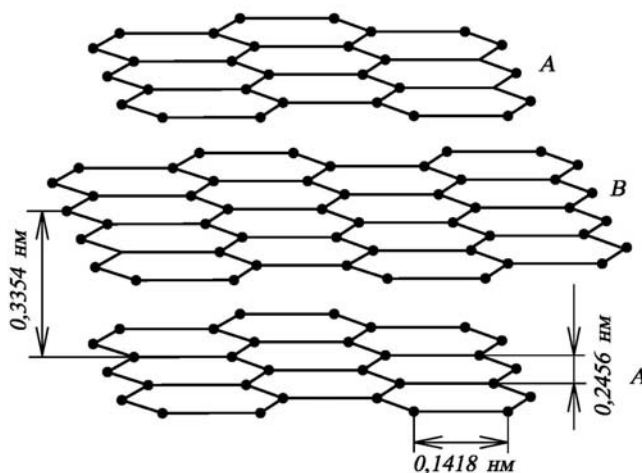


Рис. 4.8. Кристалічна гратка графіту. А, В – вуглецеві шари

Концентрація вакансій в графіті збільшується під час його нагрівання, за 3650 °С досягає 0,5 атомних %.

**Одержання графіту.** Кристалічний графіт добувають з руд. Штучний графіт одержують різними способами. Вихідною сировиною для одержання графіту – нафтовий або



металургійний кокс, антрацит і пек. Окремі частинки вихідних вуглецевих матеріалів в результаті карбонізації під час відпалу зв'язуються в монолітне тверде тіло, яке потім зазнає графітізації (кристалізації) з нагріванням до 2600-3000 °С.

**Рекристалізований графіт** одержують термомеханічною обробкою суміші, яка містить кокс, пек, природний графіт і карбідоутворюючі елементи.

**Пірографіт** одержують піролізом газоподібних вуглеводів з осадженням утвореного вуглецю з газової фази на підкладку з графіту. Осадки мають кристалічну структуру різного ступеня досконалості – від неупорядкованої (піровуглець) до впорядкованої (пірографіт). Піровуглець і алмази утворюються при осадженні атомів вуглецю на тверду підкладку.

**Карбідний графіт** утворюється при термічному розкладі карбідів.

В ромбоєдричній ґратці положення плоских шарів повторюється не через один шар, як в гексагональній, а через два. В природному графіті наявність ромбоєдричної структури досягає 30 %, в штучно одержаному графіті є тільки гексагональна структура. За температури 2230-3030 °С ромбоєдричний графіт повністю переходить в гексагональний. Всередині шару зв'язки між атомами ковалентні, які утворені  $sp^2$  - гібридними орбіталями. В шарах атом вуглецю міцно зв'язаний з трьома сусідніми атомами, які знаходяться на відстані 0,142 нм. Відстань між шарами для природного графіту за нормальних умов – 0,335 нм, а взаємодія між ними здійснюється Ван-дер-Ваальсовими силами. Енергія зв'язку між шарами гексагонального графіту складає 16,75 Дж/моль (15 °С). Енергія зв'язку С-С в шарі 167,6 Дж/моль (1118 °С). Звичайний графіт має гексагональну елементарну комірку з параметрами  $a=b=0,2464$  нм,  $c=0,6701$  нм,  $z=4$ .

**Властивості графіту.** Графіт – речовина чорного або сірого кольору з металевим блиском. Його властивості залежать від походження або способу одержання. Найбільш правильні кристали утворює мінерал цейлонських родовищ. Характерна особливість штучно отриманого графіту – його пористість, яка суттєво впливає на всі властивості графіту. Об'єм пор складає від 2-3 % для пірографіту та – 80-85 % для інших видів графіту. Висока анізотропія властивостей монокристалів графіту обумовлена будовою його кристалічної ґратки. Мала частина електронів (приблизно 1 на 18000 атомів) знаходиться в зоні провідності і обумовлює металевий зв'язок між шарами. Він вносить незначний вклад в енергетику взаємодії між шарами, яка визначається в основному Ван-дер-Ваальсовими силами, але суттєво визначає властивості графіту (теплопровідність і електропровідність), наближуючи їх до металу, і задає характерний металевий блиск. Монокристали графіту діамагнітні, магнітна проникність велика в напрямку, що перпендикулярний до базисних площин, і незначна в паралельному напрямку. Знак коефіцієнта Холла змінюється з позитивного на негативний за 2100 °С.

**Теплопровідність.** В монокристалі графіту перенесення тепла відбувається головним чином вздовж шарів атомів вуглецю, що призводить до анізотропії теплопровідності. Теплопровідність графіту визначається тепловими коливаннями кристалічної ґратки. Коливанням ґраток відповідає рух квазічастинок – фононів. Фононна провідність повністю визначає теплопровідність графіту в напрямку, який перпендикулярний шарам. В напрямку паралельному шарам перенесення тепла здійснюється також носіями заряду. Тоді коефіцієнт теплопровідності в цьому напрямку  $\lambda_a$  може бути представлений як

$$\lambda_a = \lambda_e + \lambda_p$$

де  $\lambda_e$  – теплопровідність, яка обумовлена носіями заряду;  $\lambda_p$  – теплопровідність ґратки в напрямку шарів. Для анізотропного графіту температурна залежність теплопровідності має максимум, коли температура дорівнює 120-200 К. Для монокристалів графіту відношення

значень теплопровідності в напрямках, які паралельні і перпендикулярні базисним площинам (коефіцієнт анізотропії  $k$ ), може досягати 5 і більше.

**Теплоємність.** Класична теорія дає значення теплоємності для кристалів графіту в температурному інтервалі 2200-3200 К приблизно 25 Дж/(моль·К). Потім вона починає зростати по експоненціальному закону, що пояснюється збільшенням концентрації вакансій в кристалічній ґратці.

**Теплове розширення** має анізотропію, яка характеризується відношенням коефіцієнта розширення зразка в паралельному і перпендикулярному напрямках. В напрямку базисних площин теплове розширення графіту до 427 °С від'ємне (тобто графіт стискається), а вище – стає позитивним. В напрямку, який перпендикулярний базисним площинам теплове розширення позитивне, температурний коефіцієнт лінійного розширення практично не залежить від температури і перевищує більш ніж у 20 разів середнє абсолютне значення цього коефіцієнту для базисних площин.

**Фазові перетворення.** За атмосферного тиску вище 2000°С графіт сублімує, а у парі виявляються молекули, які містять від одного до семи атомів вуглецю. За високих тисків і нагрівання утворюється алмаз (рис. 4.9). Потрійна точка (графіт-рідина-пар): температура 4130°К, тиск 12 МПа.

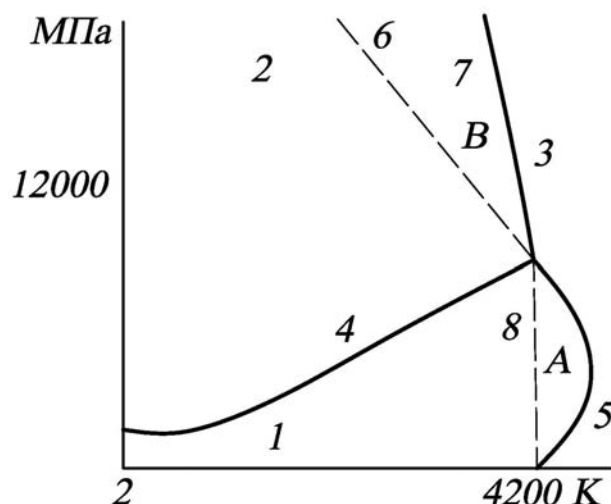


Рис. 4.9. Діаграма стану вуглецю: 1 і 2 – області стійкості відповідно графіту і алмазу; 3 – область існування розплаву вуглецю; 4 – лінія рівноваги графіт-алмаз; 5, 6, 7, 8 – лінії плавлення відповідно графіту, метастабільного графіту (границя існування метастабільного графіту в полі алмазу), алмазу і метастабільного алмазу в полі графіту; А і В – області існування термодинамічно нестійкого алмазу і графіту відповідно

**Механічні властивості.** В інтервалі температур від 20 до 2000°С графіт крихкий. Найбільш високу міцність має рекристалізований графіт. Високі антифрикційні властивості графіту обумовлені легкістю ковзання одного вуглецевого шару відносно іншого під дією малих напружень зсуву в напрямку базисних площин. Коефіцієнт тертя по металах (для робочих швидкостей до 10 м/с) складає 0,03-0,05. Для пірографіту під дією напружень в напрямку, який перпендикулярний базисним площинам, він складає 0,4-0,5. Після опромінення графіту нейтронами його фізичні властивості змінюються: питомий електроопір зростає, а міцність, модуль пружності і теплопровідність зменшується на порядок. Після відпалу за температур 1000-2000 °С властивості відновлюються до попередніх значень.

**Електропровідність графіту.** В полікристалічних вуглецевих матеріалах загальна електропровідність визначається двома складовими: металевою електропровідністю кристалітів і провідністю аморфного вуглецю в напівпровідниковому стані (на границях зерен). Цим обумовлена екстремальна залежність електропровідності багатьох графітових матеріалів від температури: електропровідність напівпровідника з ростом температури падає, а металу – зростає. Тому існує мінімум на температурній залежності електроопору, причому його положення зміщується в область більш низьких температур за умови удосконалення кристалічної структури зразка і наближені її до ідеальної графітової. Найбільшу електричну провідність має рекристалізований графіт. Електричні властивості графітів можуть сильно змінюватись в залежності від ступеня кристалічного впорядкування.

**Застосування графіту.** Графіт широко використовують в металургії для виготовлення плавильних тиглів, в якості контактів ковзання для електричних машин, насосів, компресорів, твердого мастильного матеріалу для підшипників ковзання, для виготовлення електродів і нагрівальних елементів електричних печей, в атомних реакторах, в хімічній промисловості, як наповнювач полімерів, в протигазах тощо. Графіт достатньо інертний, навіть до агресивного фтору, але помітне окислення на повітрі починається за температури вищій за 500 °С.

За певних умов, наприклад, за температури 4000 К та достатнього тиску вуглецевої пари можуть утворюватись нанотрубки (НТ). Структура одношарових НТ показана на рис. 4.10. Діаметр нанотрубки визначається кількістю шестикутників що вписуються в коло, діаметр якого дорівнює діаметру НТ. Шестикутники можуть бути орієнтовані так, як показано на рис. 4.10, б. Тоді електронам провідності легше рухатися вздовж осі НТ. Тому НТ має металеву електропровідність. За іншої орієнтації шестикутників (рис. 4.10, а) НТ є напівпровідником. НТ мають рекордну міцність (40 000 Н/мм<sup>2</sup>), тому можуть бути використані в КМ вуглець-пластик та вуглець-метал.

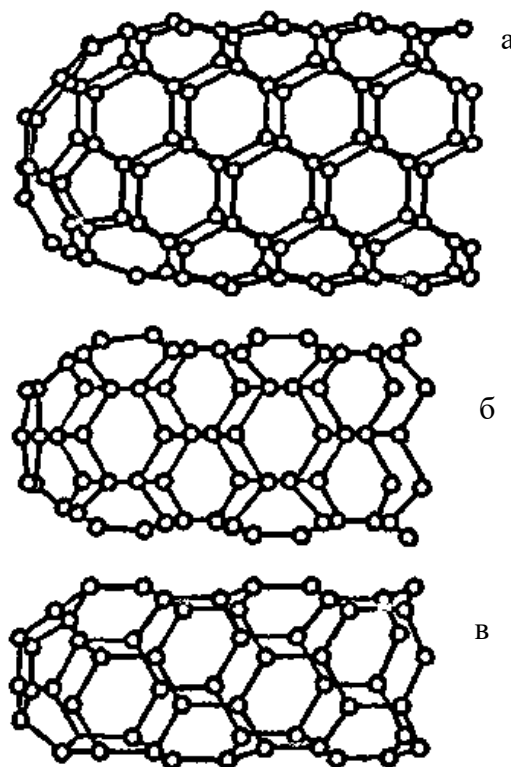


Рис. 4.10. Структура одношарових нанотрубок діаметром 0,7 нм (а), 0,47 нм (б) та 0,39 нм (в), торці яких закриті напівмолекулами фулеренів C<sub>60</sub>, C<sub>36</sub> та C<sub>20</sub> відповідно

### 4.4.3. Графен

**Структура графену.** Графен – це двомірна атомна площина, яка складається з правильних шестикутників, в вершинах яких знаходяться атоми вуглецю (рис. 4.11).

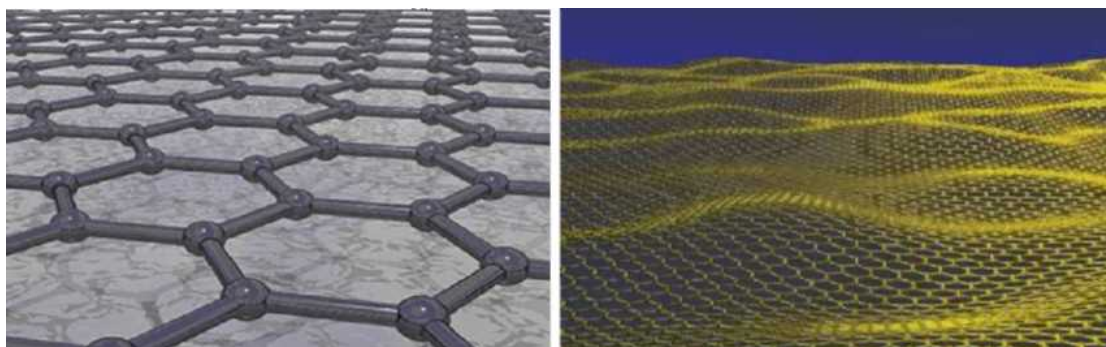


Рис. 4.11. Структура графену: а – ідеальна; б – з температурними викривленнями

**Основні властивості графену.** Величина модуля Юнга графену дорівнює  $1 \pm 0,1$  ТПа, що є близькою до модуля Юнга бездефектних вуглецевих нанотрубок. Якщо припустити, що товщина графенового шару 0,335 нм, тоді величина міцності на розрив складає  $130 \pm 10$  ГПа. Графен характеризується також високими значеннями тепло- і електропровідності. Це вказує на великі можливості потенціального використання графену в різних сферах.

**Одержання графену.** Процедура відділення графенових шарів від графіту є складною. Один із шляхів практичного використання унікальних властивостей полягає у виготовленні композитів полімер-графен. Для цього графіт хімічно окислюють, після чого обробляють ультразвуком для розщеплення. Окремі графенові шари розчиняють спільно з полімером в розчиннику з наступним відновленням з метою вилучення кисневих груп.

**Електронні властивості графену.** Провідні  $\pi$ -електронні стани в елементарній комірці мають певну просторову орієнтацію в напрямку, який перпендикулярний до  $C-C$  зв'язків. В цьому напрямку графен проводить електричний струм, а рух електронів можна представити як поширення електронних хвиль по атомним хвильоводах, досконалість яких порушується дефектами і тепловими коливаннями атомів.

Провідність графену у напрямку вздовж  $C-C$  зв'язків є низькою, оскільки електрони зазнають суттєвого розсіювання на періодично розташованих атомах вуглецю. В результаті тільки електрони з певною енергією можуть проходити в цьому напрямку, що створює енергетичний зазор, який аналогічний зазору в напівпровідниках.

В графені в утворенні двомірної кристалічної структури вуглецю у вигляді шестикутників за участю ковалентного зв'язку приймають участь три електрони. Хвильові функції четвертого електрону простягаються за межі графенової площини з обох боків. В результаті вуглець стає катіоном, а графеновий шар набуває позитивного заряду. Необхідно мати на увазі, що відстань між катіонами в ковалентному зв'язку менша, ніж при металевому або іоному зв'язку. В таких умовах досягається висока рухливість електронів. В таблиці 4.5. наводяться порівняльні дані рухливостей електронів для металів, напівпровідників і графену.

Таблиця 4.5. Рухливість електронів у неорганічних матеріалах

Матеріал	Cu	Ge	Si	Алмаз	GaAs	Вуглецеві нанотрубки	Графен
Рухливість електронів, ( $m^2/V \cdot s$ )	0,0035	0,38	0,15	0,18	0,85	10	20

#### 4.4.4. Фулерени та їх похідні

Фулерени, як нова форма існування вуглецю в природі поряд з давно відомими алмазом і графітом, були відкриті в 1985 р. під час спроб астрофізиків пояснити спектри міжзоряного пилу. Виявилось, що атоми вуглецю можуть утворювати високосиметричну молекулу  $C_{60}$ . Така молекула має 60 атомів вуглецю, розташованих на сфері із діаметром 0,71 нм. Молекула була названа на честь архітектора Р. Фуллера, який побудував дім із п'ятикутників і шестикутників. Поняття "фулерени" застосовують до широкого класу багатоатомних молекул вуглецю  $C_n$ , де  $n - 32$  і більше, а також до твердих тіл на їх основі. Найбільш стабільна молекула  $C_{60}$  містить фрагменти з 5-кратною симетрією (пентагони), які "заборонені" природою для неорганічних молекул. Очевидно фулерен є містком між неорганічною речовиною і органічною, між "живою" і "неживою" матерією. Це узгоджується з тим, що сам елементарний вуглець є основою життя на Землі.

**Утворення фулеренів і будова.** Зрізаний ікосаедр  $C_{60}$  утворюється самовільно за рахунок конденсації вуглецевого пару. Під час дії потужного лазерного випромінювання ( $\lambda=532$  нм,  $\tau=5$  нс,  $E=30-40$  мДж) на твердій графітовій мішені утворюється плазма з температурою 5000-10000 °С. Вуглець, що випаровується, захоплюється потоком гелію, зміщується з ним, охолоджується і конденсується в кластери. В кінці газового каналу вуглецева пара попадає в інтегруючий об'єм, де відбувається кластеризація. Далі відбувається адиабатично надзвукове розширення газу через сопло у велику вакуумну камеру і температура газу падає від майже кімнатної до  $\sim 1$  К. Потік холодних вуглецевих кластерів іонізується імпульсним лазером.

Кластер фулерену, щоб зберегтися в умовах постійних зіткнень з іншими кластерами, повинний мати дуже високу хімічну стабільність, не мати обірваних зв'язків, тобто валентність кожного атому повинна бути насиченою. Високосиметрична надзвичайно впорядкована молекула  $C_{60}$  (рис. 4.12) утворюється з хаосу конденсованих парів вуглецю. Згідно правила Ейлера жорстка фігура з будь-яким числом вершин  $n > 24$  може бути побудована з 12-п'ятикутників і  $(n-20)/2$  шестикутників. Це пояснює розподіл кластерів вуглецю з парним числом атомів. Саме такі молекули не мають обірваних зв'язків і тому повинні бути хімічно інертні.

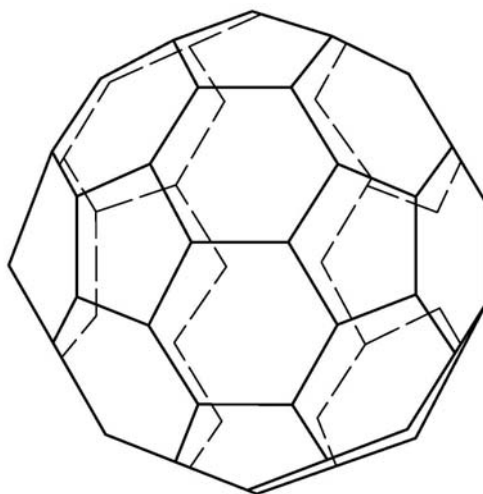


Рис. 4.12. Молекула фулерену

**Структура зв'язків у фулерені.** В молекулі  $C_{60}$  між атомами вуглецю встановлюються ковалентні зв'язки. Кожен атом вуглецю в молекулі  $C_{60}$  зв'язаний з трьома іншими атомами

вуглецю. При цьому утворюються правильні п'ятикутники (12) і неправильні шестикутники (20). Довжина зв'язку C-C у пентагоні складає 0,143 нм. Така ж довжина сторони гексагона, яка є загальною для обох фігур. Але сторона, яка є загальною між двома гексагонами становить 0,139 нм, в алмазі – 0,154 нм. Молекула C<sub>60</sub> має сферичну оболонку діаметром 0,71 нм з товщиною приблизно 0,1 нм. Внутрішня порожнина фулерена має діаметр 0,5 нм, яка може вмістити будь-який атом з періодичної таблиці Менделєєва.

**Властивості фулеренів.** Молекула C<sub>60</sub> зберігає стабільність в інертній атмосфері до 1700 К. Основні характеристики фулеренів представлені в таблиці 4.6. В присутності кисню спостерігається окиснення фулеренів вже за 500 К. При цьому утворюється аморфна структура, в якій на одну молекулу C<sub>60</sub> приходить 12 атомів кисню. Молекули фулеренів C<sub>60</sub> можуть приєднувати до 6 вільних електронів, що робить їх сильними окислювачами. Під дією УФ-випромінювання молекули C<sub>60</sub> можуть розщеплюватись. Під дією випромінювання фотодисоціюючого лазера молекула C<sub>60</sub> втрачає нейтральні фрагменти, які складаються з парного числа атомів, після чого розірваний фулереновий каркас знову замикається. Характер дисоціації різко змінюється за умови  $n = 32$ , коли вже невелика молекула фулерену зазнає таких напружень, які успішно протидіють її замиканню. Різке виділення енергії деформації при цьому викликає відділення великого нейтрального фрагменту. Розрахунки зміни енергії при дисоціації (враховуючи енергію зв'язку  $E = 6,21$  еВ для молекули C<sub>2</sub>) дають:

для процесу  $C_{62} \rightarrow C_{60} + C_2$  складає  $\Delta E = 0,7$  еВ,

для процесу  $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$  складає  $\Delta E = 11,2$  еВ.

Це свідчить про високу стабільність молекули C<sub>60</sub>.

Таблиця 4.6. Характеристики фулеренів

Характеристики фулерену C <sub>60</sub>	Одиниця вимірювання	Значення
Ентальпія утворення в кристалічному стані	МДж/моль	25,956
Ентальпія утворення в газовому стані	МДж/моль	2,33
Ентальпія сублимації (298 К)	МДж/моль	0,184
Ентальпія твердофазного переходу при 260 К	МДж/моль	0,0075
Густина фулериту C <sub>60</sub>	г/см <sup>3</sup>	1,69
Температура Дебая	К	46
Залишкова ентропія за 0 К	Дж/(К·моль)	4,8

**Фулерити.** Фулерени в кристалічному стані називають **фулеритами**. Їх отримують під час розпилення вуглецю в електричній дузі між двома вуглецевими електродами в інертному газі (He, Ar). Відділення фулеренів від основної маси аморфного вуглецю та графіту базується на властивостях фулеренів розчинятися в органічних розчинниках (в бензолі, толуолі, тощо) на відміну від графіту. Після фільтрування розчину і випаровування розчинника на дні посудини залишаються кристали фулеренів. Існують інші засоби виділення фулеренів з сажі, наприклад, нагріванням сажі у вакуумі. За температури біля 200 °С молекули фулерену вилітають із суміші і утворюють на підкладці мікрокристалічну плівку. Графіт і сажа при цьому залишаються в нагрівачі.

#### 4.4.5. Вуглецеві нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) являють собою анізотропні об'єкти у вигляді пустотілого циліндру діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до ~ 1-10 мкм. Вони відносяться до самозібраних наноструктур і можуть складатися з одного або декількох згорнутих в циліндр гексагональних графітових шарів, мати відкриті або закриті кінці з напівсферою, яка може розглядатись як половина молекули фулерену. Незвичайним є те, що їх довжина на 2-3 порядки більша за лінійні розміри луски (20 нм) графіту. Їх одержують як з вуглецю, так і під час згортання графенового листа або графітових шарів. Вони вбудовані один в інший або закручені у вигляді рулону, причому в обох випадках мають одну загальну вісь. У всіх випадках відстань між шарами дорівнює 0,34 нм, тобто як між шарами в кристалічному графіті. На поверхні ВНТ атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шестикутників. Правильні п'яти- або семикутники є локальними дефектами в графітовому листі, які приводять до позитивної або негативної кривизни, а їх комбінації дозволяють одержати різноманітні форми вуглецевих поверхонь в тривимірному просторі. Їх геометрія визначає унікальні фізичні і хімічні властивості та можливість існування принципово нових матеріалів і технологій їх виробництва.

Вуглецеві нанотрубки за своєю структурою займають проміжний стан між графітом і фулеренами. Але багато властивостей ВНТ не мають нічого спільного ні з графітом, ні з фулеренами. Це дозволяє розглядати ВНТ, як самостійний матеріал, який має унікальні фізико-хімічні характеристики.

**Методи одержання вуглецевих нанотрубок.** Найбільш загальний засіб виготовлення як фулеренів, так і нанотрубок базується на застосуванні дугового розряду з графітовими електродами, де в якості буферного газу використовується He або Ar. Під час термічного випаровування графітового аноду утворюється плазма з іонів вуглецю, які під час охолодження конденсуються у вигляді сажі. Вона залежно від тиску буферного газу містить або фулерени (100-200 Торр) або багат шарові нанотрубки (500 Торр).

Атоми буферного газу виносять енергію, яка звільняється під час об'єднання вуглецевих фрагментів. Типова схема електродугової установки для виготовлення матеріалу, який містить нанотрубки і фулерени, а також інші вуглецеві структури показана на рис. 4.13.

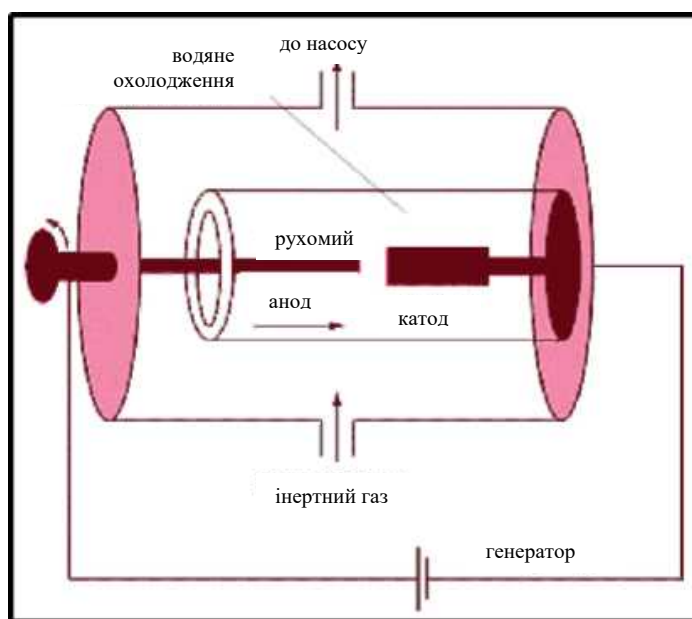


Рис. 4.13. Схема установки для одержання нанотрубок електродуговим методом

Відстань між електродами з електролізного графіту витримується автоматично на рівні 1-2 мм, струм дуги 50-100 А, напруга 20-30 В, температура плазми досягає 4000 К, що приводить до інтенсивного випаровування графітового аноду. Атоми вуглецю або його пари конденсуються на катоді або на охолоджених стінках камери і формують ВНТ, фулерени, наночастинки, сажу. Серед них багат шарові ВНТ, які частково прикріплюються до холодних поверхонь камери, а частково осідають на поверхні разом із сажею. В більшості випадків на катоді утворюється твердий осадок, який складається з наноструктур довжиною ~1 мкм і діаметром 20-60 нм, які містять одно- або багат шарові нанотрубки. Часто вони мають павутиноподібну структуру, простір якої заповнений вуглецевими наночастинками, аморфним вуглецем (сажею).

Для звільнення і очищення осаду від інших вуглецевих утворень використовують ультразвукову обробку в рідині: етанолі, толуолі, дихлоретані і інших неполярних розчинниках. В результаті диспергування можна отримати як окремі нанотрубки, так і нерозщеплені наноструктури. Для виділення сажі розчин після диспергування заливають в центрифугу. В результаті отримують розчин, в якому залишаються нанотрубки або наноструктури. Одношарові нанотрубки утворюються в результаті додавання в анод невеликої кількості домішок Fe, Co, Ni, Cd (каталізаторів). Крім того, одношарові нанотрубки можна отримати шляхом окислення багат шарових нанотрубок за рахунок обробки киснем під час помірного нагрівання для зняття зовнішніх шарів. Інший спосіб полягає в обробці киплячою азотною кислотою для усунення п'ятичленних графітових кілець, що призводить до відкриття кінців трубок. Реакційна спроможність наночастинок вища, ніж у нанотрубок, тому в результаті окислення доля нанотрубок в залишковому продукті збільшується.

**Метод лазерного випаровування** (лазерної абляції) – базується на випаровуванні поверхні графіту під дією інтенсивного лазерного опромінення. Метод дозволяє синтезувати в основному одношарові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) під час випаровування суміші вуглецю і перехідних металів лазерним променем з мішені, яка складається із сплаву металу з графітом. Пряме випаровування дозволяє забезпечити кращий контроль умов росту ВНТ з більшим виходом і вищою якістю. Атоми вуглецю під час випаровування починають накопичуватись і утворювати сполуки в місці знаходження частинок металевого каталізатора. В камері (рис. 4.14) скануючий лазерний промінь фокусується на мішені розміром 1-10 мм з метал-графіту, яка знаходиться в середовищі аргону (за підвищеного тиску) і є підігрітою до 1200 °С. Сажа, яка утворювалась під час лазерного випаровування, виноситься потоком аргону із зони високої температури і осаджується на охолоджений водою мідний колектор на виході з труби.

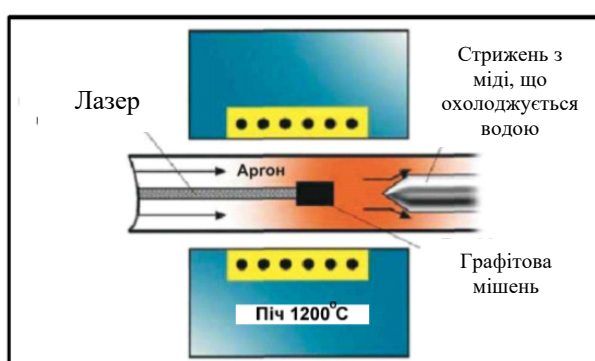


Рис. 4.14. Схема установки лазерної абляції



**Хімічне осадження з газової фази.** На рис. 4.15 представлена схема проведення процесу. Каталізатор у вигляді дисперсного металевого порошку засипається в керамічний тигель, який розташований у кварцовій трубці. Трубка розміщується в нагрівальному пристрої для підтримки температури в інтервалі від 700 до 1000 °С. По кварцовій трубці продувають суміш газоподібного вуглеводу ( $C_2H_2$ ) і буферного газу ( $N_2$ ) у співвідношенні 1:10. На поверхні каталізатора ростуть довгі вуглецеві нитки, багат шарові нанотрубки довжиною до десятків мікрометрів з внутрішнім діаметром від 10 нм і зовнішнім – 100 нм та графітові частинки. В цьому процесі важко отримати однорідні нанотрубки.

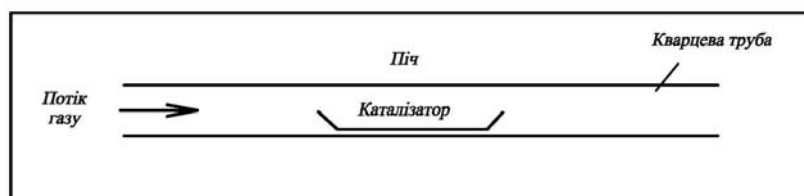


Рис. 4.15. Схема установки для одержання нанотрубок методом хімічного осадження

**Плазмохімічне висадження з газової фази (ПХО)** побудоване на розкладі газоподібного джерела вуглецю (метан, ацетилен або моноксид вуглецю) під дією високоенергетичного джерела (плазми або резистивно-нагрівальної котушки) на реакційно-активний атомарний вуглець. Далі відбувається його розпилення над розігрітою підкладкою, яка покрита каталізатором (Fe, Co, Ni та інші) і на якому осаджується вуглець. Синтез нанотрубок відбувається у два етапи: підготовка каталізатора і формування нанотрубок. Нанесення каталізатора відбувається розпиленням перехідного металу на поверхню підкладки, а потім хімічними або фізичними методами формують частинки каталізатора, на яких згодом відбувається ріст нанотрубок. Температура під час синтезу нанотрубок знаходиться в межах від 600 до 900 °С.

**Властивості вуглецевих нанотрубок.** Вуглецеві нанотрубки поєднують в собі властивості молекул та твердого тіла і можуть розглядатись як проміжний стан речовини. Геометрія наноструктур визначає унікальні фізичні і хімічні властивості, що дає можливість розглядати існування принципово нових матеріалів і технологій їх виробництва. Деякі з властивостей ВНТ наведені в табл. 4.7.

Нанотрубки проводять електричний струм краще за мідь, мають вищу теплопровідність порівняно з теплопровідністю алмазу, яка раніше вважалася рекордною. За умови зменшення діаметру одношарова вуглецева нанотрубка стає квантовим провідником (завдяки розмірному квантуванню в радіальному напрямку), що дозволяє розглядати її в якості одного з основних елементів наноелектроніки.

Унікальна анізотропія структури ВНТ дозволяє розглядати їх як одновимірні ( $R < 0,7$  нм) або двовимірні ( $R > 0,7$  нм) провідники. Високі емісійні властивості ВНТ визначаються їх анізотропною формою і високою електронною провідністю. Вони проявили себе, як джерела інтенсивної автоелектронної і термоелектронної емісії. Зовнішнє електричне, магнітне або електромагнітне поле може вільно проникати у ВНТ, змінювати їх провідність в певних умовах.

Таблиця 4.7. Порівняння загальних властивостей ВНТ із відомими даними

Властивості	Одношарові нанотрубки	Порівняння із відомими даними
Характерний розмір	Діаметр від 0,6 до 1,8 нм	Границя електронної літографії – 7 нм
Щільність	1,33-1,4 г/см <sup>3</sup>	Щільність алюмінію – 2,7 г/см <sup>3</sup>
Міцність на розрив	45 ГПа	Найміцніший сплав сталі руйнується за 2 ГПа
Пружність	Пружно деформується під будь-яким кутом	Метали та волокна із вуглецю руйнуються по межах зерен
Щільність струму	Оцінювання дає значення до 10 МА/см <sup>2</sup>	Мідні дроти згорають коли щільність струму досягає 1 МА/см <sup>2</sup>
Автоемісія	Активується коли напруга досягає 1-3 В на відстані 1 мкм	Молібденові голки потребують 50-100 В і є недовговічні
Теплопровідність	Передбачають до 6000 Вт/мК	Чистий алмаз має 3320 Вт/мК
Стабільність температури	До 2800 °С у вакуумі і 750°С на повітрі	Металеві дроти у схемах плавляться коли досягають температури 600 - 1000°С

**Механічні властивості вуглецевих нанотрубок.** Зв'язки між атомами вуглецю у графітовому шарі є найбільш міцними серед відомих, тому бездефектні ВНТ на два порядки міцніші за сталь і приблизно в чотири рази легші. Основним параметром нанотрубки, що характеризує її міцність на розтяг (стиск) є повздовжній модуль Юнга, який визначається виразом

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{2\pi R h \varepsilon},$$

де  $\sigma$  – повздовжнє напруження, яке визначається відношенням повздовжнього зусилля, що розтягує нанотрубку  $F$ , до площі поперечного перерізу кільця  $2\pi R h$  із товщиною стінок  $h = 0,34$  нм (відстань між шарами в графіті),  $\varepsilon$  – відносне видовження (змінення довжини) нанотрубки,  $R$  – радіус нанотрубки.

Порівняльні значення модуля Юнга наведені в табл. 4.8.

Таблиця 4.8. Значення модуля Юнга для різних матеріалів

Матеріал	Модуль Юнга, $E$ , ( $10^9$ Н/м <sup>2</sup> )
Цегла	14
Кістка кінцівки	15
Сталь	200
Іридій	520
Вуглецева нанотрубка	1000

Величина модуля Юнга одношарової нанотрубки перевищує сталь у 5 разів і досягає рекордно високого значення ( $\approx 1$  ТПа).

Висока жорсткість нанотрубок поєднується з їх гнучкістю, низькою питомою вагою і хімічною стабільністю, що дає підстави для широкого їх застосування у майбутньому. Одна з

найбільш можливих структур такого матеріалу являє собою **композит на основі полімеру** з додаванням деякої кількості ВНТ.

**Залежність модуля Юнга від діаметра нанотрубок.** Аномально високі значення модуля Юнга притаманні тільки одношаровим нанотрубкам з відносно невеликою кількістю дефектів. ВНТ з високою густиною дефектів мають значно нижчий модуль Юнга ( $E \sim 100$  ГПа). В цьому випадку модуль Юнга обернено пропорційний діаметру багат шарових ВНТ (рис. 4.16) і числу шарів в ній: для джгутів нанотрубок будь-якого типу із діаметром меншим за 5 нм  $E$  має значення від 0,8 до 1,2 ТПа; для джгутів нанотрубок діаметром 7 нм і більше  $E$  не перевищує 100 ГПа, а в деяких випадках знижується до 10 ГПа.

Міцність на розрив визначає граничне відносне видовження зразка в умовах пружної деформації. Максимальне значення відносного видовження складає  $5,8 \pm 0,9$  %.

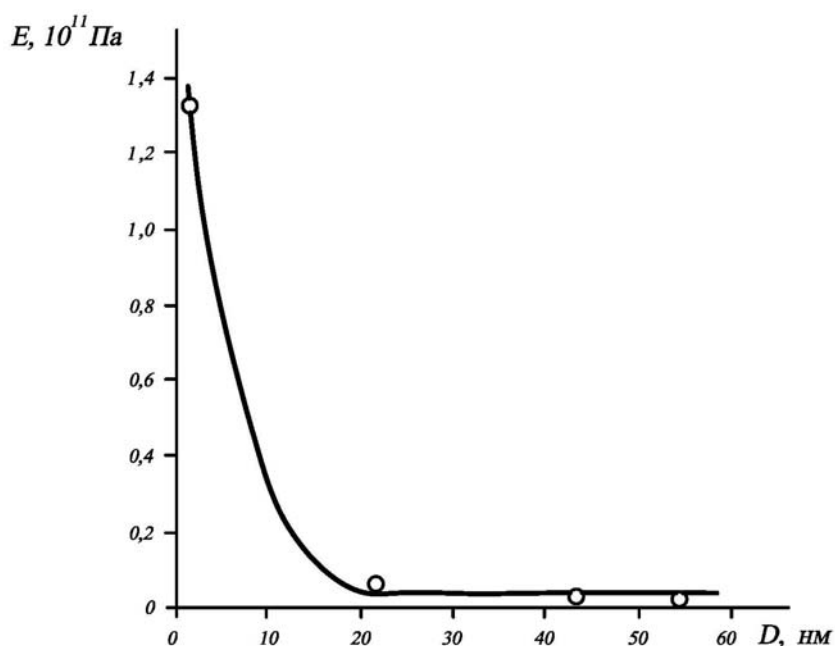


Рис. 4.16. Залежність модуля Юнга від діаметра нанотрубки

**Поперечна пружність.** Жорсткість нанотрубок відносно до радіального навантаження значно нижча, ніж при повздовжньому розтязі або стиску. Під дією радіального навантаження відбувається викривлення циліндричної структури нанотрубок. Значення модуля Юнга знаходиться у межах 3-40 ГПа. Невисокі значення поперечного модуля Юнга обумовлені великим діаметром ВНТ, наявністю внутрішньої порожнини і слабкими міжшаровими зв'язками.

**Пластичність вуглецевих нанотрубок.** Розрахунки показують, що максимальна величина відносного видовження для одношарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) досягає 20 %. Однак на практиці розрив ВНТ відбувається за відносного видовження  $\sim 6$  %. За високих температур ( $\sim 2000$  °С) величина відносного видовження може досягати сотень (280 %) відсотків, що супроводжується значним зменшенням (з 10 нм до 1 нм) їх діаметра. При цьому спостерігається ефект аномально високої пластичності ВНТ за підвищених температур.

## Частина 6. ПОРОШКОВІ МАТЕРІАЛИ

### 6.1. Загальні відомості про порошкові вироби

Порошкова металургія – це галузь, що охоплює виробництво порошків металів (сплавів, сполук), неметалевих матеріалів (графіту, тощо) і одержання з них виробів (напівфабрикатів, заготовок). При цьому основний компонент таких матеріалів не доводять до плавлення.

Сьогодні світове виробництво порошків металів (Fe, Cu, Ni, Co, Cr, W, Mo, V тощо) і їх сплавів, а також сполук (карбідів, боридів тощо) з частинками розміром від 0,1-1,0 мкм до 1 мм перевищує 1 млн. тонн за рік, а виробів з них – 550-650 тис. тонн. Щорічний приріст порошкової металургії становить від 6 % до 15 %.

Метод порошкової металургії цінний тим, що дає змогу отримувати матеріали, які іншими методами отримати неможливо. При цьому можна виділити наступні переваги:

- зниження затрат;
- енерго- і ресурсозбереження;
- використання відходів виробництва;
- високі техніко-економічні та експлуатаційні характеристики;
- прецензійне виробництво;
- відсутність додаткової обробки;
- отримання виробів з металів і неметалів (бронза + графіт);
- отримання виробів з хімічних сполук (оксидів, карбідів, нітридів);
- отримання виробів з матеріалів із заданою пористістю (підшипники ковзання, фільтри);
- отримання виробів з металів із значною різницею температури плавлення (W+Cu тощо);
- отримання виробів з особливими електричними, магнітними та іншими властивостями.

Недоліки:

- виготовлення виробів простої форми без гострих кутів та отворів;
- потреба у масовому виробництві.

Особливе місце серед порошкових матеріалів належить твердим сплавам, які отримують із порошків карбідів WC, TiC, TaC з додаванням порошку Co.

Порошкова металургія відзначається також мінімальними втратами матеріалів (до 10 разів) для виготовлення виробів, дає змогу значно зменшити кількість обладнання та робітників. Тому даний метод є високоефективним також для виготовлення деталей загального машинобудування або побутового призначення, які отримують литтям або обробкою різанням. Дані вироби виготовляють з порошків сталі, бронз, латуней та інших матеріалів. Їх, як і ливарні вироби, можна додатково обробляти різанням, піддавати термічній обробці.

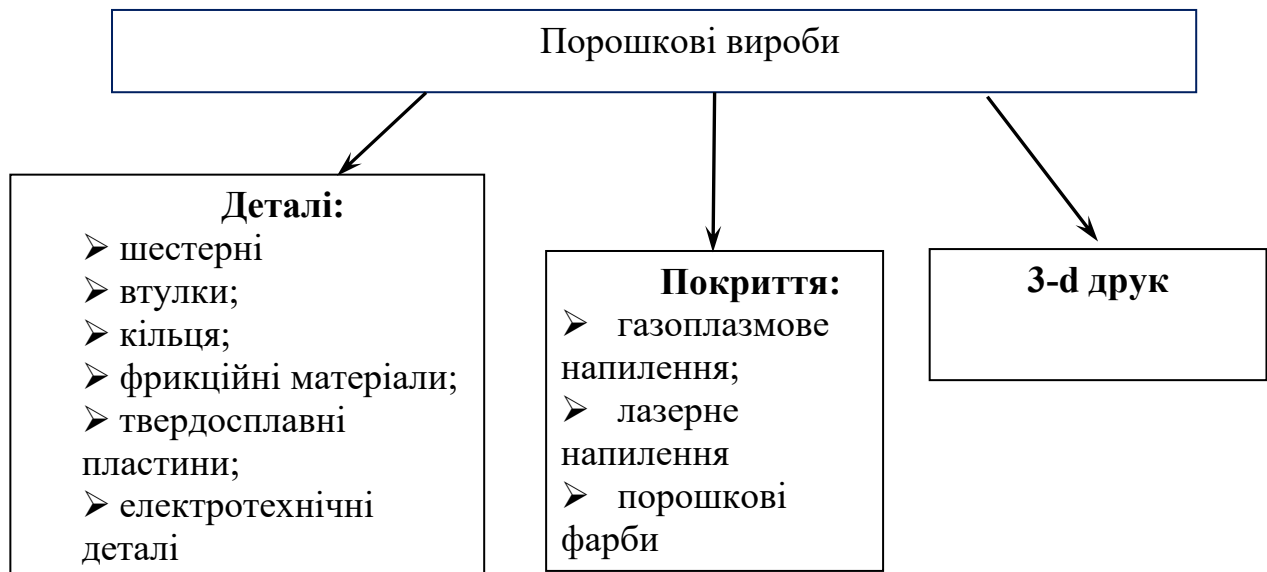
Технологічний процес порошкової металургії включає наступні стадії:

- одержання порошків;
- підготовку шихти;
- пресування (формування);
- спікання;
- додаткову обробку (гаряче допресовування, калібрування, просочування мастилами тощо).

**Класифікація порошкових виробів:**

➤ за призначенням – жароміцні, корозійностійкі, магнітні, різальні (рис.6.1, а), електроконтактні (рис. 6.1, б), антифрикційні (рис. 6.1, в), фрикційні (рис. 6.1, г);

- за щільністю – компактні, пористі;
- за хімічним складом – чисті матеріали, сплави, псевдосплави;
- за техноогією отримання.



а



б



в



г

Рис. 6.1. Загальний вигляд ріжучих вставок (а), електроконтактних матеріалів (б), антифрикційних втулок (в) та фрикційних матеріалів (г)

Порошкові матеріали ефективно використовують для отримання захисних та зносостійких покриттів. Джерелом тепла у випадку газополум'яного напилення (рис. 6.2, а) виступає ацетиленокисневе полум'я, температура якого не перевищує 3000 °С.

Використання газополум'яного методу характеризується відносною простотою вживаного обладнання (рис. 6.2, б) і вимагає наявності ацетилену і кисню. Розпилюючий матеріал, потрапляючи у факел ацетиленокисневого полум'я пальника, розігрівається до температури, близької до температури плавлення, і розганяється до швидкості 20-30 м/сек (рис. 6.2, в). Під час зіткнення з виробом розігріті частинки з'єднуються з поверхнею деталі і між собою, утворюючи достатньо щільне і рівномірне покриття (рис. 6.2, г).

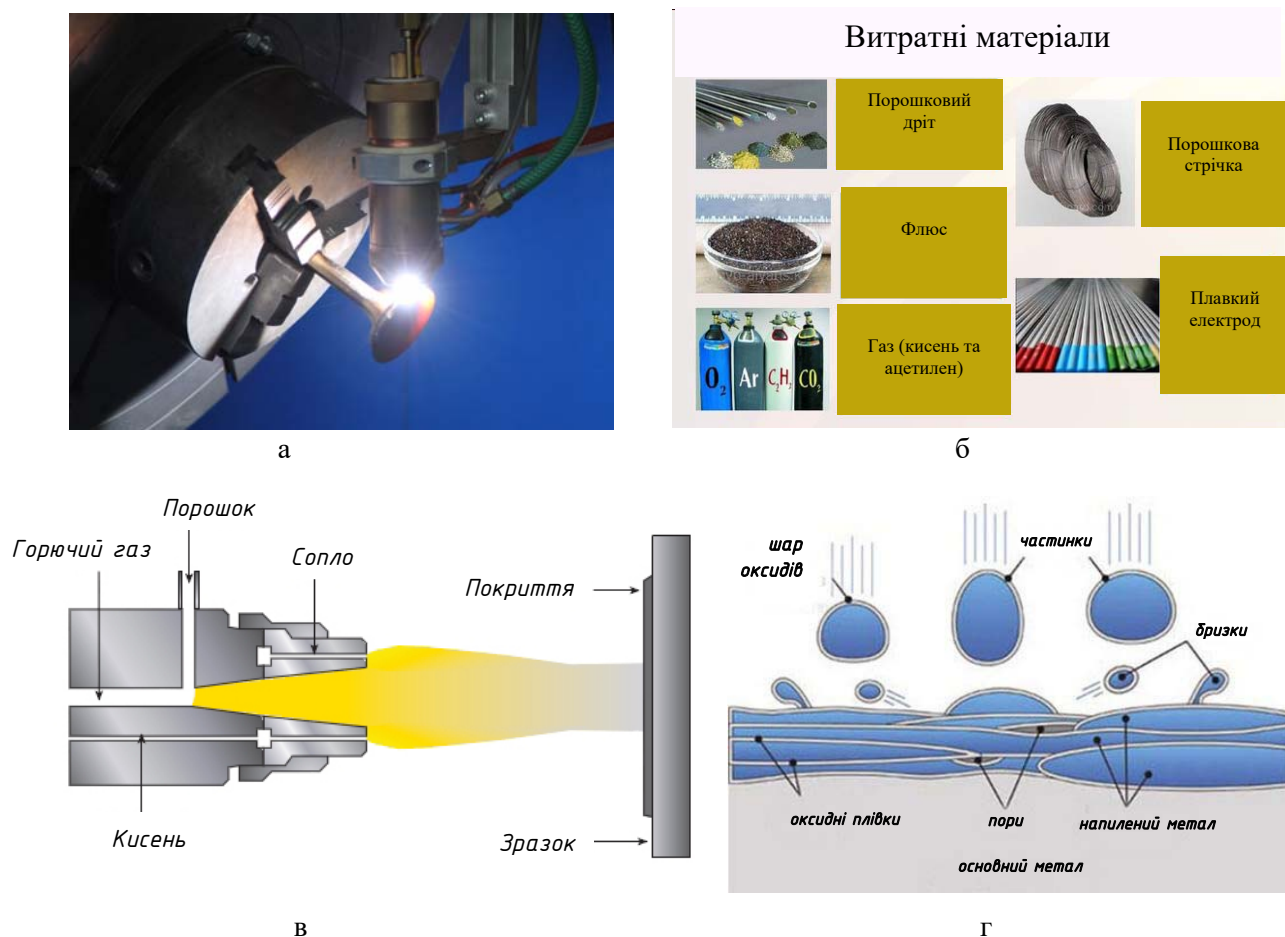


Рис. 6.2. Газополум'яне наплення (а), наплавлювальні матеріали (б), схема процесу газополум'яного наплення (в) та схема формування покриття (г)

За допомогою газополум'яних пальників наплюють полімерні матеріали (пластмаси), метали (алюміній, бронза, бабіт, нікель) і керамічні сполуки (оксид титану, оксид алюмінію). Розрізняють два способи подачі наплюваного матеріалу в ацетиленокисневе полум'я пальників: у вигляді порошку і у вигляді дроту. У газополум'яному пальнику Castodyn-8000 фірми Castolin-Eutectic (рис. 6.3) наплювальний матеріал подають у вигляді порошку.

Наплюваний матеріал з розміром часток до 100 мкм засипають в спеціальну ємність конусоподібної форми. Конструктивно газополум'яний пальник виконаний таким чином, що під час його роботи ємність з порошком знаходиться у верхній частині від газового каналу. Тому, окрім інжекції, значний вплив на рівномірну подачу порошку в область нагріву здійснює сила гравітації. Пальник виконаний в переносному варіанті. Габарити кейса (500×300×80 мм), вага 10 кг. Під час ремонту деталей машин у важкодоступних місцях або на висоті використовують малогабаритні газові балони ємністю 5 літрів, які розташовані на візку.



а



б

Рис. 6.3. Газополум'яний пальник Castolin-8000 (а) та металевий порошок (б)

Під час наплення порошкових матеріалів з різними теплофізичними властивостями в пальнику передбачено регулювання робочої суміші газів і зміну соплових насадок, що дозволяє отримувати якісні покриття як з тугоплавких ( $Al_2O_3$  і  $TiO_2$ ), так і легкоплавких (бронза, бабіт) матеріалів.

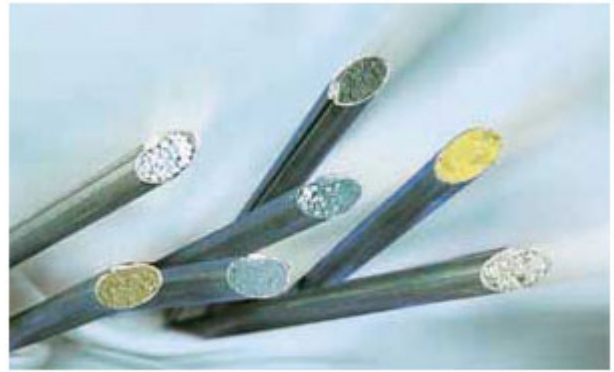
Газополум'яний пістолет Castodyn-8000 доцільно використовувати для відновлення розмірів (ремонт) унікальних металоємних, великогабаритних, нетранспортабельних виробів безпосередньо на місці їх експлуатації. Метод дозволяє проводити наплення як металевими, так і керамічними порошковими матеріалами. Використання спеціальних насадок-подовжувачів, що додаються до пальників, дає можливість здійснювати наплення внутрішніх поверхонь отворів діаметром від 100 мм на глибину 500 мм.

У газополум'яному металізаторі МК-40 фірми Metallisation Ltd (рис. 6.4) напильований матеріал подають у вигляді дроту. Джерелом нагріву розпилювального матеріалу (дроту) служить ацетиленокисневе полум'я. До агрегату по гнучких шлангах підводять гази: ацетилен, кисень і повітря. Введення розпилювального матеріалу здійснюють через приймальний конусний отвір, розташований по осі факела. Подача дроту у факел здійснюється притискними рамками, що приводяться в обертання повітряною турбіною. Швидкість подачі розпилюючого матеріалу у факел пальника регулюється плавно. У процесі можуть бути використані дроти звичайного технічного призначення, постійного хімічного складу (алюмінієва, цинкова, сталева, бронзова тощо), так і порошкові, хімічний склад яких може варіюватися. Потрапляючи у високотемпературну область факела, дріт розігрівається до температури плавлення і струменем стислого повітря розпиляється на дрібні частинки. При зіткненні з виробом розігріті частинки з'єднуються з поверхнею деталі і між собою, утворюючи досить щільне і рівномірне покриття.

Металізатор МК-40 призначений для нанесення захисних, фрикційних, антикорозійних і декоративних покриттів з дротяних матеріалів на металоконструкції, що працюють в умовах атмосферної корозії і ємностей для перевезення та зберігання різних матеріалів. Завдяки малій вазі і мобільності металізатор дозволяє здійснювати наплення різних матеріалів як у виробничих, так і в польових умовах.



а



б

Рис. 6.4. Газополум'яний металізатор МК-40 (а) та порошковий дріт (б)

Порошкові фарби були розроблені в 60-х роках ХХ століття для захисту поверхонь, надання їм декоративного зовнішнього вигляду, зниження витрат на фарбування, а також з метою зменшення шкоди, що завдається екології. Тоді ж виникли електростатичний спосіб нанесення покриття та система анодування. Стали з'являтися покриття з ефектом «металік» і фарби, стійкі до впливу несприятливих зовнішніх факторів.

Полімерне порошкове покриття спочатку напилюють на виріб, а після цього в спеціальній печі і при певній температурі піддають полімеризації.

Технологія фарбування порошковою фарбою передбачає наступні етапи:

- підготовка поверхні;
- нанесення порошкової фарби;
- полімеризація.

Попередня обробка виробу – це найбільш тривалий і трудомісткий процес, якому іноді не приділяють потрібної уваги, у той час як від нього залежать стійкість, якість та еластичність покриття.

Підготовка поверхні до процесу фарбування включає в себе видалення будь-яких забруднень, знежирення і фосфатування з метою підвищення адгезії, а також захисту металу від корозії.

Очищення оброблюваної поверхні може здійснюватися механічним або хімічним способом. У випадку механічного очищення застосовують сталеві щітки або шліфувальні диски, можливе притирання чистою, змоченою в розчиннику тканиною. Що стосується хімічної обробки, вона здійснюється з використанням кислотних, лужних або нейтральних речовин і розчинників, які підбирають залежно від ступеня забруднення, матеріалу, розміру і типу оброблюваної поверхні та інших факторів.

Нанесення конверсійного підшару дозволяє запобігти попаданню під покриття різного роду забруднень і вологи, які викликають відшарування і подальше руйнування покриття.

Фосфатування поверхні з нанесенням шару неорганічної фарби дає можливість підвищити адгезію та захистити від корозії.

При видаленні оксидів (окаліни, іржі і оксидних плівок) досить ефективні абразивне (механічне, штороструменеве) і хімічне очищення, тобто травлення.

Абразивне очищення реалізується за допомогою дрібних частинок (шроту, піску), чавунних або сталевих гранул, шкаралупи горіха, які з великою швидкістю подаються на поверхню за допомогою стисненого повітря або відцентрової сили. Ці частинки відколюють



шматочки металу з окалиною, іржею або іншими забрудненнями, що значно підвищує адгезію покриття.

Травленням називають видалення оксидів, іржі та інших забруднень за допомогою розчинів на основі соляної, сірчаної, азотної або фосфорної кислот. В них містяться інгібітори, що сповільнюють розчинення очищеної поверхні. Переваги хімічного очищення перед абразивним – велика продуктивність і простота застосування. Але після неї потрібно промивати очищену поверхню від розчинів, а це, в свою чергу, викликає необхідність додаткового використання очисних засобів.

Заключна стадія підготовки поверхні – пасивування. Інакше кажучи, обробка кузова сполуками нітрату натрію та хрому. Пасивування проводиться з метою запобігання появи вторинної корозії на будь-яких етапах підготовки поверхні – після знежирення, фосфатування або хроматування.

По завершенні ополіскування і сушіння деталі в печі, можна вважати, що поверхня готова для нанесення порошкової фарби.

Коли попередня обробка закінчена, фарбований виріб поміщують у камеру напилення, де на нього безпосередньо наноситься порошкова фарба.

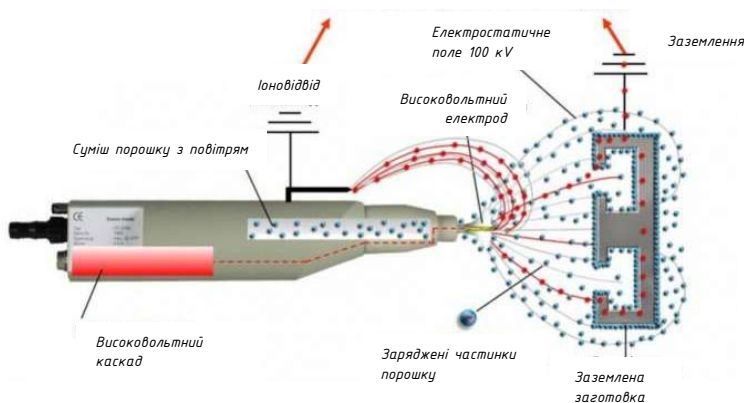
Основним призначенням даної камери є вловлювання порошкових частинок, які осіли на виріб, утилізація фарби, запобігання попадання її в приміщення. Така камера обладнана системою фільтрів, засобами очищення (вібросита, бункерами) і системами відсмоктування.

Бувають закриті і прохідні типи камер. В закритих камерах зазвичай фарбують вироби невеликого розміру, в той час як великогабаритні предмети – в довгомірних. Існують і автоматичні моделі, де за декілька секунд порошкове покриття наноситься за допомогою пістолетів-маніпуляторів.

Найпоширенішим способом нанесення порошкової фарби є електростатичне напилення (рис. 6.5, а), тобто нанесення електростатично зарядженого порошку на заземлений виріб за допомогою пневматичного розпилювача (рис. 6.5, б).



а



б

Рис. 6.5. Нанесення порошкової фарби (а) та схема електростатичного фарбування (б)

Коли фарба вже нанесена на виріб, його направляють на наступну стадію – формування покриття, яке включає в себе розплавлення шару фарби, отримання плівки покриття, його затвердіння і охолодження.

Процес оплавлення здійснюється в спеціальній печі або камері. Є багато видів камер полімеризації, залежно від особливостей виробництва їх конструкція може змінюватися. За допомогою блоку управління є можливість контролювати температурний режим камери і час фарбування, налаштувати автоматичне відключення після закінчення процесу. Джерелом енергії для печі полімеризації може бути електрика, природний газ або навіть мазут. Існують горизонтальні і вертикальні, прохідні і закриті, одно – і багатходові печі.

Розплавлення і полімеризація відбувається за температури 150-220 °С протягом 15-30 хв, в результаті чого утворюється плівка, тобто порошкова фарба полімеризується.

Головна вимога, яка пред'являється до камер полімеризації, полягає в постійній підтримці заданої температури для рівномірного прогріву виробів. Необхідний режим для формування покриття підбирається з урахуванням особливостей даного виробу, виду порошкової фарби, типу печі.

Після закінчення полімеризації деталь охолоджується на повітрі, після чого можна вважати, що покриття готове.

При обробці великогабаритних деталей або великих об'ємах виробництва застосовується транспортна система. Завдяки їй пофарбовані вироби з легкістю переміщуються від одного етапу фарбування до іншого. Принцип дії полягає в тому, що вироби подаються на особливій підвісі або візках, що пересуваються по рейках. Така транспортна система дає можливість безперервно здійснювати процес фарбування, що, в свою чергу, дозволяє значно збільшити продуктивність роботи.

Технологія порошкового фарбування металу має багато переваг:

- хороші експлуатаційні властивості покриттів;
- довговічність виробів, пофарбованих порошковими фарбами;
- нанесення покриття в один шар завдяки 100 %-го вмісту сухої речовини, що говорить про економічність використання порошкових фарб;
- мала пористість;
- поліпшені удароміцні і антикорозійні властивості порівняно з іншими фарбами;
- відсутність необхідності контролю в'язкості, так як порошкові фарби поставляються безпосередньо до споживача у готовому до використання вигляді;
- втрати при фарбуванні порошковими фарбами складають 1-4 %, а, наприклад, при використанні рідких фарб – близько 40 %;
- затвердіння покриття протягом 30 хв;
- відсутність необхідності у великих приміщеннях для зберігання порошкових фарб;
- мінімум пошкоджень фарбованих деталей при транспортуванні і зниження витрат на їх упаковку;
- екологічна безпека фарбування порошковими фарбами.

Вибіркове лазерне спікання (англ. Selective laser sintering, SLS) – 3D-друк, за допомогою якого об'єкт формується з порошкового матеріалу (пластик, метал) внаслідок його розплавлення лазерним променем (рис. 6.6). Під час SLS друку, матеріал наноситься на платформу тонким рівномірним шаром (спеціальним вирівнюючим скребком), після чого на поверхні платформи лазерним випромінюванням формується перший шар об'єкта. Потім платформа опускається на товщину одного шару (16-80 мкм) і на неї знову наноситься порошковий матеріал. Температура в робочій камері в процесі 3D-друку підтримується на рівні трохи нижче точки плавлення робочого матеріалу, що дозволяє зменшити необхідну для сплаву потужність лазера. Для запобігання окислення матеріалу процес проходить в безкисневому середовищі.

Метод SLS-друку дозволяє отримувати, в тому числі, міцні металеві вироби (рис. 6.7), які не поступаються аналогам виробленим традиційними способами, але на відміну від останніх, мають складну внутрішню структуру. SLS застосовується тільки в промислових 3D-принтерах.

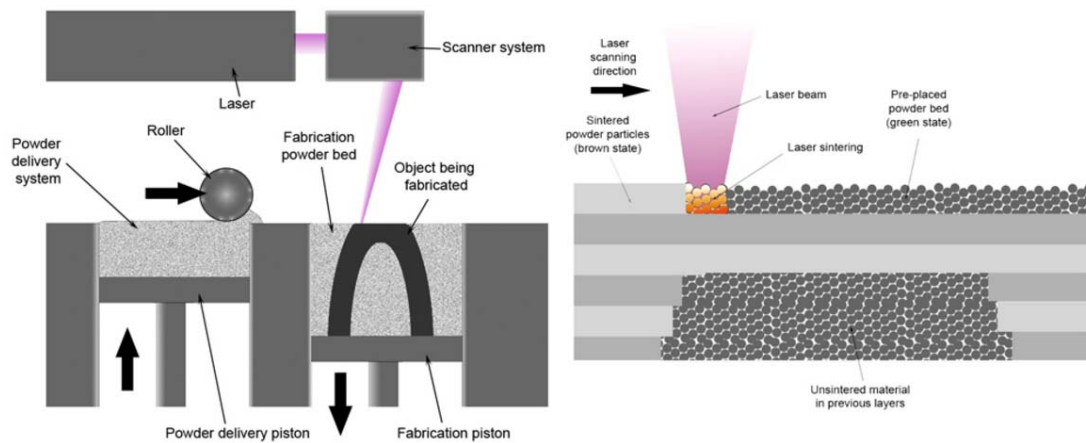


Рис. 6.6.Схема друку на лазерному 3-D принтері

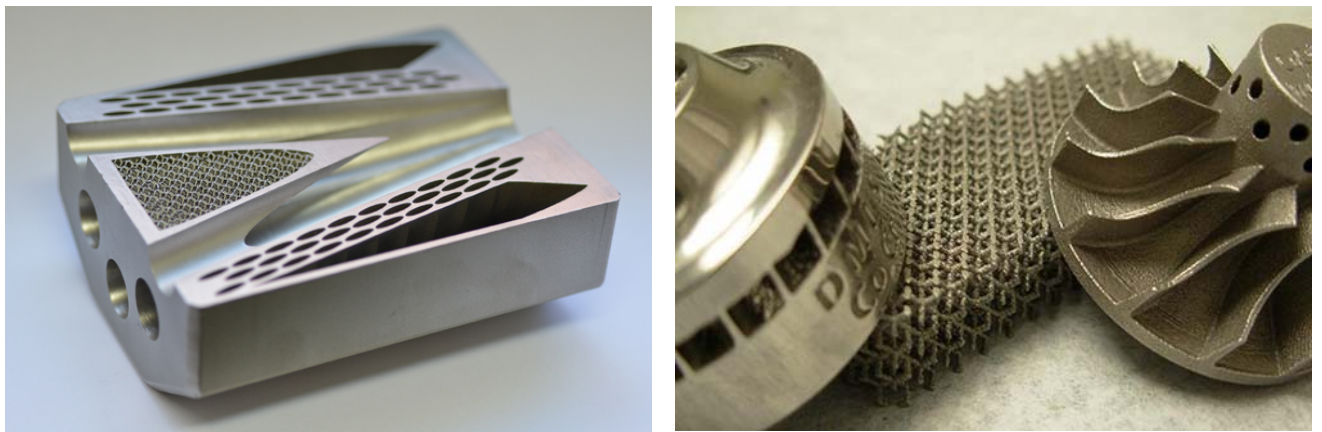


Рис. 6.7. Вироби з металу отримані на 3-D принтері

Вибіркове лазерне сплавлення (англ. Selective laser melting, SLM) – технологія лазерного плавлення металевого порошку з математичних CAD-моделів. За допомогою SLM-друку створюються складні металеві деталі вузлів і агрегатів, а також нерозбірні конструкції із змінною геометрією.

Технологія селективного лазерного плавлення SLM дуже схожа на SLS, проте на відміну від останньої, матеріали (порошки) піддаються не спіканню, а плавленню до утворення гомогенної (густої, пастоподібної) маси, як це відбувається під час ЕВМ-друку. На відміну від ЕВМ, в SLM використовується лазер. Даний процес успішно замінює традиційні методи виробництва, так як фізико-механічні властивості виробів, побудованих за технологією SLM, часто перевершують властивості виробів, виготовлених традиційним способом. За принципом SLM побудовані тільки промислові 3D-принтери.

**Лазерне спікання порошків.** Порошок надходить у принтер за допомогою обертового валу і рівномірно розподіляється по всій поверхні для друку. Зайвий матеріал 3D-принтер видаляє, але пізніше знову використовує для нанесення наступного шару. Варто зазначити, що високу точність даного способу забезпечує нерухомість деталей. Але в такому способі є один істотний мінус – висока шорсткість поверхні об'єкту, яка потребує обов'язкової обробки.

Переваги 3D-друку:

- швидкість (вручну створення реальної моделі в залежності від складності роботи може займати до місяця часу і більше. Технологія 3D-друку дозволить зробити це за один день);
- ціна (цінова політика безпосередньо залежить від складності моделі, а також

використовуваного матеріалу. З упевненістю можна сказати, що 3D-друк буде коштувати на порядок дешевше, ніж ручне або автоматичне виробництво 3D-моделі);

➤ функціональність (об'єкт, виготовлений 3D-принтером можна використовувати відразу після виготовлення, але не варто забувати про те, що за допомогою 3D-принтеру можна поставити на потік дрібносерійне виробництво).

## 6.2. Основи порошкової металургії

### 6.2.1. Механічні методи отримання порошків

**Механічні методи** – це розмелювання стружки та відходів металообробки, розпилення рідкого металу.

**Подрібнення твердих матеріалів.** Під подрібненням розуміють зменшення початкового розміру частинок металу шляхом їх руйнування під дією зовнішніх сил. Найбільш доцільно використовувати механічне подрібнення при виробництві порошків крихких металів та сплавів, а особливо, стружкових та інших відходів, що утворюються під час обробки металу різанням. Операція **механічного** подрібнення часто суміщається з операцією приготування сумішей порошків та поділяється на такі види:

- подрібнення в кульових млинах;
- подрібнення в кульових вібраційних машинах;
- подрібнення у вихрових млинах.

**Подрібнення в кульових млинах.** Кульовий млин являє собою сталевий барабан, в середині якого знаходяться сталеві або тврдосплавні кулі, які називають **розмольними тілами**. При обертанні млина розмольні тіла піднімаються разом з барабаном внаслідок тертя об його стінки до тих пір, доки кут підйому не перевищить кут відкосу, після чого розмольні тіла падають вниз і подрібнюють матеріал. Важливу роль при цьому відіграють:

- швидкість обертання млина;
- кількість розмольних тіл;
- форма розмольних тіл;
- маса матеріалу, що завантажується на подрібнення;
- тривалість розмолу;
- середовище розмолу.

Критична швидкість  $n_{кр} = 42\sqrt{D}$  – це швидкість, при якій суттєво зменшується процес подрібнення. На процес подрібнення значний вплив мають також співвідношення між розмірами куль і частинок матеріалу, що подрібнюється. Кількість матеріалу, яка завантажується на подрібнення, має бути такою, щоб після початку подрібнення її об'єм не перевищував об'єму порожнеч чи зазорів між розмольними тілами. Із зменшенням розмірів куль інтенсивність подрібнення зростає до тих пір, поки зусилля від дії кожної з них виявиться достатнім для руйнування частинок матеріалу.

Продуктивність млинів залежить від їх розмірів, конструктивних особливостей, а також від природи матеріалу, що подрібнюється. Щоб інтенсифікувати процес розмелювання, його часто проводять в рідкому середовищі, але головне, щоб це середовище не взаємодіяло з матеріалом, що подрібнюється. Це запобігає розпиленню матеріалу, зменшує тертя між кульками і матеріалом, крім того, проникаюча в тріщини рідина створює значний капілярний тиск, що також сприяє подрібненню матеріалу. Для таких млинів співвідношення середніх розмірів частинок порошку до та після подрібнення називається **ступенем подрібнення** і складає 50-100.

Одним з різновидів кульових млинів є **атриторні пристрої**. Вони являють собою розміщений вертикально нерухомий барабан, в який завантажуються розмольні тіла, а в середині нього з швидкістю 100 об/хв і більше обертається вертикальний змішувач, який

забезпечує циркуляцію розмольних тіл.

Атриторні млини конструктивно прості, зручні в експлуатації та дозволяють вести процес подрібнення безперервно, в результаті подрібнення отримують матеріал з більш рівномірним розподілом частинок за розмірами і потрібну дисперсність в декілька разів швидше, ніж у звичайних млинах. Атритори досить ефективні у випадку приготування ультратонких сумішей різнорідних компонентів.

**Подрібнення в кульових вібраційних машинах.** Кульові вібраційні млини забезпечують швидке та тонке подрібнення як крихких, так і пластичних матеріалів. Неврівноважені маси валу при його обертанні викликають кругові коливання корпусу млина з амплітудою 2-4 мм. Розмольні тіла та матеріал, що подрібнюється, отримують часті імпульси від стінок корпусу, в результаті чого розмольні тіла підкидаються, співударяються та ковзають по стінках млина. Ударний імпульс окремого розмольного тіла відносно невеликий, однак велика кількість розмольних тіл в одиниці об'єму і висока частота вібрацій забезпечують інтенсивне подрібнення матеріалу. Найбільш раціональною формою розмольних тіл в даних млинах є сталеві, або твердосплавні кулі або циліндри невеликої довжини. Барабан млина заповнюють розмольними тілами в основному на 70-75 % об'єму матеріалу, який завантажується на подрібнення.

**Подрібнення у вихрових млинах.** Для перетворення в порошок ковких металів застосовують спосіб, в якому основні ударні і стираючі зусилля виникають при співударах частинок матеріалу, що подрібнюється. При цьому суттєво знижується забруднення порошком матеріалу робочого органу і стінок млина. В робочій камері вихрового млина один проти одного розміщені пропелери, що обертаються в протилежних напрямках при швидкостях приблизно 3000 об/хв, але обов'язково рівних.

Матеріал, що подрібнюється, із бункера подається у вихровий потік, створений пропелером, де частинки матеріалу стикаються одна з одною та подрібнюються. Насосом в робочі камери подається газ, за допомогою якого вже подрібнені частинки видаляються з робочого простору і направляються в приймальну камеру. Швидкість газового потоку регулюють з таким розрахунком, щоб з робочої камери виділялись частинки потрібних розмірів, найчастіше в межах 50-350 мкм. В приймальній камері частинки більших розмірів осідають на дно, після чого матеріал знову повертається в робочі камери для повторного подрібнення. В результаті вихрового подрібнення можна отримувати досить дрібні порошки, в таких випадках з метою уникнення samozапалювання порошку в робочу камеру вводять інертний газ, до якого додають до 5 % O<sub>2</sub> для створення на частинках, що утворилися, захисних оксидних плівок.

**Диспергування розплавів.** Класифікацію диспергувальних методів проводять на основі трьох ознак:

- вид енергії, що використовується для створення розплаву (електрична дуга, плазма, електричний, індукційний нагрів);
- вид силового впливу на розплав при диспергуванні (сили гравітації, енергія газодіяних потоків, відцентрові сили, ультразвук);
- середовище реалізації процесу плавлення і диспергування (окислювальне, інертне, вакуум, відновне тощо).

Основні способи диспергування:

**Розпилення металевого струменя газовим потоком.**

Можливі три схеми здійснення цього процесу:

- розпилення струменя розплаву співвісно обтікаючим потоком газу;
- розпилення струменя розплаву потоком газу, що розміщений під деяким кутом до струменя розплаву;
- розпилення струменя розплаву під прямим кутом.

Механізм диспергування струменя розплаву потоком газу полягає в його послідовному подрібненні: спочатку на первинні краплі, а надалі в подрібненні цих крапель на вторинні, більш дисперсні. При подрібненні струменя розплаву існує три структурні зони:

- суцільна частина струменя розплаву, що повністю зберігає форму і напрям переміщення після виходу його з сопла;
- зона початку процесу руйнування струменя розплаву з розділенням і відшаруванням його на окремі волокна, нитки, які подрібнюються на окремі частинки, краплі;
- зона завершення процесу подрібнення ниток і великих крапель на частинки кінцевих розмірів.

Основними факторами, що визначають дисперсність порошку, є в'язкість і поверхневий натяг розплаву, а також енергія газового потоку. Також в третій зоні інтенсивно проходять теплообмінні процеси між рідким струменем і потоком газу.

#### **Розпилення металевго струменя потоком води.**

При контактї водяного струменя з розплавом, в зв'язку з високою його температурою, відбуваються процеси інтенсивного пароутворення навколо струменя розплаву і кожної розпиленої частинки. З цієї причини розпилення струменя розплаву здійснюється фактично не водою, а перегрітою стисненою парою, яка утворюється в зоні контакту поверхні води і розплаву. Утворення парової оболонки супроводжується зміною теплофізичних характеристик порошку. Суцільна парова оболонка різко знижує швидкість охолодження розпилених частинок через погіршення теплопередачі. Схеми розпилення струменя розплаву водою аналогічні для розпилення газом. В сучасних розпилювальних пристроях розплав подрібнюється струменями води, що спрямовані з 2-ох або 4-ох сторін під кутом порядку 60°-70°.

#### **Розпилення розплаву дією відцентрових сил.**

Однією з особливостей процесу розпилення розплаву під дією відцентрових сил є можливість реалізації розпилення в інертній атмосфері або у високому вакуумі. Можливі дві принципові схеми розпилення:

- розпилення розплаву проводиться в процесі одночасного формування його на торці електрода, що обертається;
- розплавлення металу проводиться автоматично поза зоною розпилення, а розпилення відбувається при зливанні струменя розплаву на дисковий пристрій (тигль).

За першою схемою дуга, яка горить між електродом, що обертається, і нерухомим матеріалом, оплавлює торець одного із них. Розплав металу, що плавиться під дією відцентрових сил переміщується до периферії торця, де утворює по його периметру валик, який утримується силами поверхневого натягу. Коли відцентрова сила переважає силу натягу розплаву відбувається процес розпилення розплаву.

Методи розпилення розплаву під дією відцентрованих сил прості і високопродуктивні, вони дозволяють отримувати широку гамму розмірів порошоків практично будь-яких металів і сплавів.

### **6.2.2. Фізико-хімічні методи отримання порошоків**

Фізико-хімічні методи – це технологічні процеси, які використовують для отримання порошку, пов'язано із суттєвою зміною хімічного складу вихідного матеріалу в результаті фізико-хімічних перетворень. Порівняно із механічними методами вони є більш універсальними:

- метод відновлення хімічних сполук;
- метод електролізу;
- метод термічної дисоціації карбонілів металів;

- метод термодифузійного насичення;
- метод випаровування-конденсації;
- метод міжкристалітної корозії.

### **Отримання металевих порошків відновленням хімічних сполук.**

Даним методом можна отримати майже всі метали. На практиці металеві порошки найчастіше отримують відновленням оксидів. У загальному випадку найпростішу реакцію відновлення можна представити, як:



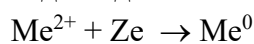
де: Me – будь який метал, порошок якого необхідно отримати; A – неметалева складова ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$  – соляний залишок) хімічної сполуки, що відновлюються; X – відновник; Q – тепловий ефект реакції.

Відновником може бути тільки та речовина, яка за вибраної температури процесу має вищу хімічну спорідненість до неметалевої складової, що відновлюється, ніж Me, який отримують.

### **Виробництво металевих порошків електролізом.**

Електролітичні металеві порошки отримують електролізом розчинників або розплавів сполук металу. Електроліз являє собою специфічний процес відновлення не за допомогою відновників, а за рахунок використання енергії електричного струму. До переваг електролізу необхідно віднести його універсальність, високу чистоту порошків, що отримують, витрати тільки електроенергії, що виключає споживання органічних енергоносіїв. В той же час даний метод достатньо енергоємний та не достатньо продуктивний.

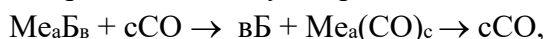
Електролітичне отримання порошків полягає в розкладі водних розчинів сполук металу або його солей в розплавлених середовищах під час пропускання через них постійного електричного струму і наступної розрядки відповідних іонів металу на катоді:



Джерелом іонів металу, що виділяються, служать анод і електроліт, або тільки електроліт (у випадку нерозчинного анода). Чим вища спорідненість металу до кисню, тим важче його виділити із водного розчину. Тому за допомогою електролізу багато металів із водних розчинів не виділяють.

### **Метод термічної дисоціації карбонілів металів.**

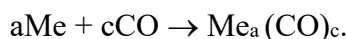
**Карбонілами металу** називають хімічні з'єднання металів з групами CO. Схематично карбонільний метод отримання порошків може бути представлений, як хімічна реакція:



де: Me – перехідний метал; B – баластні речовини  $\text{CO}_2$ , соляний залишок; a, b, c – коефіцієнти, числові значення яких залежать від природи металу.

В першій фазі вихідна сировина, що містить метал в поєднанні з баластною речовиною, взаємодіє з CO, утворюючи проміжний продукт – карбоніл металу, який виділяється від баластного домішку і збирається в чистому вигляді.

У другій фазі проміжний продукт – карбоніл металу переносить термічну дисоціацію з виділенням чистого металу і CO, який, як правило, повертається для використання в першій фазі процесу. Тому першу фазу називають синтезом карбонілу Me, а другу фазу – термічним розкладом карбонілу:



Карбонільний метод отримання порошків має найбільше розповсюдження серед металів, карбоніли яких достатньо легкі. До його основних переваг перед іншими методами відноситься можливість отримання:

- різноманітних модифікацій металу;
- модифікацій металу в особливо чистому стані;
- композицій металів, а також композицій з присадкою нелегуючих елементів

неметалів.

Карбонільні порошки зазвичай піддають вторинній обробці. Їх подрібнюють, випалюють для видалення домішок С, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, або ізолюють поверхні частинок порошку будь-якими сполуками (оксидами, фосфатами). Останніми роками найбільшого значення набуває карбонільний метод створення покриттів на нагрітій поверхні порошків або виробів з різних металів.

#### **Отримання металевих порошків термодифузійним насиченням.**

Для отримання порошків вуглецевий та легованих сталей, оксиди яких легко відновні, розроблено два варіанти методу термодифузійного насичення порошку (губки) легуючими компонентами: із твердих засипок або із точкових джерел.

Під час використання твердих засипок джерело насичення, що складається з порошку легуючого металу, хлористого амонію і наповнювача типу глинозему, розміщують навколо порошку (губки) або почерговими шарами. Після цього композицію нагрівають для дифузійного насичення.

**Недоліки:** не забезпечується рівномірне розподілення насичуючого металу по всій товщині порошку – основи; важко регулювати склад отриманого порошку; недостатньо повне використання металу із насичуючої засипки.

Насичення з точкових джерел є більш раціональним методом і дозволяє отримувати леговані порошки однорідного складу. Сутність методу полягає в приготуванні суміші із порошків металу – основи, і легуючого металу, до якої переважно додають речовину (найчастіше NH<sub>4</sub>Cl), і наступного нагрівання шихти на протязі певного часу. Отриману леговану губку заданого складу розмелюють в порошок, який потім відмивають у воді, або відновлюють у водні.

Інколи замість порошку легуючого металу в шихту вводять його оксид і вуглець, тоді легуючий елемент утворюється в процесі нагріву шихти в результаті протікання відповідної реакції відновлення.

#### **Метод випаровування-конденсації.**

Сутність методу полягає у переводі компактного металу в пароподібний стан (I стадія) і наступній конденсації (II стадія) на поверхнях, температура яких нижче точки плавлення матеріалу, що осаджується. В цьому випадку найбільш доцільно отримувати порошки металів – Zn, Cd, Be.

Для отримання порошків таким методом основна складність полягає, як правило, у низьких швидкостях випаровування металу, що суттєво обмежує його промислове використання.

#### **Отримання металевих порошків з використанням міжкристалітної корозії.**

Метод ґрунтується на розчиненні міжкристалічних прошарків в сплавах спеціальними розчинами. Застосовується переважно для отримання порошків металів або сплавів, які важко, або неможливо отримати іншими відомими методами, а також за наявності дешевих і однорідних відходів металообробки.

Цей метод можна використовувати для отримання порошків із складнолегованих сплавів. Як правило, вихідні сплави загартовують, а потім відпалюють і піддають травленню в кислих розчинах за 20-60 °С.

### **6.2.3. Хімічні властивості порошків**

Хімічні властивості залежать від хімічного складу вихідних матеріалів, а також методів отримання порошків. Вміст основного металу в порошках, як правило, не нижче 0,98-0,99 %. Вміст домішок визначається їх допустимим вмістом у готовій продукції за винятком оксидів, які можуть бути видалені під час спікання, тому в більшості порошків допускається відносно високий вміст O<sub>2</sub> (0,2-1,5%), що відповідає вмісту оксидів (1-10 %). Присутність в порошках



важковідновних оксидів не бажане, оскільки це ускладнює процеси пресування і спікання. В металевих порошках міститься значна кількість газів Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Це збільшує їх крихкість, ускладнює формування, а інтенсивне виділення газів під час спікання часто приводить до короблення виробів, тому порошки часто піддають вакуумній обробці для видалення газів. Для деяких порошків характерною особливістю є пірофорність – властивість до самоzapалювання у випадку контакту з повітрям. Пірофорність залежить від хімічної природи металу, ступеня дисперсності частинок порошку, стану поверхні, чистоти тощо. Другою характеристикою порошків є токсичність. Пил будь-якого металу може впливати на людину і викликати патологічні зміни в організмі, тому особлива увага має приділятися дотримувannya спеціальних заходів для забезпечення безпеки працюючих.

#### 6.2.4. Фізичні властивості порошків

**Форма частинок** залежить від обробки порошків (табл. 6.1). Форму частинок порошку визначають методами оптичної і електронно-променевої мікроскопії. При цьому визначають два фактори:

- фактор нерівності частинок – це відношення максимального і мінімального видимого розміру частинок;
- фактор розвинутої поверхні – це відношення квадрату видимого периметру частинок до площі.

Форма частинок порошку має вплив на його технологічні властивості, а також на густину, міцність, проникність тощо.

Таблиця 6.1. Вплив технології виготовлення порошків на їх фізичні властивості

Форма частинок	Фактор нерівності	Методи отримання порошку
Сферична	1-1,2	Розпилення розплаву з кристалізацією частинок у вільному польоті
Грубчаста	2-4	Відновлення оксидів
Скалкова	2-5	Подрібнення у млині
Дендритна	2-5	Електроліз водяних розчинів і розплавів солей
Пластинчаста	>5	Розпилення розплавів з кристалізацією частинок на охолоджуваних поверхнях, розмелювання у вихровому млині
Голкоподібна	>100	Конденсація з парової фази

**Розмір частинок.** Металеві порошки є системами, які складаються з частинок різних розмірів, залежно від набору розмірів частинок, порошок характеризується гранулометричним (фракційним) складом. **Фракція порошку** – це діапазон розмірів частинок між їх максимальним і мінімальним значеннями. **Гранулометричний склад порошку** – це відсотковий вміст частинок у фракціях по відношенню до їх загальної кількості. Гранулометричний склад порошків представляють у вигляді графіків і таблиць. Залежність вмісту частинок та їх розмірів може бути неперервною або дискретною.

Середній розмір частинок можна визначити за формулою:

$$d_{cp} = \frac{\sum m_i d_i}{\sum m_i},$$

де:  $m_i$  – маса  $i$ -тої фракції порошку;  $d_i$  – середній арифметичний розмір частинок в  $i$ -тій фракції.

Залежно від розмірів частинок порошки можна умовно розділити на групи:

- ультрадисперсні (розмір менше 5000 нм);
- ультратонкі (0,5-10 мкм);
- тонкі (10-40 мкм);
- середньої крупності (40-250 мкм);
- крупні (250-1000 мкм).

Гранулометричний склад порошків визначають різними методами аналізу:

- ситовий;
- седиментаційний;
- мікроскопічний.

**Ситовий аналіз.** Під час ситового аналізу розподіл частинок порошку за фракціями здійснюють шляхом механічного розділення наважки порошку масою 100 г за насипної густини більше 1,5 г/см<sup>3</sup> і 50 г за насипної густини меншого значення. Набір сит, які розміщують один над одним, приводять в обертальних рух відносно зміщеної осі обертання зі швидкістю 300±15 об/хв. Під час одночасного струшування набору вздовж осі з частотою 180±10 ударів/хв час розсіву складає 15-30 хв. Зібрані з кожного сита фракції зважують з точністю до 0,01г. Після чого визначають відсотковий вміст згідно з загальною масою проби. Існують і інші прийоми впливу на наважку порошку в наборі сит. Це можуть бути повітряні потоки, вакуум, електричне поле. Метод ситового аналізу найбільш простий і достатньо точний, але не може бути застосований для оцінки розмірів частинок, що мають явно виражену нерівновісну форму.

**Седиментаційний аналіз.** Метод седиментації базується на різниці швидкості осідання твердих частинок різних розмірів у в'язкому середовищі під час їх ламінарного руху. Якість такого аналізу багато в чому залежить від правильного вибору рідини, яка повинна добре змочувати порошок і бути хімічно нейтральною до нього. До переваг даних методів можна віднести їх високу чутливість, відсутність контакту вимірювальної апаратури з порошком, можливість повної автономної реєстрації і обробки результатів.

**Мікроскопічний аналіз.** Цей метод використовують, як засіб контролю результатів, що отримані іншими методами. Надійність і точність даного методу базується, на відміну від інших методів, на прямому вимірюванні розмірів частинок порошків. Методи аналізу поділяються на:

- оптичні (0,5-100 мкм);
- методи електронної мікроскопії (0,001-10 мкм).

Під час оптичної мікроскопії пробу порошку перемішують і розташовують у вигляді моношару на предметному склі, де його досліджують. Поряд з дослідженням моношару використовують метод вивчення шліфів. Для отримання шліфів порошки змішують із твердником, а потім роблять зріз, після чого поверхню зрізу шліфують і полірують. Для вимірювання розмірів частинок використовують окуляри мікроскопів, які обладнані лінійною шкалою і окулярні мікрометри із спеціально нанесеними масштабними сітками і шкалами.

Оскільки частинки порошку мають, як правило, неправильну форму, а їх орієнтація випадкова, тому розмір для розрахунку визначають в одному будь-якому заданому напрямку незалежно від розміщення частинок. При цьому вимірюванню підлягають всі частинки, які потрапили в зону лінії.

**Величина проникності частинок.**

Дані методи базуються на оцінці фільтраційних процесів під час проходження газу через шар порошку з відомим ступенем ущільнення. Швидкість, з якою газ фільтрується

через шар металу з заданою пористістю, обернено пропорційна квадрату питомої поверхні. Фільтрація газів крізь пористі тіла може проходити в двох режимах течії:

- в'язкому;
- молекулярному.

Перший з них реалізується під час пропускання газу через шар порошку за тиску, який близький до атмосферного. Такий метод фіксує тільки зовнішню геометрично поверхню частинок з розміром не більше 10 мкм. Складний поверхневий рельєф та поверхні порожнин в середині частинок порошку за таких вимірювань не враховують. Більш точну сумарну поверхню частинок можна визначити під час пропускання газу в молекулярному режимі, тобто в умовах розрідження, коли довжина вільного пробігу молекул газу перевищує розміри внутрішніх і тупікових порових каналів порошку, а співудари молекул між собою дуже рідкі.

**Адсорбційність порошку.** На явищі адсорбції газів оснований найбільш розповсюджені методи визначення повної або сумарної поверхні дисперсних тіл. Фізична адсорбція, яка визначається силами Ван-дер-Ваальса, забезпечує формування на поверхні порошоків мономолекулярного шару із газових молекул. Якщо площа покриття окремою молекулою відома, тому може бути розрахована і площа, що покрита газом адсорбатом, тобто площа поверхні наважки порошку.

Адсорбційні методи поділяють на:

- статичні;
- динамічні.

В перших – вимірювання проводять після досягнення рівноваги «газ-тверде тіло». В других – за рахунок неперервної течії газового середовища.

Статичні методи потребують значних витрат часу, що обумовлено часом встановлення адсорбційної рівноваги. Суттєво більш продуктивні динамічні методи, які базуються на різній адсорбції компонентів газової суміші поверхнею адсорбенту. Серед цих методів найчастіше використовують динамічний метод теплової адсорбції газу. Він полягає у вимірювання кількості газу, що адсорбується під час охолодження, а потім десорбується під час наступного нагріву. Вміст газу адсорбату визначається за зміною теплопровідності потоку газового носія, який транспортує адсорбат через досліджуваний порошок.

**Густина.** Густина частинки порошку – це відношення її маси до об'єму, яка залежить від досконалості внутрішньої мікро- та макроструктури частинки, наявності нітридів, оксидів тощо. Для сплавів густина частинки залежить також від рівномірності розподілу легуючих елементів і фаз. Мікрометричну дійсну густину частинок порошку визначають за допомогою мірних ємностей.

Спочатку визначають масу сухої пікнометричної ємності  $M$ . Потім її масу з дистильованою водою  $M_1$ , залитою до визначеної відмітки. Знаючи густину води за температури досліду  $\gamma_v$ , визначають об'єм пікнометра:

$$V_{\text{пiкном}} = \frac{M_1 - M}{\gamma_v}.$$

Ця величина є постійною для даного пікнометра. Сухий (висушений) пікнометр заповнюють на 1/2 - 2/3 об'єму порошком, який досліджується і зважують разом з ним  $M_2$ . Після зважування у пікнометр заливають пікнометричну рідину до заповнення його на 3/5 - 4/5 об'єму, вакуумують для видалення газів. Після зняття вакууму і долиття пікнометричної рідини до мітки зважують пікнометр. Об'єм рідини в пікнометрі визначається за формулами:

$$V_p = \frac{M_3 - M_2}{\gamma_p},$$
$$\gamma_{\text{пiкн}} = \frac{(M_2 - M)}{V_{\text{пiкн}} - V_p}.$$

Пікнометрична рідина не має взаємодіяти з матеріалом порошку і повинна добре його змочувати.

#### **Мікротвердість частинок.**

Мікротвердість частинок порошку дозволяє оцінити їх здатність до деформування. Мікротвердість частинок визначають за величиною відбитку, залишеного під час втискування алмазного індентора конусної форми з кутом у вершині 136°, в поліровану, плоску поверхню частинки порошку, яка закріплена в шліфі. Найчастіше використовують прилади, які забезпечують навантаження на індентор від 0,5 до 200 г. В зв'язку з обмеженістю розмірів частинок в основному використовують навантаження до 15-20 г.

### **6.2.3. Технологічні властивості порошків**

Знання технологічних характеристик порошкових сумішей дозволяє, у поєднанні з відомими фізичними властивостями, оцінювати поведінку порошків під час їх ущільнення, швидкість заповнення порошком прес-форми та інші переваги. До технологічних властивостей насамперед відносять: кут природного відкосу; насипну густину; густину струшування; текучість; здатність до ущільнювання, пресування, формування, які можуть змінюватися в широких межах залежно від форми і розмірів частинок, їх питомої поверхні, вологості тощо.

#### **Кут природного відкосу.**

Кутова величина природного **відкосу** є кутом, що утворений поверхнею конуса вільно насипаного порошку та горизонтальною площиною в його основі. Для більшості порошків цей кут знаходиться в межах 25-75°. Він зменшується із ростом текучості порошків. Його мінімальне значення для порошків із сферичною формою. Цей кут характеризує рівноважний стан порошку за відсутності впливу на нього зовнішніх сил, тому його часто називають **кутом тертя**. Метод його визначення відрізняється лише способом насипання порошків.

**Насипна густина порошку** – це маса одиниці його об'єму за вільної засипки. Вона залежить від густини матеріалу порошку, розмірів і форми його частинок, щільності укладки частинок і стану їх поверхні.

Сферичні порошки із гладкою формою частинок дають більш високу насипну густину. Насипну густину визначають у **волюмометрі** (рис. 6.8), який являє собою прямокутний канал з похилими перегородками, по яких порошок рівномірно руйнуючи агломерати заповнює мірну ємність з точно фіксованим об'ємом. Надлишок порошку у цій ємності видаляють скляною пластинкою, після чого зважуванням визначають масу порошку і насипну густину:

$$\gamma_{нас} = (M_2 - M_1) / V,$$

де:  $M_1$  – маса мірної ємності;  $M_2$  – маса мірної ємності з порошком;  $V$  – об'єм ємності.

Величина, обернена до насипної густини, характеризує об'єм, що займає одиниця маси порошку, який називається **насипним об'ємом**. За цією характеристикою оцінюють здатність порошку до наповнення під час формування порожнини матриці прес-форми.

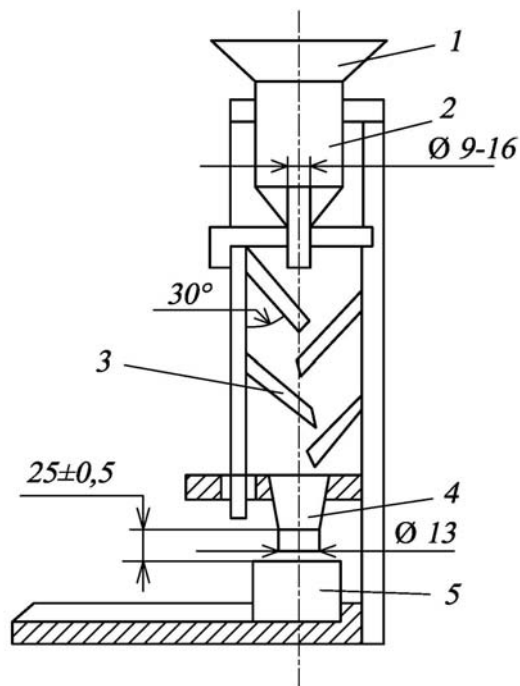


Рис. 6.8. Конструкція волюмометра: 1 – приймальна лійка; 2 – мала лійка; 3 – система пластин; 4 – основна лійка

### Густина стушування.

За рахунок прикладання механічних віброколивань до ємності з порошком частинки порошку, перерозподіляються одна відносно одної і розміщуються значно компактніше. Зменшення зайнятого порошком об'єму, відбувається без деформації його частинок. Відношення маси порошку до величини нового (зменшеного) об'єму називається **густиною стушування**.

**Текучість** порошку, тобто здатність частинок переміщуватись під дією сили тяжіння, оцінюється часом витікання навіски порошку масою 50 г через калібрований отвір діаметром 2,5 мм.

Текучість порошку залежить від густини матеріалу, гранулометричного складу, форми і стану поверхні частинок, ступеня окислення, вологості тощо.

Текучість порошку враховують під час визначення продуктивності автоматичних пресів, оскільки вона визначає час заповнення порошком прес-форми. Текучість погіршується під час зволоження порошку, збільшення його питомої поверхні і вмісту дрібних фракцій. Вона дещо покращується за рахунок окислення поверхонь частинок.

**Здатність до ущільнення** порошків показує їх здатність до зменшення об'єму під дією тиску або вібрації. Її оцінюють за густиною пресовок, що виготовленні за тисків 200, 400, 500, 600, 700, 800 МПа в циліндричній прес-формі. Масу наважки порошку вираховують за формулою:

$$m=0,79d^3\gamma_k,$$

де:  $d$  – діаметр отвору матриці, см;  $\gamma$  – густина матеріалу порошку, г/см<sup>3</sup>.

**Здатність до пресування** порошку оцінюють його здатністю утворювати під дією тиску тіло, що має задані розміри, форму й густину.

**Здатність до формування** порошку оцінюють його здатністю зберігати після пресування форму в заданому інтервалі пористості. Дана характеристика визначається під час пресування наважки порошку, масою не менше 200 г в прес-формі із подальшим визначенням максимального і мінімального значення густини, за якого пресовки після видалення їх із прес-форми не руйнуються та не мають розшарувань. Здатність до формування порошку в основному залежить від форми, розмірів і стану частинок.

### 6.3. Технологія отримання порошкових виробів

В загальному випадку отримання виробів з металевих порошків являє собою технологічну операцію, в результаті якої утворюється порошкова формовка, тобто тіло із заданою формою, густиною, розмірами. При цьому відбувається ущільнення порошку шляхом пресування у металевих прес-формах або в еластичних оболонках, шлікерним формуванням, прокатуванням та іншими методами.

Основними етапами формування є:

- підготовка металевих порошків до формування;
- формування;
- спікання.

#### Підготовка металевих порошків до формування.

Майже в усіх випадках виникає необхідність у спеціальних операціях підготовки порошків для надання їм певних хімічних, фізичних й технологічних характеристик, які забезпечують якісний випуск продукції.

Основними операціями підготовки порошків до формування є:

- відпал;
- класифікація (розсіювання);
- змішування.

**Відпал** застосовують для підвищення пластичності порошків, здатності до пресування та формування. Під час відпалу знімається наклеп, тобто усувається спотворення кристалічної ґратки металу у приповерхневих шарах частинок. Досить часто відбувається відновлення оксидів. Нагрівання здійснюють у захисному середовищі за температури  $(0,4-0,6)t_{пл}$  порошку. Найчастіше відпалу піддають порошки, які отримують подрібненням твердих матеріалів, електролізом водних розчинів або розкладом карбонілів, оскільки дані порошки містять значну кількість оксидів, розчинених газів і мають великий ступінь наклепу.

Під **класифікацією** розуміють розділення порошків за величиною частинок на фракції, які пізніше використовуються для формування або для приготування суміші. При цьому порошки деяких фракцій можуть виявитись непридатними для подальшого використання, тому їх можуть піддавати додатковій обробці: збільшення у випадку дрібних фракцій і розмелювання у випадку крупних.

В практиці порошкової металургії застосовують ситову класифікацію порошків.

Класифікацію порошків з розміром частинок менше 45 мкм здійснюють за допомогою повітряних сепараторів, які забезпечують видалення твердих частинок із газового потоку під дією на них сили тяжіння. Роботу повітряних сепараторів регулюють зміною швидкості газового потоку.

**Приготування сумішей.** Змішування металевих порошків полягає в приготуванні однорідної механічної суміші із порошків різного хімічного й гранулометричного складу, а також суміші із неметалевими порошками.

Мета змішування – це перетворення сукупності частинок твердих компонентів за їх початкового довільного розподілу між собою в однорідну суміш.

Швидкість й результат змішування визначається: формою і величиною частинок, гранулометричним складом; кількістю компонентів, співвідношенням їх кількості; густиною компонентів; коефіцієнтом тертя між частинками; здатністю частинок до агломерації; конструкцією змішувачів.

Час змішування складає від однієї до декількох годин. Надлишковий час змішування є шкідливим, оскільки відбувається додаткове подрібнення матеріалу або проходять небажані реакції між компонентами. Суміш порошків повинна мати однаковий хімічний й гранулометричний склад в будь-яких мікрооб'ємах.

Під час змішування великої кількості одного компонента з малою кількістю другого раціонально застосовувати багатоступінчасте змішування, тобто компонент, якого мало, спочатку змішують з частиною іншого, а потім отриману суміш змішують із залишком. Найбільш розповсюджене механічне змішування компонентів в кульових млинах. Рівномірний розподіл частинок порошоків в об'ємі суміші досягається легше й швидше, якщо близькі густини компонентів. Найбільша інтенсивність змішування досягається в початковий момент. Змішування найчастіше проводять в середовищі повітря, газу або рідини.

У рідкому середовищі змішування проходить значно інтенсивніше, однак це не завжди економічно вигідно. Результати змішування контролюють за фізико-технологічними властивостями або хімічним аналізом проб.

Під час довгого зберігання суміші може відбуватись розділення або розшарування компонентів із різними густинами.

Приготування порошкової суміші завершує цикл підготовки порошоків до формування.

#### 6.4. Процеси, що відбуваються під час пресування

Пресування являє собою процес формування металевго порошку в прес-формі під дією тиску. Вже під час насипання порошку у форму поверхневі шари частинок сприймають контактні навантаження, в результаті чого дійсна величина контактного тиску досягає такого значення, за якого виникають пластичні деформації або місцеві руйнування.

Під контактною поверхнею розуміють частину загальної зовнішньої поверхні всіх частинок порошку через яку передаються контактні напруження. Контактна поверхня може бути визначена візуально після руйнування зразка або шляхом вимірювання електричного опору.

Сутність процесу пресування порошку полягає в зменшенні його початкового об'єму за рахунок прикладення тиску. Об'єм порошкового тіла під час пресування змінюється в результаті заповнення порот між частинками за рахунок їх зміщення та пластичної деформації.

Основними характеристиками пресовки та процесу пресування є:

- густина пресовки;
- бічний тиск;
- коефіцієнт тертя;
- тиск виштовхування;
- міцність пресовки.

**Густина пресовки.** Під час пресування часто спостерігається неоднорідний розподіл густини за об'ємом в осьовому та в радіальному напрямку, що зумовлений затратою зусилля пресування на подолання зовнішнього тертя порошку в елементи прес-форми. Тертя між частинками порошку не викликає появу градієнта густини в об'ємі брикету. Нерівномірна густина може спотворити форму і розміри брикету під час спікання, а також зумовити небажану зміну властивостей спеченого виробу.

Залежність густини пресовки від тиску пресування можна представити рівняннями виду:

$$\begin{aligned} \lg p &= -L(\beta - 1) + \lg p_{max}, \\ \lg p &= -m \lg \beta + \lg p_{max}, \\ \lg p &= m \lg v + \lg p_{max}, \end{aligned}$$

де:  $p$  – прикладений тиск пресування;  $p_{max}$  – тиск пресування, за якого отримують безпористу пресовку;  $L, m$  – коефіцієнти, які враховують природу матеріалу порошку);  $\beta$  і  $v$  – відносний об'єм й відносна густина пресовки.

**Показник пресування ( $m$ )** характеризує властивості порошку й визначається дослідним шляхом або орієнтовно:

$$m = 2 + v/\Delta v, \quad \Delta v = v - v_0,$$

де:  $v_0$  - відносна густина вихідного порошкового тіла до прикладання навантаження до нього.

Для будь-яких металевих порошків  $m > 3$ .

Порошок в прес-формі під час ущільнення проводить себе аналогічно рідині і намагається розтікатись в сторони, в результаті чого виникає тиск на стінки прес-форми, який називається **бічним тиском**. Але на відміну від рідини, яка рівномірно передає прикладений до неї тиск у всіх напрямках, в порошок спостерігається значна нерівномірність його розподілу. В результаті ступінь стискання порошку у різних перерізах не однаковий. На бічні стінки прес-форми передається значно менший тиск, ніж в напрямку пресування. Це відбувається в основному через тертя між частинками, заклинювання та інші фактори, які ускладнюють переміщення частинок в сторону. В зв'язку із цим важливою величиною є коефіцієнт бічного тиску, який являє собою відношення бічного (горизонтального) тиску до тиску пресування:

$$K_{\text{б}} = p_{\text{б}} / p.$$

Його величина складає 0,2-0,5, причому чим пластичніший матеріал, тим коефіцієнт бічного тиску вищий. Коефіцієнт бічного тиску також зростає із збільшенням густини. Бічний тиск зменшується за висотою в брикеті, оскільки сили тертя, які виникають між частинками порошку й стінками прес-форми, зменшують величину осьового тиску пресування.

**Коефіцієнт тертя.** Розрізняють зовнішнє й міжчастинкове тертя. Найважливішим практичним наслідком прояву міжчастинкового тертя є ускладнення течіння порошку під прямим кутом до напрямку пресування. В зв'язку з цим неможливо отримати високу густину у відповідних зонах брикету, тому пресування виробів, профіль яких в напрямку пресування змінюється, є ускладненим або неможливим. В загальному випадку втрати зусиль пресування на зовнішнє тертя залежать від коефіцієнта тертя в парі «матеріал брикету-матеріал прес-форми», в схильності до схоплювання в даній парі, якості обробки стінок прес-форми, наявності мащення, а також висоти насипки порошку і діаметру прес-форми.

**Тиск виштовхування.** Наявність зовнішнього тертя порошку в стінки прес-форми визначає зусилля, яке необхідне для виштовхування брикету після його пресування і називається **тиском виштовхування**. Важливо знати величину тиску виштовхування для забезпечення процесу пресування порошків, зокрема для правильного розрахунку і конструювання прес-інструменту. Тиск виштовхування пропорційний тиску пресування і залежить від коефіцієнта зовнішнього тертя й коефіцієнта Пуансона порошку. Звичайно тиск виштовхування приймають рівним 0,2-0,35 від тиску пресування. Його величина зростає з висотою брикету та зменшенням площі поперечного перерізу.

Практично тиск виштовхування завжди менший за втрати тиску на тертя порошку в стінки прес-форми, які виникають в результаті збільшення об'єму спресованого брикету після зняття тиску, що зумовлено дією внутрішніх напружень.

**Міцність пресовок** визначається механічним зачепленням поверхневих виступів частинок порошку та дією міжатомних сил зчеплення, ступінь прояву яких зростає із збільшенням контактної площі.

Для порошкових пресовок міцність зростає не із збільшенням твердості (як для компактних матеріалів), а із ростом пластичності металу, оскільки в результаті пластичної деформації в безпосередній контакт вступає більша кількість атомів дотичних поверхонь, що сприяє прояву атомних сил зчеплення.

Розглядаючи залежність збільшення міцності брикету від тиску пресування, можна виділити 3 етапи:

- на першому етапі (низький тиск пресування) міцність зростає швидше, ніж тиск;



- на другому етапі (середній тиск) міцність зростає пропорційно тиску;
- на третьому етапі (високий тиск) міцність зростає повільніше, ніж тиск.

За інших рівних умов на міцність брикетів значний вплив має гранулометричний склад порошку.

Значно впливає на міцність брикетів пресовок насипна густина порошку  $\gamma_{нас}$ , точніше коефіцієнт обтиснення:

$$K = \gamma_{пр} / \gamma_{нас}.$$

Чим більший  $K$  за даної густини пресовки  $\gamma_{пр}$ , тим вище обтискання порошку і тим міцніший спресований брикет.

Міцність пресовок залежить від забруднення порошоків і за значного вмісту оксидів знижується. Це пояснюється збільшенням твердості поверхні частинок за одночасного зниження їх пластичності й зменшення металевої контактної поверхні.

Прийнято характеризувати брикети за міцністю на стиск і на згин, оскільки міцність на розрив невелика.

Під час отримання виробів необхідно враховувати наступні процеси:

- пружну післядію;
- ковзання частинок.

**Пружна післядія.** Явище збільшення розміру пресовки після зняття тиску пресування, а також під час випресовування брикету із формуючої порожнини прес-форми називається **пружною післядією**.

У зв'язку із цим доцільно під час пресування витримувати сформовану заготовку під навантаженням протягом заданого часу (від 3-5 секунд до 2-3 хвилин), що приводить до зростання густини брикету.

Основна частина пружного розширення брикету під час випресовування протікає майже миттєво (в момент виштовхування брикету з матриці), а інша частина вимагає певного часу (4-5 дні). З цієї причини для виготовлення виробів точних розмірів необхідно зберігати пресовки перед спіканням не більше кількох годин.

Відносна зміна лінійних розмірів виробів внаслідок пружної післядії визначається із виразу:

$$\delta l = (\Delta l / l) 100 = [(l_1 - l_0) / l_0] 100\% ,$$

де:  $\delta l$  – величина пружної післядії;  $\Delta l$  – абсолютне розширення брикету за довжиною чи діаметром;  $l_0$  – довжина (діаметр) брикету, що знаходиться в прес-формі під дією тиску пресування;  $l_1$  – довжина (діаметр) брикету після зняття тиску пресування або випресовування із прес-форми.

Об'ємна густина пружної післядії визначається за аналогічною залежністю:

$$\delta v = (\Delta v / v) 100 = [(v_1 - v_0) / v_0] 100\% .$$

Ефект пружної післядії по висоті брикету більший, ніж в поперечному напрямку і складає від 5-6 % (порівняно із 1-3 %). Пружна післядія частково знімає напруження на контактних ділянках, що приводить до зменшення їх кількості і сумарної площі. Розрив контактів між частинками може викликати порушення цілісності пресовок (тріщини, руйнування брикету), що називається **розшаруванням**.

В міру збільшення тиску пресування пружна післядія спочатку зростає (в брикеті відбувається формування й збільшення міжчастинкових контактів), а потім знижується, оскільки міцність контактних ділянок спресованого брикету збільшується. Пружна післядія в брикеті із порошоків крихких і твердих матеріалів більша, ніж у брикетів із м'яких і пластичних металевих порошоків, оскільки для твердих матеріалів зростає роль пружної деформації.

Застосування під час пресування мащення дозволяє знизити величину пружної післядії.

**Пресування із мащенням.** Застосування мащення під час пресування – один із способів зменшення тертя і покращення процесу ущільнення порошку, в результаті чого підвищується густина брикету, забезпечується більш рівномірний розподіл частинок по об'єму та збільшується коефіцієнт бічного тиску.

Мащення, яке знижує тертя між порошком і стінками матриці прес-форми і не має суттєвого впливу на порошок, називається **інертним** на відміну від поверхнево-активного змащення, яке впливає на тертя між частинками і викликає руйнування або полегшує їх деформацію за рахунок адсорбційного зниження міцності.

Для мащення застосовують масла, олеїнову кислоту, полівініловий спирт, гліцерин, каніфоль, камфору та інші речовини.

Ефект від застосування мащення виражається в зменшенні коефіцієнтів зовнішнього і міжчастинкового тертя, зниженні тиску пресування і тиску виштовхування; підвищенні рівномірності розподілу густини по об'єму брикету і зменшенні схоплювання в парі «брикет-матриця», а також збільшенні стійкості прес-форми. Мащення збільшує зусилля, що передається на нижній пуансон під час пресування.

Значний вплив на процес пресування має поверхнево-активне мащення, яке призводить до зниження міцності тонких поверхневих шарів металевих частинок у випадку абсорбції мастила і проникненні його в тріщини, пори та інші дефекти поверхні. Це полегшує деформування й руйнування частинок та сприяє ущільненню.

Порошок, що оброблений активними мастилами, має підвищену стійкість проти корозії. Однак застосування мастил, особливо поверхнево-активних, зменшує міцність спресованих брикетів і допустиме лише для порошоків, брикети яких достатньо міцні.

Порошки твердих та крихких матеріалів пресують із застосуванням клеючих та пластифікуючих добавок (парафін, каучук), які полегшують ковзання і забезпечують склеювання порошку.

Велике значення має спосіб застосування мастила: у вигляді добавки в порошок, мащення стінок прес-форми або комбіноване застосування двох способів.

При виборі мастила враховують його вплив на технологічні властивості порошку (насіпну густина й текучість) і на властивості спресованих та спечених виробів.

### **6.5. Методи формування порошоків**

В порошоків металургії успішно застосовуються наступні методи формування порошкових сумішей:

- ізостатичне та гідростатичне пресування;
- шлікерне формування;
- мундштукове пресування;
- вібраційне формування;
- прокатування порошкових сумішей;
- високошвидкісне (динамічне) формування.

**Ізостатичне та гідростатичне пресування.** Процес пресування виробів пов'язаний з рядом труднощів:

- обмеження маси і розмірів через необхідність використання пресів високої потужності;
- недостатня якість великих виробів спресованих в сталевих прес-формах.

Одним із ефективних способів подолання даних перешкод є застосування ізостатичного пресування, що являє собою пресування порошку в еластичній оболонці під дією всебічного стиску. Різновидом такого процесу є гідростатичне пресування (рис 6.9). Його суть полягає в тому, що порошок засипають в еластичну оболонку й розміщують в робочій камері апарата. Далі в камері створюють тиск рідини (масло, вода, гліцерин), яка всебічно й рівномірно

стискає порошок, формуючи брикет.

**Переваги:**

- втрати тиску на тертя частинок в стінки оболонки майже відсутні;
- коефіцієнт бічного тиску приблизно рівний одиниці;
- однорідна точність брикету за незначної пористості;
- усунення анізотропної структури;
- можливість отримання виробів складної форми.

Гідростатичне пресування проводять в гумових або інших оболонках товщиною 0,1-0,05 мм (товщину вибирають відповідно до вимог міцності та зносостійкості).

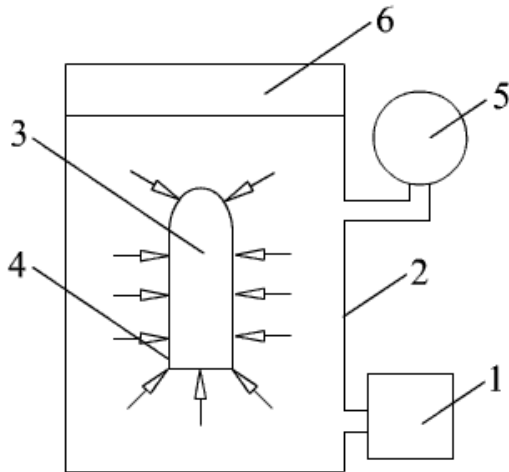


Рис. 6.9. Установка для гідростатичного пресування порошку: 1 – насос високого тиску; 2 – камера пресування; 3 – порошок; 4 – еластична оболонка; 5 – манометр; 6 – кришка

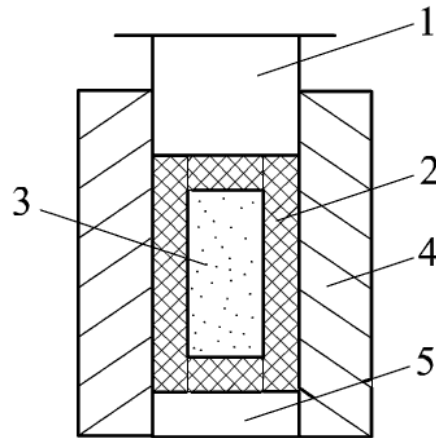


Рис. 6.10. Схема ізостатичного пресування в оболонках: 1 – пуансон; 2 – еластична оболонка; 3 – порошок; 4 – матриця; 5 – підставка

Для забезпечення рівномірної щільності гільзу (металевий циліндр, який охоплює еластичну оболонку) піддають віброобробці. За такого виду пресування повітря (газ) не має виходу з герметично закритої оболонки, тому проводять попередню дегазацію (вакуумування порошку). Гідростатичним пресуванням отримують циліндри, труби, кулі й інші вироби прості та досить складної форми масою декількох сотень кілограм.

Другим варіантом формування за всебічного обтискання є ізостатичне пресування під дією газу (гелію, аргону), яке називають **газостатичним**.

Третім варіантом ізостатичного пресування є пресування в еластичних оболонках, які розташовані в прес-формах і піддаються односторонньому або двосторонньому стиску (рис. 6.10).

**Вимоги** до матеріалу оболонки:

- здатність набувати й зберігати певну форму відповідно до форми виробу;
- поводити себе подібно до рідини;
- достатня пружність;
- відсутність склеювання і схоплювання із порошком;
- довговічність та дешевизна;
- багаторазовість використання.

Оболонки виготовляють із парафіну, воску, епоксидних смол та гумової маси із натурального каучуку, що є найбільш ефективною (ресурс – до 1000 брикетів).

**Недоліки:**

- важко витримувати розміри брикетів близькими до заданих;
- необхідність механічної обробки для виготовлення точних деталей.

### Шлікерне формування.

Шлікерне формування (лиття) це процес, що дозволяє проводити формування без прикладання зовнішнього тиску шляхом заливання **шлікера** (однорідна концентрована суміш порошку в рідині) в пористу форму з подальшим сушінням. Переважно шлікером наповнюють суху гіпсову форму, де частина рідини всмоктується, а далі підсохлий виліток дістають й піддають кінцевому сушінню та спіканню.

Вихідний матеріал для форм – обпалений гіпс, папір, кераміка, метал.

**Умови формування** виробів залежать від: розмірів виробів; складності форми; властивостей; гранулометричного складу матеріалів.

Залежно від товщини стінок виробу та інших факторів тривалість процесу формування складає 1-60 хв.

Крім порошку шлікер містить:

- дисперсійне середовище (вода, спирти, чотирихлористий вуглець тощо);
- домішки – дефлокулянти, що покращують змочування (соляна та оцтова кислоти, луги (KOH, NaOH), хлористе залізо тощо).

Різновиди шлікерного формування:

- формування під вакуумом;
- формування під тиском (декілька атмосфер);
- центробіжне формування – для деталей, що мають вісь обертання;
- формування в неадсорбованих формах із виморожуванням рідини.

Цим методом виготовляють труби і вироби сферичної складної форми, які важко отримати традиційними методами.

**Мундштукове пресування** – це формування заготовок із суміші порошку та пластифікатора шляхом протискування їх через отвір матриці (рис. 6.11). Як пластифікатори застосовують парафін, крохмаль та інші сполуки, що займають приблизно 6-10 %.

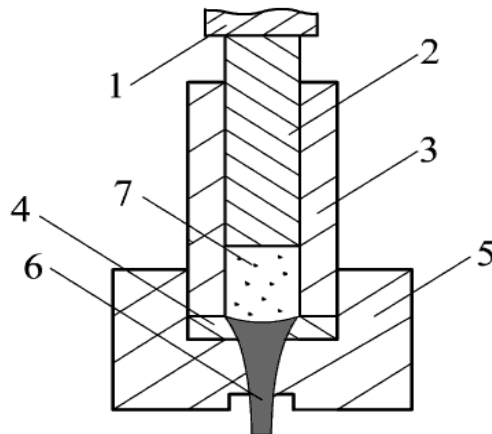


Рис. 6.11. Схема мундштукового пресування: 1 – плунжер преса; 2 – пуансон; 3 – сталевий циліндр; 4 – конус; 5 – матриця; 6 – пресована заготовка; 7 – порошок

Заготовки попередньо нагрівають; пористість після витискування близька до нуля. Цим методом отримують прутки, труби, кутники й інші довгі вироби із важкопресованих металів (тугоплавкі метали, тверді сплави, кермети).

Швидкість витискування через мундштук не повинна перевищувати 5-10 мм/с. Такі метали, як берилій, титан, уран, торій, цирконій під час гарячої обробки значно окислюються, що викликає необхідність застосування захисних середовищ під час нагріву (захисні атмосфери, соляні ванни), а також захисних скляних, металевих або графітових

оболонки під час пересування. Дані оболонки повинні мати високі мастильні характеристики, бути пластичними та інертними до матеріалу порошку.

### **Вібраційне формування.**

Застосування вібрації під час засипання або ущільнення порошку в прес-формі або в процесі формування дозволяє значно зменшити тиск пресування і підвищити рівномірність щільності в деталях складної форми. Це пов'язано з руйнуванням початкових міжчастинкових зв'язків (зокрема арок) та покращенням рухливості частинок, в результаті чого досягається висока щільність їх упаковки (95 % від теоретично можливої для даного гранулометричного складу порошку). Найбільш ефективно вібрацію використовують для ущільнення різнофракційних порошоків, а також малопластичних матеріалів (карбідів, боридів, металів).

Класифікація способів вібраційного формування:

1. За характером динамічного впливу на прес-матеріал:
  - вібраційне формування;
  - віброударне формування;
2. За співвідношенням статичної й динамічної складових зусилля пресування:
  - вібраційне пресування, коли сили тертя між частками перешкоджають їх відносному переміщенню під час вібрації;
  - вібраційне вкладання, коли частки переважають сили тертя й зчеплення та заповнюють пустоти.
3. За характером процесу:
  - дискретне (перервне) в закритому прес-інструменті;
  - неперервне (в мундштукових пресах, установках шлікерного лиття).
4. За циклограмою процесу:
  - із попереднім вібраційним ущільненням й наступним статичним пресуванням;
  - із вібраційним або віброударним впливом на формувальний порошок упродовж всього процесу пресування без витримки під тиском;
  - із вібраційним або віброударним впливом на порошок упродовж всього циклу пресування, включаючи витримку під тиском.

Існують найрізноманітніші варіанти вібраційного формування й схеми активності елементів прес-інструментів, зокрема за способом передачі енергії вібрації порошку від елементів, які з'єднані із вібратором (рис. 6.12):

- жорстке закріплення елементів пресформи та жорстка передача віброколивань (рис. 6.12, а);
- жорстка матриця, пружна передача зусилля пресування та віброколивань на верхній пуансон (рис. 6.12, б);
- жорсткий нижній пуансон, пружна передача зусилля пресування та пружна передача віброколивань на матрицю (рис. 6.12, в);
- один або два пресуючих пуансони.

Вібратори можуть бути пневматичні, гідравлічні, електромагнітні, магніострикційні, електромеханічні тощо. Для порошоків різних матеріалів статичний тиск, який прикладений одночасно з вібрацією, переважно складає 0,5 – 5 МПа, а його відсутність може призвести не до ущільнення, а до розпушення порошку. Ущільнення порошку відбувається швидко, в основному в перші декілька секунд і залежить від форми частинок (простіші – краще пресуються) й гранулометричного складу (однакові – гірше пресуються). Із зменшенням розмірів необхідно вибирати більш високу віброчастоту та навантаження на порошок, що повинні зростати пропорційно із збільшенням шорсткості поверхні й зменшенням правильності частинок. За правильного вибору параметрів процесу й мастила щільність віброоброблених брикетів є вищою за щільність брикетів спресованих статично.

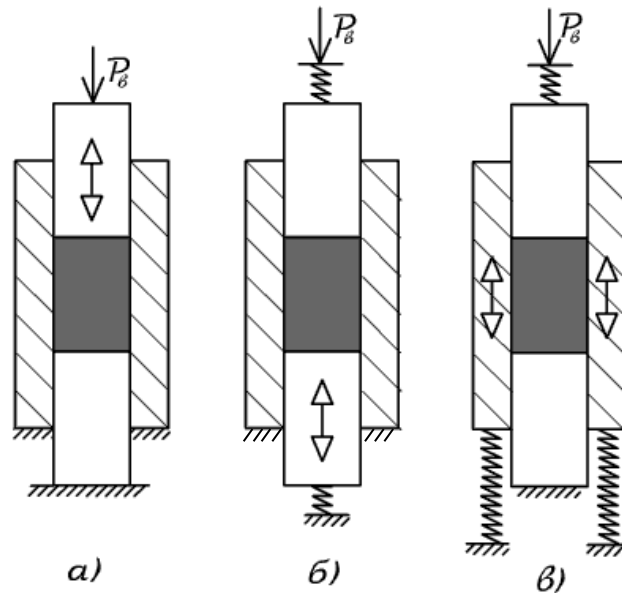


Рис. 6.12. Схема основних варіантів вібраційного формування

**Прокатування порошкових сумішей** представляє собою неперервне формування заготовок із порошків валками та дозволяє отримати вироби із рівномірною щільністю, довжина яких суттєво перевищує їх ширину за малої товщини. Суть методу полягає в подачі порошку із бункера в зазор між двома валками, що обертаються назустріч із рівними швидкостями. Його застосовують для отримання заготовок для конструкційних, електротехнічних та триботехнічних виробів (листи, стрічка), виробництві фільтрів тощо.

На процес прокатування важливий вплив здійснює сипучість порошку (чим вища сипучість, тим легше вести процес прокакування). Порошок можна прокатувати у вертикальній й горизонтальній площинах. Прокатування може бути періодичним та неперервним.

В результаті прокатування порошок ущільнюється від  $\gamma_{нас}$  до щільності  $\gamma_v$ , а відношення цих щільностей називають **степенем ущільнення**  $Z$ :

$$Z = \gamma_v / \gamma_{нас}.$$

Щільність під час прокатування визначається рівнянням:

$$\gamma = \frac{\gamma_{нас}}{\mu} \left( 1 + \frac{\alpha^2 R}{h} \right).$$

де:  $\mu$  – коефіцієнт витяжки;  $\alpha$  – кут прокатування, що залежить від швидкості прокатування;  $R$  – радіус прокатних валків;  $h$  – товщина полоси.

Для усунення основного недоліку методу прокатування, що пов'язаний з складністю отриманням полос малої товщини, застосовують **циклічний** спосіб пресування, який поєднує можливість прокатування порошку із переміщенням у закритій прес-формі. При цьому способі порошок, що вільно насипаний, піддається послідовному періодичному стиску скошеним пуансоном. Методом циклічного пресування можна отримувати вироби із товщиною, рівною ширині, в тому числі й багатошарові.

**Високошвидкісне (динамічне) формування.** Високошвидкісна обробка металів характеризується високими швидкостями прикладання навантаження (5-10 м/с і більше), тому тривалість ущільнення складає декілька тисячних долей секунди.

**Переваги:**

- можливість отримання великої щільності пресування, близько 100 %;

- суттєве зменшення усадки під час спікання за рахунок високої вихідної щільності пресовки;
- отримання поверхонь високої чистоти;
- можливість поєднання шарів різнойменних матеріалів.

В результаті обробки теплота, що виділяється від деформації частинок, міжчастинкового й зовнішнього тертя, не встигає поширитись від брикету до прес-інструменту. Дана теплопередача тим менша, чим вища швидкість прикладання навантаження. Це призводить до локального нагріву контактних поверхонь, що забезпечує суттєве зняття залишкових напружень й наклепу. Залежно від виду джерела енергії розрізняють:

- вибухове формування;
- електрогідролічне;
- електромагнітне;
- пневмомеханічне.

**Вибухове формування.** При цьому можливі різні варіанти створення навантаження на порошкове тіло:

- навантаження пуансона рухомим снарядом;
- безпосередній вплив ударної хвилі на пуансон;
- передача тиску через рідке середовище.

**Пневматичне формування.** При цьому способом використовують енергію, що виділяється під час адіабатного розширення сильно стиснутого газу (повітря, азоту), а деформування здійснюють між двома рухомими частинами машини.

Брикети, отримані динамічним пресуванням, переважно мають вищі міцнісні характеристики (опір зсуву) в результаті утворення металевих зв'язків під впливом тиску й температури.

**Електрогідролічне формування.** Процес полягає у перетворенні електричної енергії у механічну у рідкому середовищі. Він може здійснюватись двома методами:

- розряд конденсатора через зазор між двома електродами, які занурені в рідину;
- розряд конденсатора, через провідник, який перекриває зазор між двома електродами, що занурені в рідину.

Розряд у вигляді електричної дуги викликає швидке випаровування рідини та появу ударних хвиль. В результаті виникає тиск, який використовують для формування порошків.

Розряд конденсатора через провідник дозволяє краще, порівняно із попереднім способом, керувати процесом, оскільки шлях електричного розряду може бути передбачений за напрямком та формою. Також цей метод забезпечує більш ефективно перетворення енергії і надає можливість знижувати робочі напруження. Недолік даного методу полягає в необхідності замінювати провідник після кожного розряду. Корисна енергія, що утворюється під час перетворення електричної енергії в механічну, складає 10-40 % виділеної енергії. Наприклад, під час розряду батареї конденсаторів енергомісткістю 18 кДж (ємність 1800 мкф і напруга 4,5 кВ) через алюмінієвий провідник діаметром 1,1 мм на відстані 25 мм від неї виникає тиск 250 МПа.

**Електромагнітне формування.** При цьому використовують для ущільнення порошків енергію потужного імпульсного магнітного поля. Для отримання магнітних імпульсів різних конфігурацій застосовують плоскі, спіральні, соленоїдні та інші індуктори. За рахунок проходження струму через індуктор між ним й формувальною масою створюється магнітне поле високої інтенсивності. Під час короткочасного імпульсу наведені вихрові струми в пористому тілі обмежують електромагнітне поле на його зовнішній поверхні, а взаємодія магнітного поля й наведених струмів створює сили, які притискають порошкове тіло до

матриці прес-форми.

Ефективність магнітоімпульсного формування залежить від питомого електроопору металу. Найкраще деформуються метали із високою електропровідністю: золото, срібло, мідь, алюміній, низьковуглецеві сталі (питомий електроопір  $<15$  мкОм/см). Велике значення також має відстань між індуктором й порошком. Найефективніший зазор – менше 1 мм.

Оскільки електромагнітне поле не взаємодіє із непровідником, електромагнітний імпульс може бути переданий порошковому тілу через непровідну оболонку. Це поле також використовують для з'єднання металу із керамікою.

## 6.6. Дефекти під час пресування

Найчастішим і найнебезпечнішим видом дефектів є поперечні або діагональні тріщини. Поява тріщин обумовлена руйнуванням частинок під час пресування, пружним розвантаженням контактів і тим, що під час виштовхування спресованого брикету з матриці відбуваються два протилежних процеси – розширення пресовки під час виходу з матриці і поступове розширення самої матриці. Серед факторів, які є причиною утворення цих видів дефектів, найбільше значення мають наступні:

➤ **умови пресування**, що сприяють зменшенню міцності брикетів (гладкі плоскі частинки, надмірне окислення і наклеп частинок, введення мастила в порошок у кількості, що більша за оптимальну тощо);

➤ **високі тиски пресування** (особливо у випадку твердих матеріалів), оскільки пружні сили, що викликають розтріскування, ростуть пропорційно тиску, а міцність брикетів збільшується не так швидко; в результаті за деякої величини тиску пресування руйнуючі пружні сили переважають міцність пресовок і з'являються тріщини;

➤ **нерівномірний розподіл** в об'ємі брикету домішок або компонентів порошкової суміші, що викликано поганою якістю змішування або використанням під час пресування хімічно неоднорідного матеріалу;

➤ **нерівномірне зменшення тиску** під час видалення брикету з прес-форми, що викликано її неправильною конструкцією або перекосом в процесі пресування та під час зняття тиску;

➤ **надто повільне випресовування** і, особливо, зупинки під час випресовування: для прискорення процесу випресовування рекомендують застосовувати роз'ємні матриці, що забезпечують швидке звільнення брикету від горизонтальних зусиль стиску і його одночасне всебічне розширення;

➤ **наявність у виробі, тонких стінок** або різких переходів.

Часто під час пресування спостерігається нерівномірна густина в окремих місцях деталі (недопресування), що викликані нерівномірним розподілом пресованого матеріалу в об'ємі прес-форми, низьким тиском пресування або завищенням наважки порошку.

Крім того, можливі також дефекти за розмірами, пов'язаний із неправильною конструкцією або розмірами прес-форм, неточністю дозування порошку або порушенням режиму пресування (завищення або заниження тиску пресування).

Дефекти під час пресування зазвичай складають 2-3 %. Браковані вироби можуть бути повернені у виробництво після відповідного подрібнення. Інколи такий порошок невеликими порціями підмішують до вихідного матеріалу. Однак, при цьому може відбуватись деяке зниження механічних характеристик спечених виробів.



## 6.7. Спикання порошкових сумішей

### 6.7.1. Твердофазне спикання

**Спикання** – це процес утворення зв'язків між частинками і формування властивостей матеріалу шляхом нагріву сформованого або вільно насипаного порошку (волокна) без розплавлення основного компонента. Це одна із основних технологічних операцій порошкової металургії, в процесі якої відбувається перетворення брикету, спресованого із порошків, у тіло із властивостями, що наближаються до властивостей компактного матеріалу.

В основі спикання лежить взаємодія між частинками, що супроводжується наступними процесами:

- поверхнева і об'ємна дифузія;
- ущільнення при нагріві;
- рекристалізація під час спикання;
- перенесення атомів через газове середовище.

**Поверхнева і об'ємна дифузія.** Схема ідеальної взаємодії полягає в тому, що якщо дві частинки приєднати, нагріти до певної температури і витримати в такому стані то вони через деякий час об'єднуються. Частинки наближуються, що викликає загальну усадку всієї системи. Механізм збільшення контактної поверхні і наближення частинок під час спикання за даною схемою пояснюється поверхневою дифузією атомів. Рухливість поверхневих атомів залежить від зайнятого ними місця: атоми на контактних ділянках менш рухливі (тобто мають менший запас вільної енергії), ніж на всіх інших ділянках поверхні, тому від вільних неконтактних ділянок до контактних переходить значно більше атомів, ніж в зворотному напрямку. В результаті відбувається розширення контактної ділянки (а отже і зміцнення з'єднання між частинками) з одночасним наближенням геометричних центрів частинок, тобто відбувається усадка.

Основний **недолік** даної схеми – відсутність основних елементів структури реального порошкового брикету – пустот, які під впливом поверхневої міграції атомів будуть сфероїдизуватися не змінюючись в об'ємі (без усадки). Тому зменшення об'єму порожнин може відбуватися лише в результаті надходження металу у пори, тобто за об'ємної деформації частинок.

Поверхнева дифузія атомів не призводить до зміни сумарного об'єму порожнин, однак може відбутись їх коагуляція (коалесценція), тобто збільшення об'єму великих за рахунок зменшення об'єму малих порожнин, оскільки атоми на поверхнях з малим від'ємним радіусом кривизни мають менший запас вільної енергії. У випадку ізольованих замкнутих порожнин міграція атомів від великих до малих порожнин буде проходити за допомогою об'ємної дифузії атомів по вакансіях (або вакансій від малих до великих порожнин відповідно).

Спикання – процес, під час якого відбувається видалення адсорбованих парів і газів, відновлення і дисоціація оксидних плівок, дифузійне переміщення атомів, виправлення дефектів кристалічної ґратки металевих порошків, рекристалізація, перенесення металу через газову фазу.

Умовно процес усадки можна розділити на три незалежні стадії:

➤ **рання** стадія, коли щільність прес-виробу мала і кінетика ущільнення визначається в основному процесами, що відбуваються в граничних ділянках. Швидкість деформації висока;

➤ **проміжна** стадія, де щільність прес-виробу достатньо велика, а пориста матриця поводить себе як в'язке середовище. Ущільнення проходить рівномірно, а коалесценція порожнин може відбуватися лише у випадку їх безпосереднього злиття;

➤ **пізня** стадія, на якій прес-виріб містить окремі ізольовані пори, які зникають в результаті дифузійного розчинення в матриці. Відбувається дифузійна взаємодія між порами, завдяки чому можливий процес **коалесценсії**, коли поверхня пор зменшується за їх незмінного сумарного об'єму.

**Рекристалізація при спіканні** полягає у рості зерен у виробках. При цьому перенесення речовини відбувається шляхом переміщення атомів через межу зерен в сторону зерна із меншою величиною вільної енергії і впоперек контактних ділянок. Під час рекристалізації межі між зернами мігрують до центру кривизни. Кристали, що мають більше шести граней ростуть до деякого граничного розміру, якщо ж цих граней менше шести, то кристали будуть зменшуватись до повного зникнення. Із ростом контакту між частками межі зерен отримують можливість порникати із однієї частки в іншу. Цей процес називають **збірною рекристалізацією** між частинками. Ріст зерна затримується на деякому середньому розмірі через гальмуючий вплив сторонніх включень, що розташовані на границях зерен: пори, оксидні плівки на поверхні частинок тощо. Оскільки пори чинять перешкоди збірній рекристалізації остання суттєво залежить від розмірів частинок. Також під час спікання брикетів із дрібних порошків контури окремих частинок зникають раніше, ніж у брикетах із крупних частинок.

Окрім збірної рекристалізації між частинками в процесі спікання відбувається рекристалізація обробки, що пов'язана із ростом зерен, які були деформовані перед спіканням.

Рекристалізація в пористих тілах залежно від температурного інтервалу спікання має декілька фаз: поверхнева рекристалізація за  $0,30-0,40 T_{пл}$ , об'ємна рекристалізація за  $0,40-0,45 T_{пл}$ , збірна рекристалізація між частинками за  $0,45$  і вище, зокрема за  $0,75-0,85 T_{пл}$  відбувається більш інтенсивно.

Значення збірної рекристалізації між частинками в процесі спікання зводиться до того, що вона завершує перебудову структури, що була змінена процесами пресування, відновлення оксидів та усадкою.

**Перенесення атомів через газове середовище.** Перенесення речовини через газову фазу пов'язане із процесом її випаровування за деякої температури нагріву з поверхні одної частинки і конденсацією на поверхні іншої. Перенесення обумовлено різницею пружності пари над поверхнями частинок через різницю в кривизні поверхонь тіл дотику (частинки із більшим і позитивним радіусом кривизни мають відповідно більшу пружність пари).

Значення конденсаційного механізму зростає із підвищенням температури, а також в зв'язку із протіканням хімічних реакцій між виробом і оточуючим середовищем (окислення і відновлення), які обумовлюють перенесення атомів через газову фазу.

Окрім того, перенесення атомів через газову фазу вносить незначний вклад у зникнення поверхневих дефектів.

### 6.7.2. Вплив технологічних параметрів на процес спікання і властивості виробів

На процес спікання найсуттєвіше впливають наступні фактори:

- властивості вихідних порошків;
- тиск пресування;
- температура спікання;
- тривалість спікання;
- атмосфера і активізація процесу спікання.

**Властивості вихідних порошків.** Із збільшенням дисперсності порошку процес спікання прискорюється. Інтенсифікації процесу сприяють оксиди, що містяться в великій кількості в дрібних порошках та відновлюються в процесі спікання. Із збільшенням питомої поверхні порошку усадка пресування під час спікання зростає. Усадка під час спікання

зменшується, якщо порошок піддати відпалу, за якого відбувається згладжування рельєфу поверхні частинок, їх зростання і усунення недосконалостей кристалічної будови.

**Тиск пресування.** Із збільшенням щільності прес-виробів об'ємні і лінійні усадки зменшуються. Усадка в напрямку пресування переважно більша, ніж у поперечному напрямку, що пов'язане із різною величиною поверхонь контактів. Збільшення тиску пресування призводить до підвищення всіх показників міцності спечених виробів – твердості, опору розриву і стиску тощо.

**Температура спікання.** Щільність спечених виробів переважно зростає із підвищенням температури спікання і тим швидше, чим нижчий тиск попереднього пресування (рис 6.13). За низьких температур усадка незначна або відсутня. Незначне підвищення щільності при цьому пов'язане із випаровуванням вологи і видаленням адсорбованих газів. Далі відбувається відновлення оксидів під час спікання із деяким зниженням щільності. В області високих температур відбувається значний кількісний ріст металевого контакту, ущільнення пор під дією сил поверхневого натягу і усадка брикету.

**Тривалість спікання.** Витримка спресованих брикетів за постійної температури викликає спочатку різке, а далі повільніше зростання щільності (рис 6.14). Властивості порошкового виробу змінюються із витримкою аналогічно щільності. На практиці витримку під час спікання змінюють в досить широких межах (від декількох десятків хвилин до декількох годин) залежно від складу і щільності матеріалу, розмірів виробів і величини навантаження, захисного середовища, конструкції печі тощо.

**Атмосфера і активізація спікання.** Під час спікання у відновлюваному середовищі досягається вища щільність, ніж під час спікання у нейтральному середовищі. Це пояснюється хімічним впливом відновлюваного середовища на оксидні плівки, що призводить до їх знищення. Дуже повно й швидко відбувається спікання у вакуумі, яке порівняно із спіканням у нейтральному середовищі переважно розпочинається за більш низьких температур і надає підвищену щільність виробам.

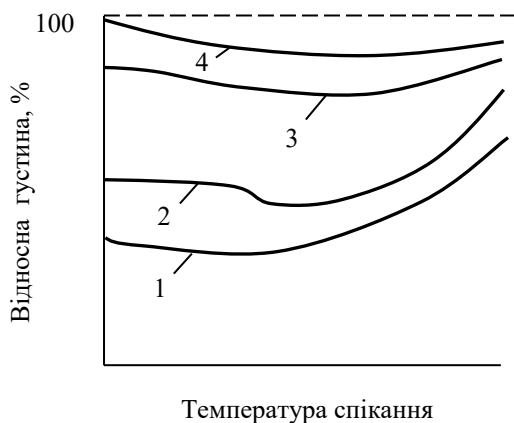


Рис. 6.13. Вплив температури спікання на відносну щільність: 1 – вільно насипаний порошок; 2 – порошок, спресований за малих тисків; 3 – порошок, спресований за високих тисків; 4 – порошок, спресований за дуже високих тисків

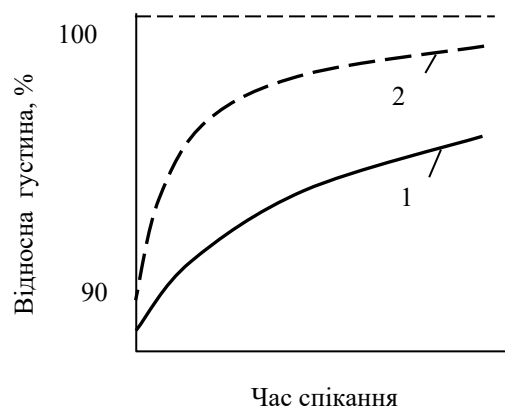


Рис. 6.14. Залежність відносної щільності брикетів від часу витримки під час ізотермічного спікання: 1 – середні температури спікання; 2 – високі температури спікання

Активізація спікання шляхом зміни складу атмосфери – один із найбільш простих і одночасно ефективних способів зміцнення виробів та заміни оксидного контакту на металевий. Активована атмосфера може позитивно впливати на процес спікання також в результаті видалення домішок та рафінування матеріалу, що спікається.

### 6.7.3. Однокомпонентні і багатокомпонентні системи

Умови проведення процесу спікання однокомпонентних систем (насамперед, температура) визначаються хімічними і фізичними властивостями порошків: природою і чистотою металу порошку, розміром і формою частинок, станом кристалічної ґратки тощо. Нагрів брикетів супроводжується спочатку (100-150°C) збільшенням їх об'єму, оскільки відбувається видалення пари води і газів внаслідок десорбції, випаровування або вигорання мастил, що призводять до зменшення сумарної площі контакту між частинками. Із підвищенням температури (до 0,4-0,5 $T_{пл}$ ) закінчується релаксація пружних напружень, продовжується дегазація і вигорання мастил, відбувається відновлення плівок оксидів, в результаті чого неметалеві контакти замінюються металевими і збільшується їх площа. На цій стадії спікання виникнення контактів між частинками залежить не лише від наявності на частинках оксидних та інших плівок, а також від взаємного розташування частинок, зовнішнього навантаження та інших факторів.

Кінцева стадія спікання здійснюється за температури 0,7-0,9 $T_{пл}$  металу порошку і характеризується інтенсивним зростанням щільності брикету, закінчується відновлення оксидів, контакти між частинками стають повністю металевими і відбуваються всі основні процеси спікання – згладжування поверхонь часток, сфероїдизація і коалесценція пор, рекристалізація та зміцнення.

До однокомпонентних систем можна віднести також гомогенні металеві сплави і хімічні сполуки. Однак із-за меншої дифузійної рухливості атомів під час нагріву сплавів і хімічних сполук спікання проходить із меншою швидкістю, а вироби виходять із більшою пористістю.

Під час отримання спечених матеріалів переважно мають справу із багатокомпонентними системами, спікання яких можна здійснювати з твердою або рідкою фазами. Розрізняють спікання компонентів, що мають повну взаємну розчинність, обмежену взаємну розчинність або є нерозчинними один в одному.

Кінетика процесу спікання багатокомпонентних систем в значній мірі визначається характером діаграм стану сплавів. В системах із необмеженою взаємною розчинністю (Cu–Ni, Fe–Ni, Co–Ni, Cu–Au, W–Mo, Cr–Mo, Co–Ni–Cu) найбільше значення має об'ємна дифузія. Під час спікання таких систем усадка менша суми можливих усадок кожного із компонентів та залежить від їх концентрації.

Спікання систем із обмеженою розчинністю (Fe–C, W–Ni–Cu, Fe–Cu, Fe–W, Ni–W, Mo–Ni–Cu, Co–Cr) та суміші нерозчинних компонентів (Cu–W, Cu–C, Cu–Mo) широко розповсюджене в порошковій металургії.

Найбільш характерною особливістю спікання систем із обмеженою розчинністю необхідно вважати утворення в них нових фаз, що призводить до росту брикетів. Кінетика процесу спікання і властивості виробу будуть визначатися в основному компонентом, що входить в суміш в найбільшому об'ємі.

Спікання однорідних частинок (наприклад, Cu–Cu в системі Cu–Mo) відбувається практично в усіх випадках.

### 6.7.4. Рідкофазне спікання

Для більшості сплавів, що отримують із металевих порошків, процес спікання відбувається за наявності рідкої фази, яка утворюється в результаті розплавлення більш легкоплавкого компоненту або за рахунок утворення евтектики. Розрізняють спікання із рідкою фазою, що зникає внаслідок розчинення в твердій фазі або утворення інших більш тугоплавких фаз, а також спікання із рідкою фазою, що присутня до кінця ізотермічної витримки під час нагріву.

В обох випадках кількість утвореної рідкої фази повинна бути меншою кількості

твердої фази, оскільки в іншому випадку під час спікання може змінитися форма пресованого виробу. Під час рідкофазного спікання виникає свого роду капілярна система (розміри частинок твердої фази подібні розмірам пор), що складається із рідкої, твердої і газоподібної фаз. В зв'язку із цим велике значення набуває змочування, яке визначається величиною крайового кута змочування. Чим краще змочування, тим більше рідкої фази може утримуватися в брикеті під час спікання без витікання і спотворення форми. Кут визначають із співвідношення вільної поверхневої енергії на трьох міжфазних границях розділу:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_T - \sigma_{T-P}}{\sigma_P},$$

де:  $\sigma_T$ ,  $\sigma_{T-P}$ ,  $\sigma_P$  – відповідно поверхневі енергії на границях розділу «тверде тіло – газ», «рідина – газ» і «тверде тіло – рідина».

Найбільш характерною ознакою спікання за участю рідкої фази є великий ступінь ущільнення порівняно із спіканням у твердій фазі.

#### **Стадії ущільнення:**

- в'язке течіння утвореної рідини із перегрупуванням частинок;
- розчинення-осадження частинок;
- спікання у твердій фазі із утворенням жорсткого скелета.

Домінування того чи іншого механізму ущільнення залежить від природи компонентів спікання, кількості утвореної рідини, розміру частинок тугоплавкої складової і початкової пористості брикету.

**Спікання із утворенням рідкої фази, що зникає в процесі нагріву.** Якщо суміш порошоків складається із тугоплавкого основного компоненту *A* і більш легкоплавкого компоненту *B*, причому останній розплавляється і у рідкому стані дифундує у зерна компоненту *A* із утворенням однорідного твердого розчину, тому першу стадію спікання можна розглядати як спікання за наявності рідкої фази. Якщо компонент *A* розчиняється у рідині *B*, то під час перекристалізації зерна компоненту *A* стягуються силами поверхневого натягу із відповідною усадкою брикету. Після зникнення рідкої фази спікання відбувається далі у твердій фазі. Прикладом такого спікання є зокрема бронзові (Cu-Sn) і бронзографітові (Cu-Sn-C) композити.

**Спікання із утворенням рідкої фази, що присутня до кінця ізотермічної витримки.** Якщо суміш складається із 2-х компонентів – порошку основного тугоплавкого компоненту *A* і легкоплавкого компонента *B*, то під час нагріву пресовки із такої суміші компонент *A* дифундує в компонент *B* із утворенням твердого розчину. Подальше зростання температури до точки плавлення евтектики *A-B* викликає утворення рідкої фази і перекристалізацію компонента *A*. При цьому переважно розчиняються найбільш дрібні частинки компонента *A*, а на великих частинках цього компонента виділяється речовина *A* із насиченого розчину; це призводить до росту великих частинок за рахунок дрібних або до неперервної перекристалізації речовини компонента *A* через рідку фазу. При цьому частинки компонента *A* неправильної форми отримують гранеподібну форму (якщо поверхневий натяг компонента *A* невеликий) або овальну (круглу) форму. Рідка фаза легко заповнює пори і капіляри, змочує зерна; відбувається стягування компонентів *A* і *B* силами поверхневого натягу. При цьому утворюється сплав, пористість якого близька до нуля.

Прикладом є отримання твердих сплавів, що містять, наприклад, карбід вольфраму і кобальт: в процесі спікання утворюється рідка фаза на основі кобальту, через яку відбувається перекристалізація карбиду вольфраму.

Рідка фаза може залишатися в брикеті до кінця нагріву за температури спікання у випадку, якщо компоненти *A* і *B* взаємно нерозчинні. Тоді розплавлений легкоплавкий компонент *B* затікає в пори між частинками основного компоненту *A*.

### 6.7.5. Атмосфери спікання і захисні засипки

Спікання виробів, спресованих із порошків, здійснюють в середовищі захисного газу або у вакуумі. Застосування захисних атмосфер необхідне для захисту таких матеріалів від окислення в процесі термічної обробки, а також для відновлення оксидних плівок, що присутні на поверхнях частинок.

Окислювання під час спікання дуже не бажане, оскільки процес ущільнення і зміцнення брикетів гальмується і навіть зупиняється під час утворення на поверхні частинок оксидних плівок. Частинки, які спікаються, можуть окислюватися киснем, що міститься в захисній атмосфері, порах брикету, а також киснем повітря, який потрапляє через несутільності печей.

Як **захисну атмосферу** для спікання застосовують водень, генераторний газ, дисоційований аміак, конвертований природний газ, інертні гази (аргон, гелій), азот, ендотермічні гази. Найбільше розповсюдження отримали водень, дисоційований аміак, конвертований природний газ, ендотермічний газ та вакуум.

Переважно застосовувані захисні гази перед подачею в робочий простір печі очищають від вільного кисню і вуглекислоти та далі висушують. Аналіз газу здійснюють за допомогою газоаналізаторів.

**Захисні засипки** використовують під час вкладання спресованих виробів у піддони, короби або човники для спікання. Як засипки застосовують, переважно, кварцовий пісок, оксид алюмінію, порошок графіту. Найчастіше застосовують комбіновані засипки із різних компонентів, наприклад, оксид алюмінію із порошком графіту тощо. Захисні засипки сприяють також більш рівномірному прогріву виробів і запобігають їх припіканню між собою.

**Спікання у вакуумі.** Велика питома поверхня порошків обумовлює значне поглинання ними газів. Видалення газів під час швидкого нагріву заготовок, а також зростання тиску газів, розташованих у закритих порах, можуть призвести під час спікання до повного руйнування пресовки. В багатьох випадках дані явища не проявляються під час спікання пресовок у захисних атмосферах, оскільки захисні гази самі сорбуються, а водень додатково утворює пари води, відновлюючи оксиди на поверхні або всередині частинок.

Якщо пресовки спікають у вакуумі, то гази видаляються значно легше і за більш низької температури. При цьому вакуум не лише захищає пресовки від взаємодії із повітрям під час спікання, але й одночасно сприяє відновленню оксидів (наприклад, за наявності домішки вуглецю).

### 6.7.6. Гаряче пресування

Одночасне пресування і спікання порошків називають **гарячим пресуванням**. Однак, за характером явищ цей процес наближається до спікання під тиском. Гаряче пресування представляє собою спільний процес пресування і спікання, що здійснюють за  $0,5-0,9T_{пл}$  основного матеріалу. Гаряче пресування дозволяє збільшити текучість матеріалу за підвищеної температури і отримати фактично безпористі вироби, що особливо важливо для крихких металів і з'єднань типу карбідів, боридів.

Механізм ущільнення аналогічний існуючому під час спікання: утворення контакту між частинками, ріст щільності із одночасним збільшенням розмірів частинок і подальше зростання частинок за незначного додаткового ущільнення.

Властивості гарячеспресованих виробів суттєво залежать від умов пресування. Переважно такі вироби мають вищу межу міцності, підвищену твердість і більш точні розміри. Також вони відрізняються дрібнозернистою структурою і нерідко за механічними характеристиками не поступаються литим виробам. Гарячим може бути будь-який із відомих

способів формування: в прес-формах, ізостатичне та мундштукове пресування, прокатування тощо.

Під час гарячого пресування важливе значення має процес прикладання і зняття навантаження. Більш доцільно спочатку нагріти порошок, а далі прикласти тиск. Нагрів необхідно здійснювати якомога швидше. Знімати тиск рекомендують після достатньо повного охолодження спресованого виробу, що зменшує втрату щільності через прояв пружної післядії. Преси, що використовують для гарячого пресування, можуть бути механічними, гідравлічними або пневматичними.

Незважаючи на значні переваги, гаряче пресування поширене порівняно мало через низьку продуктивність і складність обладнання, обмеженість форм та розмірів виробів.

#### 6.7.7. Дефекти під час спіканні та його види

Основні види дефектів під час спікання:

➤ **приховане розшарування** – невіpravна поява в спеченому виробі тріщин, які були присутні в пресовці внаслідок неправильного режиму пресування, у вигляді невеликих порушень суцільності, що не видні неозброєним оком;

➤ **короблення і спотворення форми** – порушення геометричних розмірів виробу. За відповідних умов дефект може бути виправлений наступною холодною або гарячою обробкою тиском. Для попередження дефекту застосовують спікання під тиском.

➤ **перепал** – невіpravне порушення нормальної структури спеченого виробу під час перевищення заданої температури спікання;

➤ **недопiкання** – порушення режиму спікання (температури або часу витримки під час нагріву), що знижує щільність і міцність спеченого виробу;

➤ **окислення** – поява на поверхні спеченого виробу кольорів мінливості, окалин або корозії. Найпоширеніший брак, що пов'язаний із порушенням атмосферних умов спікання (присутність кисню або газів). Інколи можна виправити повторним нагрівом у відновлюваній атмосфері;

➤ **кірка** – порушення структури та властивостей поверхневого шару спеченого виробу. Для запобігання застосовують повільне і рівномірне нагрівання виробів в захисній атмосфері або з використанням засипки;

➤ **вспiнення** – утворення бульбашок на поверхні спеченого виробу через інтенсивне газовиділення під час рідкофазного спікання та місцеві перегриви пресовки в печі, що викликають розчинення компонентів під час твердофазного спікання;

➤ **випотiвання** – виділення рідкої фази на поверхні виробу, наприклад, через недостатнє змочування рідкою фазою тугоплавкої складової матеріалу;

➤ **дифузійна пористість** – пористість, що виникла під час спікання матеріалів, які складаються із компонентів з неоднаковими коефіцієнтами гетеродифузії за температури спікання;

➤ **зневуглецьовування** – зменшення вмісту вуглецю в поверхневих шарах деталей через підвищений вміст окислювачів, в основному  $H_2O$  і  $CO_2$ , в гарячій зоні печі;

➤ **сажовий наліт** – утворення на поверхні деталей темного нашарування через розклад оксиду вуглецю, метану та інших вуглеводнів;

➤ **сульфідна плівка** – утворення на поверхні виробу нашарування, що містить з'єднання сірки;

➤ **висока шорсткість поверхні** – порушення суцільності поверхні спеченого виробу через відновлення оксидів, які були на поверхні заготовок до спікання або утворились на початку їх нагріву у печі.

## 6.8. Пористі матеріали

### 6.8.1 Матеріали для фільтрів

Спечені фільтри поряд з пористими підшипниками є найважливішими представниками пористих виробів. Методи очищення, що ґрунтуються на фільтрації через пористі фільтри рідин, газів, все ширше використовують у техніці для забезпечення надійної роботи машин за рахунок підвищення чистоти палива і мастил, підвищення чистоти і поліпшення якості виготовлених продуктів.

Проблема охорони навколишнього середовища висуває на перше місце завдання найбільш повного очищення технологічних відпрацьованих газів, зливних і стічних вод.

До розробки спечених фільтрів для фільтрації застосовували в основному фільтри з бавовняної, лляної тканини, картону, паперу, керамічні фільтри з порцеляни, пористого скла. Однак такі фільтри вже не задовольняють потреб сучасної техніки.

Методи порошкової металургії дозволили розробити спечені фільтри, які порівняно з тканинними та картонними мають суттєві переваги. Вони міцніші, здатні працювати за підвищених температур, добре витримують різкі нагріви і охолодження, не забруднюють фільтруюче середовище матеріалом фільтра, мають однорідну легко регульовану пористість і високу проникність, забезпечують високу якість очищення (від 0,5 мкм до 3-7 мм), спеціальні фільтри можна застосовувати для фільтрації кислот, лугів, агресивних і розжарених газів.

Фільтри виготовляють у вигляді тиглів, пластинок, конусів, чаш, труб, листів, а також збірних конструкцій, що складаються з набору дисків, труб або деталей іншої форми. Розміри фільтрів – від декількох міліметрів до одного метра і більше.

**Властивості фільтрів.** Фільтри характеризуються такими основними показниками:

- наскрізною пористістю;
- проникністю;
- ефективністю.

Наскрізна пористість визначає кількість прохідної рідини або газу і швидкість фільтрації. Ефективна величина пор визначає розміри, які вловлюються фільтром частинки.

На пористість фільтрів впливають:

- вид металевого порошку і його властивості (особливо пластичність);
- величина і форма зерен (гранулометричний склад);
- тиск пресування;
- режим спікання.

Щільність зростає, а пористість зменшується за умови:

- збільшення розміру частинок порошку;
- використання частинок з розвиненою поверхнею;
- зростання пластичності матеріалу;
- збільшення температури і витримки під час спікання.

Загальна пористість спеченого виробу складається з відкритих і закритих пор. У свою чергу відкрита пористість складається з наскрізних і закритих (тупикових) пор. Закриті пори не сприяють збільшенню проникності фільтра. Якість фільтра і його проникність визначається тільки наскрізною пористістю, при цьому необхідно прагнути до зменшення наскрізної пористості.

**Проникність** фільтра виражається кількістю рідини або газу (см<sup>3</sup>), що проходить за одиницю часу (хв) через 1 см<sup>2</sup> фільтруючої перегородки товщиною 3 мм за тиску 100 кПа (1 атм).

За товщини менше 3 мм механічна міцність фільтрів невелика, а за товщини більше 3 мм – недостатня проникність.



Проникність зростає за рахунок збільшенні пористості, числа і розміру пор, кількості наскрізних пор:

- за рахунок зменшення товщини фільтра;
- збільшення поверхні;
- зменшення в'язкості фільтрованого середовища.

Ці залежності впливають з відомих дослідів Дарсі для ламінарної фільтрації рідини:

$$q = \frac{\alpha \Delta \rho}{\eta h};$$

де  $q$  – кількість рідини, що протікає через одиницю площі за одиницю часу через шар товщиною  $h$ , г;  $\alpha$  – коефіцієнт проникності;  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості;  $\Delta \rho$  – перепад тиску;  $h$  – товщина фільтра, що перпендикулярна до потоку.

Дослідами встановлено, що проникність ( $D$ ) фільтра пропорційна тиску фільтрації ( $\rho_s$ ), поверхні фільтра ( $B$ ), часу ( $t$ ), числу наскрізних пор ( $N_i$ ), квадрату середнього ефективного діаметра пор ( $d_m$ ), обернено пропорційна в'язкості середовища ( $\eta$ ), товщині фільтра ( $h$ ), коефіцієнту тертя рідини в стінки пор ( $\beta$ ):

$$D = \frac{\rho_s B t N_i \pi d_m^2}{4 h \eta \beta}.$$

**Ефективність фільтрів.** Фільтруюча здатність ( $P$ ) фільтрів визначається здатністю фільтра очищати рідину або газ від частинок:

$$P = \frac{m_o}{m} \cdot 100,$$

де  $m_o$  – маса пилу, залишеного на фільтрі,  $m$  – маса пилу, пройденого через пори фільтра.

Вимоги, що висувають до фільтрів високої проникності і високого ступеня очищення знаходяться в протиріччі. Чим більші розміри пор, тобто чим менше вловлюються фільтром часинтки, тим вище проникність, і навпаки. Тому ефективність фільтрів  $W$  не може визначатися тільки проникністю або тільки ступенем очищення:

$$W = \frac{4D}{\pi d_M^2} = 1,273 \frac{D}{d_M^2} = \frac{\alpha}{d_M^2},$$

де,  $d_M^2$  – мінімальний розмір пор;  $\alpha$  – коефіцієнт проникності.

Ступінь очищення визначається за формулою:

$$F = \frac{\pi d_M^2}{4}.$$

Підвищення проникності супроводжується зниженням ступеня очищення. Тому на практиці доводиться йти на компроміс між цими двома характеристиками залежно від пропонованих вимог до фільтру.

Ефективність фільтрів залежить від зернистості вихідних порошків. Зі зменшенням їх зернистості величина ефективності фільтрів, як правило, зростає. За значеннями ефективності спечені фільтри кращі за керамічні і тканинні.

Визначення розмірів пор спечених фільтрів є важливим для оцінки їх основних властивостей: проникності і ефективності очищення.

### 6.8.2. Технологія виготовлення та властивості фільтрів

Спечені фільтри виготовляють з несферичних та з сферичних за формою частинок порошків.

Фільтри з несферичних порошків більш прийнятні для дрібного очищення, вони мають ряд переваг перед фільтрами з сферичних порошків. Несферичні порошки більш

технологічні, вони легше формуються і спікаються, мають вищу міцність. Пористість виробів з несферичних порошків може досягати 70-80 %, а з сферичних – 35-40 %, тому фільтри з несферичних порошків можуть мати більш високу проникність. Завдяки розвиненій поверхні фільтри з несферичних порошків мають вищу якість очищення, ніж фільтри з сферичних порошків.

Здатність для регенерації фільтрів з несферичних порошків гірша, ніж матеріалів з сферичних порошків, але останнім часом показано, що такі фільтри добре регенеруються за допомогою ультразвуку. Фільтри з сферичних або округлих порошків мають однорідну пористість, високу проникність. За допомогою їх можна здійснити очищення різних середовищ від 1 до 20 мкм. Такі фільтри на відміну від фільтрів з несферичних порошків мають порівняно низьку механічну міцність. Однак для фільтрів з сферичних порошків легше забезпечуються такі властивості, як висока корозійна стійкість, теплостійкість, окалинотійкість в зв'язку з тим, що технологія отримання сферичних порошків з використанням газових потоків і високотемпературного плазмового струменя дозволяє отримати порошки матеріалів, що мають високу температуру плавлення до 3500 °С (карбіди, бориди), працюють стійко в агресивних рідких і газових середовищах (нержавіючі сталі, тугоплавкі і корозійностійкі метали). Це дозволяє застосувати пористі вироби з сферичних порошків в широких областях хімічної, металургійної та інших галузях промисловості.

Сферичні порошки металів отримують різними методами: розпиленням струменя розплавленого металу водою або газом (залізо, нікель, бронза, алюміній), розпиленням у дузі під шаром води (бронза, мідь, латунь), механічним подрібненням у вихровому млині відрізків дроту або стружки (залізо, леговані сталі, нікель, бронза), плавленням порошків з неправильною формою частинок в інертних засипках (мідь, нікель, бронза).

Серед способів виготовлення спечених фільтрів необхідно відмітити наступні:

- пресування порошків і спікання виробів;
- спікання вільно насипаного порошку;
- прокатування порошків з подальшим спіканням пористих пластин, смуг;
- мундштучне пресування з подальшим спіканням.

Під час мундштучного пресування вихідний порошок змішують з пластифікатором, наприклад, крохмальним клейстером, парафіном, потім пластифіковану шихту витискують під пресом через мундштук. Після сушіння вироби піддають спіканню.

Для пресування пористих виробів використовують метод гідростатичного пресування, однак він менш продуктивний і не дозволяє виготовляти довгі тонкостінні труби.

Фільтри спікають у захисному середовищі (водень, дисоційований аміак.) за різних температур: бронзові за 750-800 °С, залізні за 1000-1300 °С, нікелеві за 1000...1100 °С, з нержавіючих сталей за 1200-1300 °С. Тривалість спікання 1,5-2 год.

Для пористих виробів із заліза процес спікання іноді поєднують з хіміко-термічною обробкою. Наприклад, для хромування спечені вироби поміщають в контейнер з порошком оксиду алюмінію (33 %) і порошком ферохрому або хрому (67 %) і через контейнер по трубці пропускають водень і хлористий водень. Вироби з порошків дрібних фракцій хромують за температури 1100 °С 6 год, з більших фракцій – за 1000 °С 4 год.

У деяких випадках для отримання фільтрів з високою пористістю і проникністю у вихідну шихту додають від 5 % до 30 % по масі неорганічних наповнювачів, таких як вуглекислий та двовуглекислий амоній, вуглекислий натрій, хлористий натрій, які розкладаються в процесі спікання та забезпечують велику наскрізну пористість.

Залежно від області застосування і технологічних потреб фільтри можуть бути виготовлені з порошків різних металів і сплавів.

**Бронзові** фільтри зазвичай виготовляють з порошків зі сферичною формою частинок, отриманих розпиленням рідкого металу. З метою збільшення кількості та розміру пор під час

виготовлення бронзових фільтрів намагаються не допускати деформації частинок, тому операція формування відсутня або проводиться за невеликого тиску. Для отримання фільтра без пресування здійснюють тільки струшування порошку в графітових або керамічних формах, а потім порошок піддають спіканню безпосередньо у формі. Фільтри, отримані спіканням у вільній засипці, мають в 3-4 рази більшу продуктивність, ніж спресованні і спечені. Спікання бронзових фільтрів виконують за 800 °С протягом 30-90 хв. Бронзові фільтри з розміром частинок 50-130 мкм використовують для грубого очищення, 2-30 мкм – для дрібного.

У зв'язку з тим, що сферичні порошки мають гладку поверхню, що ускладнює міцне зчеплення під час спікання, нерідко проводять активацію процесу спікання. Для цього перед засипанням у форму порошок змішують з розчиненим у спирті органічним силікатним флюсом, який склеює шихту і дає можливість отримувати без пресування необхідну форму і розміри фільтрів. Крім того, флюс розчиняє плівки оксидів на поверхні частинок порошку під час спікання і сприяє отриманню металевого контакту між частинками.

Пористість бронзових фільтрів становить 40 %, допустима температура експлуатації з використанням захисту від окислення 500 °С, без захисту 180 °С. Бронзові фільтри знаходять широке застосування в промисловості для очищення рідкого пального в дизелях і реактивних двигунах, мастильних матеріалів і стислих газів (кисень, повітря) від твердих домішок розміром 5-200 мкм, а також для очищення розбавлених кислот, розплавленого парафіну.

Фільтри з **нікелю** виготовляють з електролітичного (несферичного) і карбонільного (сферичного) порошку. Виготовляються вони методом мундштучного пресування і спікання за 1000-1100 °С або шляхом пресування порошку за тиску 200-400 МПа і спікання. Для поліпшення проникності і підвищення пористості фільтра часто у шихту вводять наповнювачі, які в процесі спікання випаровуються і запобігають закриттю пор. Наприклад, додають парафін (до 3 % мас).

Сприятливо на спікання сферичних нікелевих порошоків впливає введення у шихту 0,3% фосфору у вигляді діамонійгідрофосфату. Під час нагрівання до 400-600 °С дана сіль розкладається і відновлюється до фосфору, який утворює з нікелем з'єднання Ni<sub>3</sub>P. В системі Ni-Ni<sub>3</sub>P евтектика плавиться за 880 °С. Введення в нікель 0,3 % фосфору дозволяє знизити температуру спікання фільтрів з 1350 до 1150 °С. Нагрівання під час спікання необхідно проводити дуже обережно і повільно, так як виділення газів може призвести до руйнування виробів. Після сушіння швидкість нагріву до 500 °С – 50 °С/год, після 500 °С – 100-150 °С/год. Нікелеві порошки, отримані розкладанням карбонатів, дуже активні і під час спікання дають сильну усадку. Для її запобігання у шихту вводять наповнювачі: хлорний нікель, вуглекислий алюміній (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub>, сечовину. Кількість NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 3-5 %, спікання ведуть у дві стадії: 1-а за 900 °С, 2-а за 1100 °С, пористість спечених виробів складає 40-50 %. (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> вводять звичайним змішуванням. Під час нагрівання дана сіль легко розкладається на аміак, пари води і вуглекислий газ. Введення 10 % і 20 % (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> підвищує пористість спеченого нікелю з 43,6 % до 55,3 % і 63,8 % відповідно (розмір частинок 0,005 мм, тиск пресування 200 МПа, температура спікання 750-800 °С).

Завдяки високій корозійній стійкості нікелеві фільтри застосовують для фільтрації кородуючих середовищ.

Для отримання виробів з високою корозійною стійкістю для роботи в агресивних середовищах використовують відновлений і електролітичний порошок титану.

**Титанові пористі матеріали** отримують з відновлених порошоків з розміром частинок менше 60 мкм з наповнювачем, а також з електролітичного порошку з розміром частинок до 1 мм без наповнювача. Спікання виробів проводять в аргоні за 800-900 °С для відновленого титанового порошку та за 1200-1250 °С – для електролітичного.

Пористий титан стійкий в азотній кислоті і лужних розчинах, забезпечує якість очищення 5 мкм і менше.

Останнім часом все більше застосування починають знаходити фільтри з **нержавіючої сталі**, яка має високу корозійну стійкість і значно дешевше чистого нікелю (X17H2, X18H9, X30, X18H15, X23H18). Для отримання фільтрів використовують звичайну технологію: формування пресуванням або прокатування з подальшим спіканням виробів за 1200-1250 °С протягом 2-3 год в атмосфері водню. Для виготовлення фільтрів шляхом прокатування отримують високопористу стрічку товщиною 0,35-2,5 мм.

Спікання Cr-Ni порошоків може інтенсифікувати за рахунок застосування засипок з добавками галогенідів і гідриду Ti, а також введенням в шихту добавок, що утворюють під час спікання рідку фазу.

Галоїдні солі (NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>Cl) додають в засипку з розрахунку 1 г на 1 кг виробів. Спікання проводять в герметичних камерах. Під час ізотермічного спікання (1100-1200 °С) можуть утворюватися сполуки типу CrF<sub>3</sub>, CrCl<sub>2</sub>, CrF<sub>2</sub>. Інші галогеніди FeCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, FeF<sub>2</sub> утворюються тільки в процесі нагрівання, а потім відновлюються воднем. У зв'язку з високою леткістю хлоридів і фторидів спікання в таких умовах супроводжується значною інтенсифікацією поверхневих процесів. При цьому збільшується міцність спечених виробів без збільшення усадки.

Спікання у водні, отриманого під час розкладання гідриду Ti або в засипках з TiH<sub>2</sub> (5-10 % від маси виробів), помітно покращує міцність спечених виробів за рахунок досить чистого водню і дією гідриду Ti.

Фільтри з нержавіючої сталі показали хороші результати під час очищення гарячого доменного і мартенівського газу.

Для фільтрування нафти, дизельного палива, мастил застосовують фільтри з відновленого **залізного** порошку. Порошок розсіюють на фракції, потім потрібні фракції замішують з парафіном (3 % мас). Шихту пресують у заготовки, які спікають у контейнері з засипкою глинозему. Під час спікання підвищення температури до 400-450 °С порводять зі швидкістю 100 °С/год. За 450 °С роблять витримку для вигорання парафіну, після чого повільно піднімають температуру до 1200 °С, за якої виконують витримку протягом 2-3 год, після чого охолоджують з піччю до 800-900 °С. Потім контейнер дістають з печі і не розпаковуючи охолоджують на повітрі до температури нижче 80-100 °С. Пористість спечених фільтрів 35-45 %.

Фільтри можуть виготовляти з залізного порошку з добавкою 5-7 % хлорного заліза (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O). Спікання здійснюють за 1250-1300 °С з попереднім спіканням за 800-900 °С. Присутність хлорного заліза значно підвищує пористість і проникність виробів. Наприклад, за вмісту 3 % FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O пористість спечених виробів становить 44 %, а за 10-58 %.

Наповнювачі вводять в шихту у вигляді водного розчину солей, якими просочують порошок, потім змішують за безперервного випаровування і сушіння. Аналогічно у залізний порошок вводять хлорну мідь.

Великий інтерес для фільтрування кородуючих середовищ представляють фільтри з карбідів тугоплавких металів. Карбіди тугоплавких металів (вольфраму, ніобію, ванадію тощо) мають підвищену кислотостійкість, тому фільтри з них можуть використовуватися для фільтрування кислот. Порошок карбідів змішують з воском (2-3 % воску, розчиненого в чотирихлористому водні), який під час спікання легко випаровується. Пресування порошоків карбідів проводять за більш високого тиску, ніж під час пресування фільтрів з металевих порошоків.

Пористі вироби з порошку WC спікають за 1300 °С. Спікання тугоплавких сполук можна інтенсифікувати за рахунок введення добавок, що утворюють під час нагрівання рідку фазу (зниження температури спікання без підвищення усадки). Введення в 1 % заліза і 2 %

хлориду кобальту забезпечує внаслідок утворення рідкої фази отримання протягом 15 хв виробів з пористістю 27 % за 1700 °С. При цьому добавки Fe і Co випаровуються.

**Регенерація фільтрів.** В процесі експлуатації фільтри засмічуються, їх опір збільшується, а пропускна здатність зменшується. Наступає момент, коли фільтр перестає пропускати необхідну кількість фільтрованого середовища, тому з'являється необхідність його заміни. Часта заміна фільтрів не завжди зручна і пов'язана зі збільшенням вартості процесу фільтрування. Тому найважливішим завданням є збільшення терміну служби фільтрів шляхом їх регенерації.

Вибір способу регенерації фільтрів визначається умовами їх роботи і характером домішок. Найбільш зручним і простим способом регенерації є регенерація методом протиску. При цьому фільтр не демонтується. У більшості випадків реагентом є очищене фільтруюче середовище, яке пропускають через фільтр в напрямку, протилежному напрямку фільтруванню.

Під час регенерації фільтрів методом протитиску газу найкращі результати виходять в результаті подачі газу періодичними імпульсами тривалістю 10-15 с, причому перепад тиску на фільтрі під час регенерації повинен значно перевищувати перепад тиску на фільтрі під час фільтрування забрудненого середовища. Основний недолік цього методу полягає в тому, що фільтр повністю не очищається і продуктивність його з кожним разом зменшується.

Найбільш ефективним методом регенерації є регенерація із застосуванням ультразвуку, яка здійснюється на установці, що складається з генератора, ультразвукової ванни, перетворювача і панелі керування. Залежно від фільтрованого середовища і виду забруднення під час регенерації ультразвуком можна використовувати різні рідини: вода, дизельне паливо, різні миючі розчини і розчинники (бензин, ацетон, дихлоретан), які заливають у ванну. Під час регенерації фільтруючі елементи занурюють у миючу рідину, в якій поширюються ультразвукові коливання. Сили, що діють на частинки забруднень, рівномірно розподілені по всьому об'єму миючої рідини, тому досягається очищення найтонших пор. У цьому випадку використовують сили, що виникають в момент закривання кавітаційних бульбашок в процесі дії ультразвукових коливань на рідину. В кавітаційних бульбашках відбувається місцеве різке підвищення тиску (до сотень атмосфер) і температури (до 300-400 °С), що покращує умови видалення забруднень.

**Механічна обробка фільтрів.** Методами порошкової металургії можливе отримання пористих виробів, близьких за розмірами і профілем до необхідних, але не вище 4-5 кл. точності і з чистотою поверхні в межах 5 кл. Вироби, що мають вищий клас точності, без застосування додаткової механічної обробки отримати не вдається. Однак така механічна обробка може привести до значного порушення структури поверхневого шару внаслідок його деформації і ущільнення в зоні контакту з ріжучим інструментом. Особливо це відноситься до пластичних матеріалів. Розроблено технологію отримання пористих фільтруючих виробів циліндричної форми точних геометричних розмірів з порошків нікелю, нержавіючої сталі X18H9 зі сферичною формою частинок із збереженням основних вихідних властивостей. Дана технологія зводиться до механічної токарної обробки спеченої пористої заготовки з попереднім просоченням її спеціальним заповнювачем. Просочення заповнювачем дозволяє зменшити глибину дефектного шару, що утворюється на поверхні спеченого виробу. Наступні операції: травлення оброблених елементів спеціальними травниками, що не впливають на заповнювач, промивання зразків і видалення заповнювача призводять до видалення деформованого шару, розкриття пор і відновлення вихідних фільтруючих елементів. Наприклад, фільтри з X18H9 просочують органічним заповнювачем – синтетичним цезеріном ( $t_{nl} = 80$  °С) у вакуумі. Оброблені на токарному верстаті фільтри до чистоти поверхні 9-10 кл. піддають знежиренню і наступному травленню в суміші кислот  $HCl:HNO_3:H_2O = 50:20:30$  за 50-70 °С протягом 5-20 хв. Після травлення

зразки промивають в холодній воді, спирті, а потім видаляють заповнювач за 400-450 °С протягом 5 год в атмосфері водню.

У ряді випадків просочення пористої заготовки з порошкового матеріалу перед механічною обробкою здійснюють легкоплавким рідким металом. Наприклад, пористу заготовку з порошку нержавіючої сталі, попередньо спечену в захисній атмосфері, просочують зануренням в легкоплавкий рідкий метал, наприклад, Рb, Ві, сплав Рb-Ві. Після просочення заготовки механічно обробляють до потрібних розмірів, а потім легкоплавкий метал видаляють випаровуванням.

**Отримання двошарових фільтрів.** Тривалий термін служби і висока фільтруюча здатність фільтра можлива у разі фільтрації за вибіркоким механізмом. Для цього необхідно, щоб фільтр дрібного очищення затримував тільки дрібні частинки у своєму об'ємі. Крупні частинки, що містяться в очищеному середовищі, щоб уникнути зворотного осаду на поверхні фільтра, необхідно затримувати шаром попереднього очищення. Така система буде мати великий термін служби з високою якістю фільтрації. Такою системою фільтрації є двошаровий фільтр, у якого товстий шар складається з порошку крупної фракції, а тонкий шар – з порошку дрібної фракції. На рис. 6.15 показана залежність опору фільтра від витрати рідини для одно- і двошарових пористих зразків з несферичного порошку. Опір двошарового фільтра незначно перевищує опір одношарового з дрібною фракцією. Коефіцієнт фільтрування (рис. 6.16) для двошарового фільтра близький до аналогічного одношарового з порошку дрібної фракції.

Результати дослідження двошарового фільтра з порошку Х17Н2 під час очищення масла МГ-10 наведені на рис. 6.17. Тонкий шар фільтра (товщина 1 мм) складався з несферичних частинок порошку фракції 40 мкм, товстий шар (товщина 4 мм) – з порошку фракції 280 мкм. Пористість обох шарів 50 %.

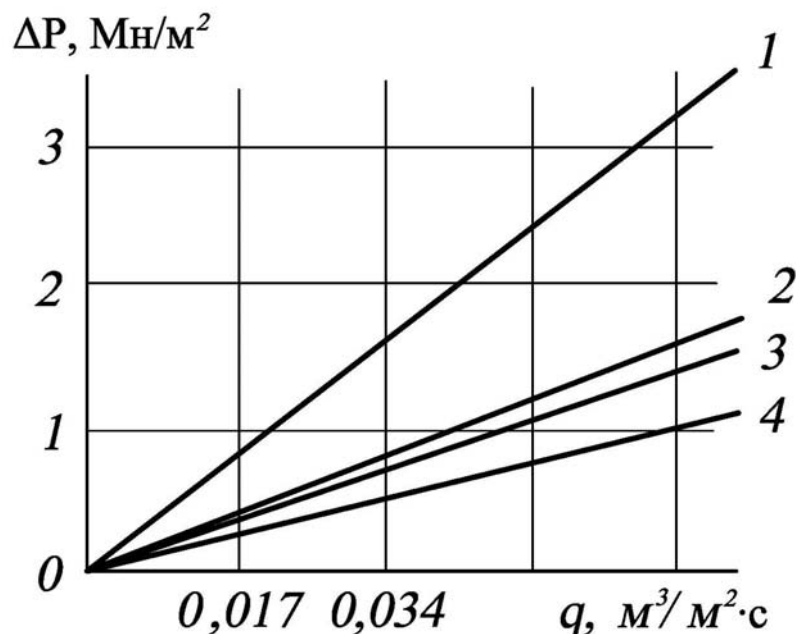


Рис. 6.15. Залежність опору фільтра від витрати рідини для одношарових та двошарових пористих фільтрів: 1 – одношаровий (40 мкм); 2 – розрахункова пряма для двошарового фільтра; 3 – двошаровий (1 шар – 1 мм, 2 – шар 4 мм); 4 – одношаровий (150...240 мкм)

З рис. 6.17 видно, що термін служби фільтра у випадку, коли він направлений назустріч потоку рідини шаром з крупної фракції (схема I), значно вище, ніж у разі, коли він направлений шаром з дрібною фракцією (схема II). Це пояснюється тим, що в першому випадку крупна фракція виконує роль фільтра попереднього очищення, а дрібна фракція – фільтра тонкого очищення, і в процесі фільтрації бере участь весь об'єм фільтра, у другому

випадку – основна кількість часток, що затримується фільтром, потрапляє на дрібну фракцію, що веде до більш швидкого зростання опору фільтра.

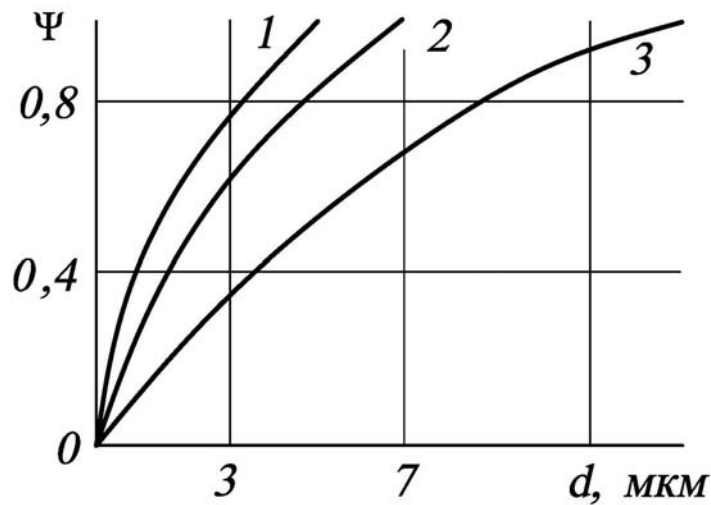


Рис. 6.16. Залежність коефіцієнт фільтрації від розміру частинок забруднень: 1 – одношаровий (40 мкм); 2 – двошаровий; 3 – одношаровий (150...240 мкм)

Регенерація фільтра зворотнім продуванням стисненим повітрям під час перепаду тиску 1,5 МПа не дає, як видно з рис. 6.17, прийнятних результатів і відновлює пропускну здатність фільтра лише на 50 % (схема I) і на 75% (схема II).

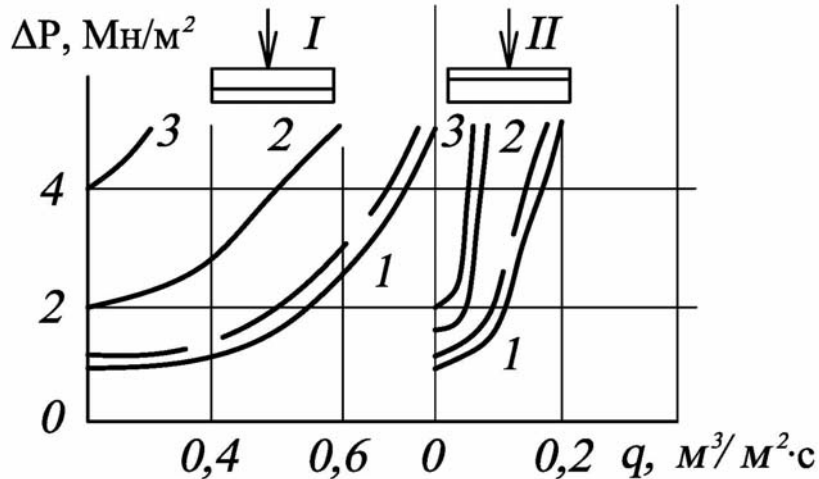


Рис. 6.17. Залежність опору двошарових фільтрів від кількості брудної рідини: 1 – вихідний зразок; 2 – після першого зворотнього продування; 3 – після другого зворотнього продування; пунктирна лінія – після регенерації ультразвуком;

I – зразок розміщений до потоку шаром з крупної фракції порошку;

II – зразок розміщений до потоку шаром з дрібної фракції порошку

Це, можливо, пов'язано з наступними явищами. Під час фільтрування за схемою I відбувається більше об'ємне засмічення фільтра, ніж під час фільтрування за схемою II. Об'ємні забруднення з фільтра з несферичною формою частинок майже не видаляються під час регенерації методом зворотнього продування. Внаслідок цього після фільтрування за схемою II двошаровий фільтр регенерується значно краще.

Регенерація ультразвуком відновлює пропускну здатність двошарового фільтра на 98 %. Найкраще відновлення властивостей відбувається за умови фільтрування потоком рідини, що направлена до шару дрібної фракції, пояснюється також меншим об'ємом забрудненням фільтра під час такої схеми фільтрування.

Двошарові фільтри отримують різними способами. Розроблена технологія отримання двошарових пористих фільтрів діаметром 7,5 мм, висотою 4,0 мм і довжиною 110 мм з порошку нікелю з частинками сферичної форми методом гідростатичного пресування. Внутрішній шар фільтра – з порошку великої фракції, зовнішній (0,5-0,6 мм) – з дрібнодисперсного порошку. Порошок нікелю з 3 % парафіну засипають за допомогою спеціального центруючого пристрою в прес-форму з центральним стержнем з корпусом меншого внутрішнього діаметра і формують в гідростаті за тиску 150 МПа. Потім металевий стержень з напресованим на нього порошком витягується з першої прес-форми і поміщається на другу прес-форму, що має корпус з великим внутрішнім діаметром. Засипають суміш нікелевого порошку з розміром частинок 0,04 мм і 3 % парафіну. Повторне формування здійснюють за 200 МПа, спікання проводять у водні за 1200 °С протягом 3 год. За даною технологією можна отримувати пористі елементи з двох і більше шарів різної товщини, виготовлених за необхідності з різних матеріалів.

Безперервне виготовлення дво- або багатошарових тонких пористих листів з однорідною пористістю з порошків одно- або різнорідних металів здійснюють з використанням шлікера, що складається з металевого порошку, органічної речовини (нітроцелюлоза, етилцелюлоза), що додає міцність сформованому листу, пластифікатора, легко розчинника і стеаринової кислоти (для покращення змочування частинок порошку). Шлікер наносять на безперервно рухому підкладку, регулюючи товщину шару. Потім проводять спікання і відділення пористого шару від підкладки.

Двошарові фільтри готують методом прокатування порошків титану і неіржавіючої сталі Х18Н15. Товщина фільтра 0,5-1,0 мм і діаметр 100-650 мм. Після прокатування здійснюють спікання в захисній атмосфері. Фільтр має два шари з різним розміром каналів: фільтруючий тонкий шар товщиною 0,15-0,2 мм з малими розмірами пор з дрібного порошку і несучий каркасний шар товщиною 0,45-0,85 мм з великими порами.

### **6.8.3. Інші види пористих матеріалів і виробів**

Пористі фільтри використовуються для очищення газів, в тому числі стиснутих. Особливо перспективним є використання спечених корозійностійких фільтрів для очищення випускних газів в хімічній, металургійній, атомній, цементній промисловості. Цікавим є очищення гарячого доменного газу від колошнікового пилу з використанням спечених фільтрів.

Корозійностійкі фільтри можна використовувати для якісного очищення технологічних і вентиляційних газів на заводах феросплавів і кольорової металургії, в конвертерному і мартенівському виробництві. Спечені фільтри витісняють тканинні фільтри, які мають невисоку міцність.

Можливість підвищення температури очищення, висока якість очищення, надійність роботи, спрощення схеми пилоловлювання, зменшення забруднення атмосферного повітря промислової пилі – все це вказує на переваги під час застосування спечених фільтрів.

Спечені фільтри використовують для очищення рідин: масла, нафти, дизельного палива, води, кислот, лугів, солей, високотемпературних розчинів, пульп, розплавлених металів. Їх застосовують в двигунах внутрішнього згорання. За допомогою фільтра з неіржавіючої сталі вдалося вирішити проблему очищення масла і палив за підвищених температур (200 °С і більше) і навантаженні до  $2 \cdot 10^4$  кПа.



Доцільним є використання фільтрів в тих випадках, коли необхідна надійне стерильне очищення, наприклад, в харчовій і медичній промисловості (очищення вина, пива, дріжджів, крові, води для мийки ампул, ін'єкційних лікарських розчинів).

Пористі спечені матеріали становлять інтерес також для інших областей застосування.

**Ущільнювальні прокладки** найчастіше виготовляють із залізного порошку. Високі пластичні властивості пористого заліза дозволяють використовувати його для герметизації стиків труб. Такий ущільнювальний матеріал отримують спіканням непересованого крупнозернистого залізного порошку за 1200-1400 °С. Для підвищення корозійної стійкості спечену заготовку просочують бітумом.

В авіації пористий матеріал використовують для боротьби з обмерзанням літаків. На кромки крил літаків і хвостове оперіння кріплять пористі мідно-нікелеві пластинки, через наскрізні пори яких циркулює незамерзаюча рідина (антифриз), що перешкоджає обмерзанням. До застосування пористих пластин використовували трубки, але при цьому досягнутий ефект був незначний. Застосування пористих матеріалів для боротьби з обмерзанням дозволяє на 50 % знизити витрату антифризу.

У зв'язку з розвитком техніки високих температур велике значення набувають пористі сплави, що працюють за принципом «випотівання», так звані «потіючі» сплави. До нагрітої поверхні деталі за допомогою пористого матеріалу підводяться охолоджену рідину або стиснений газ. Тепло при цьому відводиться з рідиною під час її випаровування або з газом. Таким чином охолоджують турбінні лопатки, камери двигунів внутрішнього згорання.

З використанням «потіючих» матеріалів вдалося знизити температуру стінки камери згорання з 2000 до 800 °С за витрати охолоджувального реагенту в 10 разів менше, ніж в разі застосування циркуляції в звичайних оболонках. Для охолодження робочих турбінних лопаток під час використання повітря в якості охолоджувача температура лопаток знижується з 800 до 450 °С, що дає можливість застосування менш жаростійких матеріалів.

В якості «потіючих» сплавів використовують нержавіючі сталі, жаростійкі нікелеві сплави. Принцип охолодження важконавантажених поверхонь випотіванням і випаровуванням використаний в ракетній техніці для створення ракетних сопел. Завдання було вирішено шляхом просочення сріблом, міддю або латунню пористого каркаса з вольфрамового порошку. Поглинання тепла під час його випаровування, а також за рахунок тепловідведення виявилось настільки істотним, що робоча поверхня сопел майже не піддавалася зношуванню.

Оптимальною технологією (за даними США) є виготовлення ракетних сопел є гаряче пресуваного порошку вольфраму. Щільність заготовок складає 0,75-0,78. За такої щільності виключається утворення закритих пор, які різко знижують ерозійну стійкість матеріалу. Розмір пор 3-10 мкм.

Просочення (**інфільтрація**) пористих заготовок здійснюється в захисному середовищі (водень, аргон) за температур, які визначаються застосовуваним інфільтратом:

Ag	Cu	Pb	Sn
1050...1100 °С	1200...1220 °С	325...330 °С	700...725 °С

Час встановлюють експериментально залежно від розмірів виробів. У США для просочення пористих вольфрамових заготовок як інфільтрат використовують срібло.

Матеріал W-Ag застосовують в США для сопел ракет «Поларіс», що працюють на твердому композитному паливі з температурою горіння понад 3000 °С. Розміри сопел в критичному перерізі перевищують 500 мм.

Пористі матеріали ефективні в якості перешкод для поширення полум'я. Використання пористих матеріалів як екранів засноване на можливості гасіння полум'я під час проходження вузьких капілярів. Гасіння в пористих тілах в основному пов'язано з

тепловіддачею у стінки. Чим вища швидкість поширення полум'я, тим менше повинен бути розмір пор під час гасіння полум'я.

У літературі описано застосування пористих матеріалів як перешкод для поширення полум'я в автогенній техніці, виробництві ацетилену, газо-полум'яній обробці металів, конструкціях вибухонебезпечних вимикачів, резервуарах низькокиплячих і вибухонебезпечних рідин.

Ефективною областю використання пористих матеріалів є пристрої, в яких потрібно забезпечити рівномірне підведення газу або рідини. За допомогою таких пристроїв проводять реакції у киплячому шарі, пневмотранспорт сипучих тіл, їх охолодження або сушіння, змішування, збагачення корисних копалин.

У аерожолобах з подачею стисненого повітря через пористу пластину здійснюється транспортування цементу зі швидкістю 1 м/с за витрати повітря 1,5-3 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·хв). У пористих металевих жолобах здійснюється транспортування розплавленого скла від печі до форми, при цьому в жолоб подається стиснене повітря з таким розрахунком, щоб уникнути контакту скла і стінок.

Перспективним є використання пористих матеріалів у флотаційних машинах для аерації пульпи на збагачувальних фабриках.

Успішне вирішення проблеми безпосереднього перетворення хімічної енергії в електричну в паливних елементах значною мірою залежить від наявності пористих електродів з високою каталітичною активністю.

Багато електрохімічних процесів протікають з виділенням водню і супроводжуються великими перенапруженнями, що призводить до підвищеної витрати електроенергії. Методом порошкової металургії виготовляють пористі електроди з розвиненою поверхнею, що забезпечує стійке зниження напружень. Хороші результати отримані для електродів, виготовлених з високодисперсного порошку заліза, що отримують відновленням у водні за 480 °С. Такий порошок має підвищену пірофорність, яку запобігають застосуванням обробку порошоків в бензолі. На практиці виготовляють електроди з пористістю 50-60 %, які мають достатню механічну міцність.

Пористість і проникність спечених матеріалів дозволяють використовувати їх для виготовлення анодних акумуляторних пластин зі срібла, алюмінію, нікелю, заліза. Анодні пластини, виготовлені методом порошкової металургії, за незначних розмірів мають більшу кількість активної маси і добре задовольняють різні вимоги.

Виробництво **снарядних поясів** замість литих з міді почалося в Німеччині в роки Другої світової війни, масштаб його становив близько 100 т/рік. Пористі пояси із заліза менше нагрівають ствол гармати, ніж мідні, так як вони містять в порах масло. Для виготовлення снарядних поясів застосовують залізні порошки, отримані різними методами. Істотну роль на властивості надає зернистість (гранулометричний склад) порошка. Оптимальний склад: з 10 % зернистістю 300-400 мкм; 25-40 % – 150-300 мкм; 30-50 % – 60-150 мкм; 20 % – 60 мкм.

Такий порошок добре пресується і тече. Пояси виготовляються шляхом автоматичного пресування за  $p = 200-250$  МПа. Спікання здійснюють в захисній атмосфері за 1000-1200 °С (у водні або дисоційованому аміаці). Коли необхідно підвищити пористість, не змінюючи тиск пресування, рекомендують виготовляти пояси з порошку, що містить до 4 % оксидів заліза, за більшого вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спостерігається розшарування під час пресування.

**Струмоприймальні вставки** виготовляють із заліза або залізо-графітової композиції. Раніше використовували вставки Cu-C, що відрізнялись низькою стійкістю (4 зміни). Fe і Fe-C вставки мають достатню електропровідність, не зношують тролейбусних проводів (пластичні), але перевищують в 5-6 разів вартість Cu-C композиції. Вставки з пористого Fe або Fe-C готуються із залишковою пористістю 36 %. Їх пресують і спікають за

1200 °С, після чого вставки просочують мастилом з колоїдального графіту і парафіну. Стійкість їх в 5-10 разів вище, ніж у Cu-C, що забезпечує їх високу ефективність.

Незвичайне використання металевих порошків пов'язано з недавно розробленими **пінометалевими виробами**, що мають таку високу пористість (щільність становить 1/7 від теоретичної).

Пінометал може бути отриманий зпіненням металевих розплавів. Метод полягає у введенні у розплав сполук, стабільних за температури плавлення металу і легко дисоціюючих у випадку перегрівання з виділенням газу. Практично для зпінення металевих розплавів використовують гідридні сполуки. Під час дисоціації виділяється газ (водень), який утворює порожини округлої форми, які внаслідок швидкої кристалізації розплаву в кристалізаторі утворюють пористу структуру. Таким чином отримують пінометали: Al, Zn, Sn. Однак цей метод можна застосовувати тільки для металів, що мають порівняно невисоку температуру плавлення (до 1000 °С).

Інший універсальний метод отримання пінометалів – колоїдно-хімічний, що полягає в створенні стабільних пін на органічній основі в поєднанні з металевим порошком (органічна смола + органічний газоутворюючий агент + порошок). Цей метод дозволяє отримувати пінометали на основі будь-яких металевих порошків. Технологічна схема їх отримання приведена на рис. 6.18.

Даним методом можна отримати піноматеріали не тільки з металів, а й з тугоплавких сплавів і з'єднань (пінокарбідів, піноборидів). Метод забезпечує регулювання комірчатої структури, дисперсності пор, рівномірності їх розподілу в об'ємі.

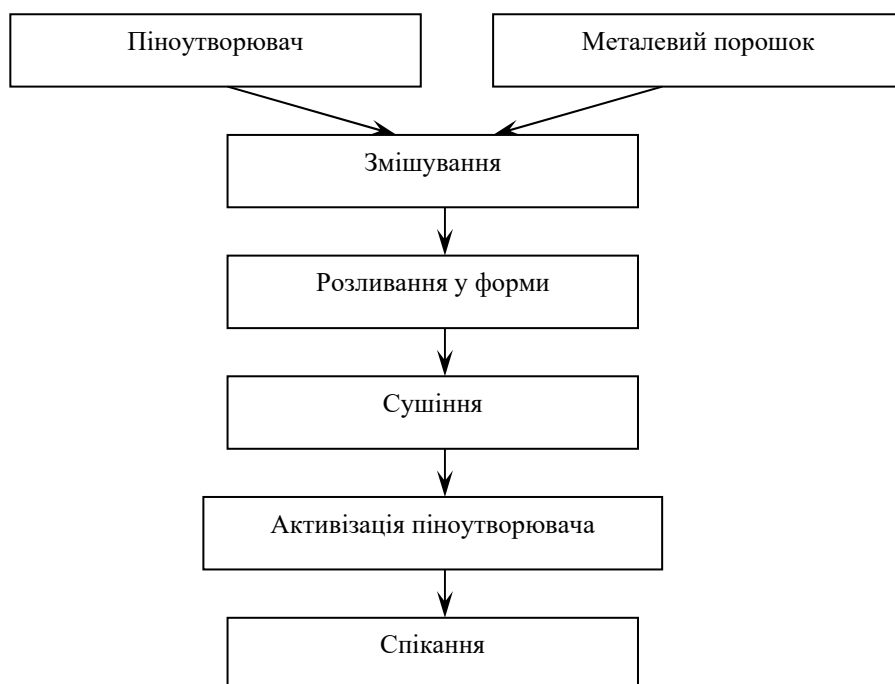


Рис. 6.18. Колоїдно-хімічний метод отримання пінометалів

Властивості піновольфраму порівняно зі спеченим вольфрамом наведені в табл. 6.2.

Таблиця 6.2. Властивості пінометалів

Матеріал	Щільність, г/см <sup>3</sup>	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_b/\gamma$
Піновольфрам	3,03	90-95	30-31
Спечений вольфрам	18,43	410-420	23-24

Щільність і питому міцність пінометалів можна регулювати в широких межах зміною дисперсності і фракційного складу порошку та його кількості. Критерієм оптимальності підбору фізико-хімічних чинників є величина питомої міцності. Метод отримання суспензії і режими спікання підбираються експериментально залежно від вимог. Під час спікання, наприклад, змінюється загальна пористість, яка може регулюватися в широких межах (від 50 до 80-90 %).

Особливістю пористої структури є повна ізольованість пор і їх сферична форма. На структуру пінометалу впливає не тільки дисперсність порошку, а й кількісне співвідношення порошку і колоїдної піни.

Деякі характеристики пінометалів і можливості їх використання наведено в табл. 6.3.

Таблиця 6.3. Властивості і області застосування пінометалів

Характеристика	Призначення
Коміркова структура, заповнена повітрям	Звукоізоляція, теплоізоляція
Розвинена поверхня	Основи для каталізаторів, пористі пластини акумуляторів, пористі аноди
Проникність і капілярна активність	Деталі охолоджувачів з інтенсивним випаровуванням рідини, високотемпературні масляні фільтри і змащені деталі
Легкість і низька щільність	Наповнювач для шаруватих металевих конструкцій

Під час виготовлення виробів з пінометалів необхідна форма може бути отримана шляхом підбору відповідної виливниці або шляхом механічної обробки пінометалевої заготовки.

Області можливого застосування пористих матеріалів неодмінно розширюються. Найближчим часом перед цим напрямком порошкової металургії стоять такі завдання, як створення широкої номенклатури пористих матеріалів з корозійностійких сплавів, розробка промислових методів виготовлення пористих матеріалів із залізного порошку із захистом від корозії, розробка методів виготовлення фільтрів складної форми і листів великих розмірів, створення високоактивних пористих матеріалів для паливних елементів і різних промислових каталізаторів, підвищення фізико-механічних властивостей пористих матеріалів тощо.

## 6.9. Матеріали для вузлів тертя

### 6.9.1. Антифрикційні матеріали

Антифрикційні матеріали повинні мати високу міцність, високу теплопровідність, здатність утворювати проміжний робочий шар, що захищає від схоплювання, мати низький коефіцієнт тертя.

Основною вимогою, що висувається до антифрикційної пари тертя, є позитивний градієнт механічних властивостей. Для реалізації правила позитивного градієнта механічних властивостей використовують мастила або застосовують такий антифрикційний матеріал, на поверхні якого під час тертя утворюються захисні плівки (оксиди) або плівки зі структурних складових.

Несучу здатність антифрикційного матеріалу можна покращити шляхом підвищення міцності металевої основи або зменшення роботи тертя на трибоповерхнях. З метою підвищення міцності металевої основи (на основі заліза) її легування вуглецем, хромом, марганцем, нікелем і іншими елементами, а також проведенням термічної обробки. Міцнісні

характеристики матеріалів на мідній основі можна значно підвищити легуванням оловом, цинком, кобальтом, а також введенням в металеву основу включень міцних хімічних з'єднань – оксидів, інтерметалідів.

Однак зміцнення металевої основи має і негативну сторону – погіршення припрацьовуваності. Усунути цей недолік можна введенням в мастило присадок. Для зменшення роботи тертя на трибоповерхнях створюють проміжний шар, що захищає від схоплювання поверхні тертя.

Найбільш перспективними антифрикційними матеріалами є самомастильні матеріали з твердими мастилами. Зазвичай використовують такі види мастил: шаруваті (дисульфідиди і диселеніди важких металів, графіт), протекторні механічні (м'які метали, оксиди, фторопласт), хімічно активні плівки (хлориди, йодиди, фосфіди), пластичні (типу скла), ультратонкі порошки м'яких металів з розміром частинок менше 0,1 мкм.

Важливе місце серед твердих мастил займає **фторопласт**, який має низьким коефіцієнт тертя (0,05) і високу хімічну стійкість проти дії агресивних середовищ. Він добре припрацьовується, створює на поверхні контртіла стійку плівку, проте має низьку теплопровідність, темпостійкість і високий коефіцієнт лінійного розширення; несуча здатність його невелика (0,1 Н/мм<sup>2</sup>·м/с). У зв'язку з цим фторопласт практично не використовують у чистому вигляді, а застосовують комбіновані матеріали, отримані просочуванням пористої основи фторопластом. Іноді використовують суміш фторопласта з дрібнодисперсним металевим порошком або скловолокном, при цьому механічні та теплофізичні властивості металевого каркаса оптимально поєднуються із мастильними властивостями фторопласта.

Проникнення частинок полімеру в пори основи полегшується у вакуумі, тому просочення суспензією з фторопласта здійснюють у вакуумній установці, послідовно чергуючи просочення і сушіння деталі в термостаті за 90-95 °С. Процес просочення триває до тих пір, поки не припиняється приріст деталі (7-10 просочень), після чого проводиться сушіння (1-1,5 год) і спікання полімеру за 360-370 °С.

Особливістю деталей, просочених фторопластом, є здатність до відновлення поверхневої плівки мастила, зруйнованої в процесі експлуатації. При цьому у зоні контакту зростає температура, внаслідок чого фторопласт завдяки високому коефіцієнту лінійного розширення (в 15-20 разів більше, ніж у металів), виділяється з основи, відновлюючи мастильну плівку.

Інтенсивність зношування матеріалів залежить від пористості металевої основи і вмісту фторопласта. Залежність зношування від вмісту фторопласта для спеченої бронзи, просоченої фторопластом, під час тертя по сталі Х18Н9Т за тиску 2 МПа і швидкості 0,03 м/с показана в табл. 6.4.

Таблиця 6.4. Залежність зношування бронзи від вмісту фторопласту

Тиск пресування, МПа	Пористість, %	Вміст фторопласту, % мас.	Зношування, г/год
Вільна засипка	34	7	0,024
150	22	5,4	0,026
300	19	3	0,035

Зі збільшенням тиску пресування зношування зростає, однак знижується пористість і вміст фторопласта в матеріалі, що зменшує кількість мастила на поверхні тертя.

Для роботи в кислому середовищі (60 % HNO<sub>3</sub>) використовують підшипники з титану, які просочені фторопластом. Дослідження впливу розміру частинок титану і пористості основи на антифрикційні властивості підшипників показали, що за умови зменшення

пористості та збільшення вмісту дрібної фракції зношування підвищується, що пояснюється збільшенням площі безпосереднього контакту титану з корозійностійкою сталлю (контртіло – корозійностійка сталь X18H9T) і значним зменшенням числа пор на поверхні тертя, які служать джерелом надходження мастила. Зношування спеченого титану, просоченого фторопластом, під час тертя сталі X18H9T за тиску 0,5 МПа протягом 10000 год виявилось в 5-10 разів менше, ніж зношування чистого фторопласту; зношування сталевого вала при цьому значно більший. У зв'язку з цим рекомендується хромувати шийки вала термодифузійним методом.

Підшипники ковзання, що працюють в 3% і 60%-ому розчині  $\text{HNO}_3$ , можна виготовляти з металокераміки на основі сталі X18H9T, просоченої фторопластом; вал – з термохромованої сталі X18H9T (коефіцієнт тертя – 0,06).

Можливе не повне просочення пористої металевої основи фторопластом, а створення на робочій поверхні підшипника канавок, отворів, виїмок, заповнених фторопластом. Під час нагрівання підшипника в процесі роботи частина мастила надходить в зону контакту і утворює тверду мастильну плівку.

В процесі виготовлення підшипників пористий металевий (зазвичай бронзовий) шар товщиною 0,50-0,75 мм часто наносять на монолітну основу, яка забезпечує конструкційну жорсткість; шар просочують фторопластом. В процесі експлуатації основне навантаження сприймає основа.

Потужність тертя ( $p \cdot v$ ) таких підшипників досягає 0,3-0,4 МПа·м/с. Слід зазначити, що просочення чистим фторопластом не забезпечує необхідної зношувальності; зниженню зношування сприяє застосування фторопласта з наповнювачами – свинцем, дисульфідом молібдену, графітом, нітридом бору. При цьому інтенсивність зношування під час тертя по сталі без мастила знижується в 1000 разів.

Склад порошкової бронзи – 89% Cu і 11% Sn; тонкий пористий шар складається з сферичних частинок товщиною 0,25 мм, що з'єднують зі сталеву основу методом спікання. Антифрикційний шар містить 70% бронзи, 25% фторопласта, 5% Pb. На зовнішній поверхні антифрикційного шару утворюється шар з фторопласту і свинцю товщиною 0,02 мм, що сприяє припрацюванню в початковий період роботи. Підшипники добре працюють за температур від -192 до +280 °С, їх застосовують в вузлах тертя легкових і вантажних автомобілів, в текстильному машинобудуванні, для електродвигунів, насосів, в верстатах тощо.

У композитах подібного типу успішно вирішено низку технічних завдань:

➤ сталева основа надає підшипнику міцність і конструктивну жорсткість, що дозволяє зменшити товщину стінки підшипників;

➤ шар пористої бронзи (або іншого металу) надає міцність і збільшує теплопровідність;

➤ шар пористої бронзи служить резервуаром для фторопласта, який може витікати внаслідок термічного розширення під час нагрівання.

Розроблено технологію виготовлення металопластмасової антифрикційної стрічки для деталей, що працюють в умовах тертя без мастильного матеріалу. Технологічний процес отримання такої стрічки зводиться до наступного:

➤ електролітичне покриття шаром міді – для полегшення припікання частин бронзи до поверхні сталеві стрічки (сталь марки 08 кп); стрічка попередньо знежирюється, протравлюється;

➤ нанесення на обміднену поверхню сталеві стрічки шару сферичних частинок бронзи BrO-10 вільним засипанням для створення пористого шару завтовшки 0,35-0,40 мм;

➤ спікання пористого шару (одночасне його припікання до сталеві основи) у відновлювальній атмосфері за 800-900 °С;

- заповнення пор шару бронзи фторопластовою пастою, яка містить 25 % дрібнодисперсного дисульфиду молібдену, методом вкочування валками, що забезпечує проникнення пасти на всю глибину шару і утворення тонкого шару пасти на поверхні;
- спікання фторопласту в порах і на робочій поверхні за 360-380 °С;
- калібрування готової стрічки.

Отриманий таким чином матеріал має низький коефіцієнт тертя (0,05-0,1) за малих швидкостей ковзання (0,05-0,1 м/с) і високих навантажень (до 284 МПа); у випадку збільшення швидкості ковзання до 0,2-5 м/с і навантаженні 0,07-10,6 МПа коефіцієнт тертя становить 0,1-0,18. Максимальне навантаження за швидкості до 5 м/с становить 30 МПа.

Недоліком таких багатошарових підшипників є зростання коефіцієнта тертя в міру зношування робочого шару фторопласта і оголення зерен металевої основи (бронзи).

Величина критичного навантаження, за якого різко підвищується коефіцієнт тертя (до 0,3 і вище) зі збільшенням швидкості ковзання з 0,25 м/с до 5 м/с знижується з 4 МПа до 0,05 МПа. За подальшого збільшення швидкості ковзання інтенсивність зношування зростає.

Матеріали, до складу яких входять полімери типу фторопласту або епоксидних смол, як правило, не можна застосовувати в вузлах тертя, що працюють в умовах підвищеної радіації і у вакуумних системах за температур вище 300 °С через розкладання і підвищення газовиділення.

Спечені матеріали з шаруватими твердими мастилами типу графіту, нітриду бору, дисульфідів і диселенідів важких металів позбавлені зазначених вище недоліків.

Антифрикційні властивості даних матеріалів визначаються будовою твердих мастил. Зв'язки між атомами в площинах графіту значно міцніші, ніж між площинами, і такі площини можуть відносно легко переміщатися одна відносно одної.

Дисульфід молібдену ( $\text{MoS}_2$ ) також речовина з гексагональною ґраткою із шаруватою структурою. Шари атомів молібдену розташовані між двома шарами атомів сірки, в результаті утворюються тришарові пакети S-Mo-S. Іони молібдену і сірки всередині шару міцно зв'язані, тоді як між потрійними шарами діють слабкі Ван-дер-Ваальсові сили. Це обумовлює пластинчасту форму кристала.

Дисульфід вольфраму ( $\text{WS}_2$ ) аналогічний за структурою дисульфиду молібдену. Таку ж будову мають диселеніди вольфраму ( $\text{WSe}_2$ ) і молібдену ( $\text{MoSe}_2$ ).

Нітрид бору (BN) кристалізується в гексагональній системі. Кристалічна решітка аналогічна решітці графіту, в якій один атом вуглецю заміщений бором, а інший – азотом. Атоми бору і азоту розташовані в горизонтальних шарах по чергову. Відстань між сусідніми шарами нітриду бору (3,34 Å) дещо менше, ніж у графіту, тому зв'язок між шарами нітриду бору міцніший, ніж графіту. Зв'язок між бором і азотом іонний.

Однією з необхідних властивостей, що забезпечують хорошу мастильну здатність шаруватих мастил, є висока адгезія до металевої поверхні.

У випадку використання твердих шаруватих мастил нагрівання композиції під час спікання слід здійснювати в умовах, що виключають руйнування мастильної речовини. Наприклад, за температурах вище 400 °С на повітрі дисульфід молібдену окислюється з утворенням оксиду молібдену ( $\text{MoO}_3$ ), який не має мастильної здатності.

Необхідно також враховувати можливість хімічної взаємодії між компонентами композиту, що приводить до порушення мастильної здатності. Наприклад, тверді мастила (дихальгогеніди важких металів) витримують в чистому вигляді нагрів до 1000-1100 °С без розкладання, але за 700-800 °С вони вступають в реакцію з нікелем, залізом, міддю; утворені кінцеві продукти не мають мастильних властивостей.

Фрикційні властивості матеріалів залежать від концентрації твердих мастил. Наприклад, для композиту Ag- $\text{MoS}_2$  встановлено, що зі зростанням кількості дисульфиду від 1 % до 35 % коефіцієнт тертя безперервно падає. Однак за умови вмісту мастила менше 5 %

спостерігається схоплювання поверхонь під час тертя по сталі, а за його вмісту більше 15 % матеріал має низьку механічну міцність. Оптимальний вміст дисульфиду молібдену становить 12 %.

Механічні властивості композитів можна збільшити шляхом легуванням металевої основи: композити Ag-MoS<sub>2</sub> раціонально легувати міддю, нікелем. Додаток даних компонентів створює зносостійку структуру у вигляді відносно м'якої основи з рівномірно розподіленими твердими включеннями. Поліпшити фізико-механічні властивості залізографітових матеріалів можна шляхом легування міддю, фосфором, марганцем, свинцем, оловом, нікелем, ванадієм, матеріалів на основі міді – легуванням свинцем, кобальтом, оксидами металів.

**Технологія виготовлення матеріалів з шаруватими твердими мастилами.** Найчастіше вироби отримують пресуванням з наступним спіканням або гарячим пресуванням. При цьому необхідно враховувати, що нагрівання матеріалів необхідно проводити в умовах, що виключають руйнування твердого мастила.

Тверде мастило в самомастильний матеріал вводять шляхом просочення пористого виробу суспензією, що містить тверде мастило, або його додають у суміш порошків перед пресуванням, рівномірно розподіляючи за об'ємом.

Властивості деяких матеріалів, просочених дисульфідом молібдену порівняно з властивостями чистих матеріалів, наведені в табл. 6.5.

Таблиця 6.5. Властивості матеріалів, просочених дисульфідом молібдену

Матеріал	Коефіцієнт тертя $f$ при температурі, °С				
	15	100	200	300	400
Мідь	1,3	1,3	1,0	1,0	1,0
Cu + MoS <sub>2</sub>	0,13	0,14	0,13	0,14	0,2
Молібден	0,45	0,5	0,5	0,5	0,55
Mo + MoS <sub>2</sub>	0,1	0,06	0,06	0,06	0,07

З самомастильних матеріалів, до складу яких мастильну речовину вводять у суміш перед пресуванням, найбільш розповсюдженим є залізографітові композити.

Цікавим є наступний спосіб введення твердих мастил в антифрикційний матеріал. Наприклад, дисульфід молібдену, вводять у вигляді тонких частинок (менше 1 мкм), покритих металевою плівкою, шляхом термічного розкладання сполук, що містять відповідний метал. Наявність плівки забезпечує міцний зв'язок сухого мастила з металевою основою і дозволяє знизити температуру спікання без погіршення механічних властивостей.

З вітчизняних робіт інтерес представляють дослідження з отримання самосмастильних матеріалів на основі заліза, в яких тверді мастила типу сульфідів або селенідів вводять у шихту перед холодним пресуванням або ж синтезують в процесі спікання.

Вихідну шихту, що складається з суміші порошків феромолибденового сплаву, плакованих міддю, і елементарного селену пресують і спікають у водні за 1150 і 1200 °С протягом 3-5 год з наступним повільним охолодженням. В результаті отримують вироби з щільністю 80 %, які можуть працювати у трибовузлах тільки після просочення їх маслом. Для отримання малопористих виробів пористі неспечені заготовки піддавали екструзії за 900-1000 °С, після чого їх відпалюють за 450 °С (1,0-1,5 год) з метою створення бажаних фаз, гомогенізації і зняття внутрішніх напружень. У сплавах Fe-Mo-Se і Fe-Mo-Cu-Se виявлені фази (FeMo)<sub>x</sub>Se<sub>x</sub> та CuSe. Матеріали можуть працювати в умовах тертя без мастильного середовища за навантаження  $p=1,0-25$  МПа і швидкості ковзання  $f=4-12$  м/с, коефіцієнт тертя  $f=0,1-0,15$ .



Слід мати на увазі, що матеріали, які містять графіт, погано працюють в умовах тертя без мастильного середовища, особливо за температур вище 200 °С і у вакуумі. Після випаровування вологи з площин ковзання графітових частинок матеріал втрачає антифрикційні властивості. Вода і адсорбовані гази значно покращують мастильні властивості графіту.

Поліпшення властивостей метало-графітових матеріалів в умовах роботи без мастильного матеріалу може бути досягнуто введенням в них сірки або сульфідів металів. Корисна функція присадки, наприклад дисульфиду молібдену, пояснюється тим, що під час його окислення на повітрі утворюється сірчистий газ SO<sub>2</sub>, який адсорбується графітом, відновлює його антифрикційні властивості під час відсутності вологи.

**Антифрикційні матеріали для екстремальних умов експлуатації.** Матеріали, які можуть працювати у вузлах тертя без змащення, застосовують в основному за підвищених температур, коли органічні мастила вигорають, за низьких температурах, за яких мастила замерзають, і у вакуумі, де мастила випаровуються.

Для деталей, що працюють за високих температур, придатні композиції на основі нікелю і його сплавів з присадками нітриду бору, диселеніду танталу. Композиція 96 % Ni + 4 % BN є жаростійкою до температур 700-800 °С. За кімнатної температури вона має такі характеристики: твердість 40 НВ, межа міцності при згині 180 МПа, коефіцієнт тертя по нержавіючій сталі 0,12. Матеріал підвищеної міцності може бути отриманий шляхом просочення пористих заготовок на основі нікелю евтектикою BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>. Під час використання такого просочення межа міцності на розтяг пористого нікелю збільшується з 80 МПа до 350 МПа, а ніхрома з 300 МПа до 550 МПа, коефіцієнт тертя даних композитів складає 0,2-0,25 за кімнатної температури і 0,04-0,08 за 850 °С ( $p=0,05$  МПа,  $v=10$  м/с). Особливістю композитів з фтористими солями є їх здатність працювати за підвищених температур у відновлювальних атмосферах – водні, вуглекислому газі тощо.

Для вузлів тертя, що працюють за дуже високих температурах близько 1000 °С і вище, доцільно використовувати жароміцні композити на основі тугоплавких вольфраму і молібдену. В даних композитів твердим мастилом є нітрид бору, вміст якого має бути не менше 10 %, так як за малого вмісту тверде мастило повністю взаємодіє з металевою основою, утворюючи бориди вольфраму і молібдену. Коефіцієнт тертя таких композитів на контртілі з твердих сплавів ВК8, ВК15 складає 0,23-0,42, причому менше значення відповідає більш високому питомому навантаженні.

В останні роки у зв'язку з розвитком космонавтики, ядерної фізики, вакуумної металургії вивчення поведінки матеріалів у вакуумі набуває великого значення.

У звичайних атмосферних умовах на поверхнях тертя виникають плівки оксидів і різних речовин, що містяться в навколишньому середовищі. Дані плівки міцно зв'язані з металом. Тонкі плівки оксидів, як правило, знижують коефіцієнт тертя, оскільки під час ковзання блокують руйнування матеріалу у тонкому поверхневому шарі.

Під час тертя металевих поверхонь у глибокому вакуумі, коли на них відсутні оксидні і адсорбовані плівки, різко зростає коефіцієнт тертя і зчеплення поверхонь, що може привести до схоплювання і холодного зварювання металу. Збільшення коефіцієнта тертя у вакуумі обумовлено тим, що металеві зв'язку між чистими, звільненими від всяких плівок поверхнями металів у багато разів міцніше, ніж між плівками оксидів або адсорбованими плівками.

Іншою важливою особливістю вакууму є дуже погана термічна провідність, що пов'язано з відсутністю газового середовища. Як відомо, контакт поверхонь тертя є дискретним і відбувається по вершинах мікронерівностей. У звичайній атмосфері порожнини між контактуючими нерівностями заповнені повітрям, добре проводять тепло, тому температурний градієнт на межі розділу невеликий.

У високому вакуумі на поверхнях тертя утворюються високі температурні градієнти, що призводить до розм'якшення поверхневого шару і дифузійних процесів. Такі особливості високого вакууму часто призводить до того, що зовнішнє тертя стає неможливим і виникає схоплювання, що супроводжується значним руйнуванням поверхонь тертя.

Адгезійна взаємодія у вакуумі посилюється, при цьому схоплювання чистих поверхонь починається за мінімальних навантажень. Наприклад, під час тертя вуглецевих сталей у вакуумі адгезія у 1,5-2 рази більша, ніж під час тертя на повітрі, і це збільшує зношування. Тертя супроводжується інтенсивним схоплюванням і руйнуванням поверхні, коефіцієнт тертя зростає, взаємодія поверхонь супроводжується підвищеним виділенням тепла.

Зі збільшенням ступеня розрідження коефіцієнт тертя зростає (рис. 6.20), що є наслідком схоплювання на трибоповерхнях. У аргоні через його недостатню чистоту відбувається окислення поверхонь; при цьому коефіцієнт тертя відповідає неглибокому вакууму.

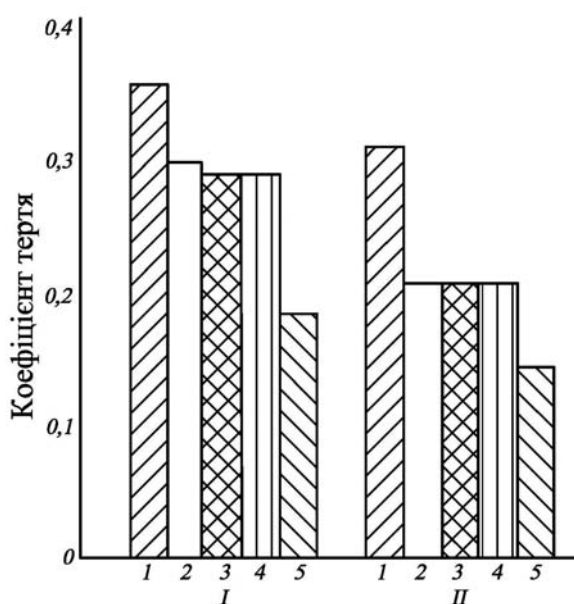


Рис. 6.20. Вплив середовища на коефіцієнт тертя антифрикційних матеріалів на основі заліза (I) і бронзи (II): 1 – вакуум 0,133 Па; 2 – аргон; 3 – вакуум 1,33 Па; 4 – вакуум 13,3 Па; 5 – повітря

Дослідження зі створення матеріалів для роботи в умовах вакууму проходять в двох напрямках: розробка матеріалів, що мають необхідний комплекс властивостей, і розробка сухих мастил, здатних працювати у вакуумі.

Проблема, що стосується схоплювання триботіл в умовах вакууму, вирішується застосуванням твердо-металевих мастил і легкоплавких м'яких металів, які вводяться просоченням в пористу заготовку або у пази на робочих поверхнях підшипника. У якості матеріалів твердих мастил використовують  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}$ ,  $\text{WSe}$  тощо.

У деяких механізмах, наприклад в насосах, які застосовують для перекачування зріджених газів, підшипники повинні працювати за низьких температур. Під час тертя у кріогенних рідинах в силу їх поганої мастильної здатності відбувається високий фрикційний нагрів вузла тертя, який супроводжується великим зношуванням і в ряді випадків зварюванням чистих металевих поверхонь. Для зменшення тертя в цих умовах застосовують різні тверді мастильні покриття, в тому числі на основі дисульфиду молібдену.

**Багатошарові антифрикційні матеріали.** На основі принципу «позитивного градієнта» створені багатошарові антифрикційні матеріали з робочим антифрикційним шаром, нанесеним на металеву основу і міцно зчепленим з ним.

Одним з таких матеріалів є антифрикційна металокераміка на основі бронзи з робочим шаром з дисульфиду молібдену. Такий багатошаровий матеріал отримують за технологією,

що аналогічна технології отримання багатошарового матеріалу з фторопластовим наповненням. В даному випадку після просочення пористого бронзового шару суспензією дисульфиду молібдену отримують матеріал з поверхневим шаром дисульфиду молібдену, що утворився завдяки надлишковій кількості суспензії.

Завдяки поєднанню високих механічних характеристик і теплопровідності металевої основи з хорошими мастильними властивостями дисульфиду молібдену, даний матеріал забезпечує тривалу роботу деталей тертя у вакуумі в широкому діапазоні швидкостей, температур та навантажень. Фізико-механічні властивості антифрикційної металокераміки на основі бронзи з робочим шаром з дисульфиду молібдену наступні: твердість 60-80 НВ, межа міцності при розтязі 220-270 МПа, теплопровідність 46 Вт/(м·К).

Трибодеталі можуть виготовлятися у вигляді вкладишів підшипників ковзання, шестерень, гайок. Робочі поверхні деталей, що мають шар мастила, не повинні піддаватися обробці різанням. На фрикційні характеристики важливий вплив здійснюють температура і питоме навантаження вузла тертя: до 200 °С коефіцієнт тертя коливається незначно, не перевищуючи 0,12; за 300 °С він зростає до 0,16, а за 400-450 °С до 0,5. Зношування в цьому випадку зростає від  $5 \cdot 10^{-11}$  до  $10^{-2}$  мм.

Дана залежність узгоджується зі зміною міцних характеристик металевої основи в дослідженому інтервалі температур. Під час нагрівання понад 300 °С твердість і межа міцності при розтязі помітно знижуються, пластичність, відповідно, збільшується. Підвищення пластичності матеріалу супроводжується збільшенням площі фактичного контакту і зростанням сили тертя. Таким чином, критичне значення температури для матеріалу на основі бронзи з робочим шаром дисульфиду молібдену практично становить 300-350 °С. Для забезпечення тривалої надійної роботи трибовузла в умовах тертя без мастильного матеріалу швидкість і навантаження необхідно вибирати так, щоб температура в робочій зоні не перевищувала критичного значення.

Деталі тертя з матеріалу на основі бронзи з робочим шаром дисульфиду молібдену, що працюють в умовах без мастильного матеріалу, можуть успішно працювати у вакуумі як під час високих швидкостей до 10-15 м/с – малонавантажених вузла тертя (наприклад, в приладах), так і під час малих швидкостей ковзання у важконавантажених системах.

Під час роботи на повітрі температура нагріву вузла тертя не повинна перевищувати 100 °С, тому що за більш високої температури може відбуватися часткове окислення  $\text{MoS}_2$  до  $\text{MoO}_2$  за умови локального перегріву на ділянках фактичного контакту; при цьому  $\text{MoO}_2$  має погану змащувамастильну здатність.

Розроблено технологію виготовлення біметалевих дизельних вкладишів методом порошкової металургії. Вона полягає в тому, що на луджену сталеву заготовку (сталь 20) насипають шар металевого порошку і здійснюють спікання в стані вільного насипання (700 °С, 1 год). Після першого спікання шар ущільнюють ( $p=150$  МПа), потім проводять повторне спікання (850 °С, 1 год) і ущільнення ( $p=300$  МПа). Отримані вироби просочують маслом з колоїдальним графітом.

Лудження сталеві заготовки необхідно для забезпечення зчеплення антифрикційного шару зі сталевією основою, його здійснюють у ванні з розплавленого олова. Операцію проводять у дві стадії, так як покрити оловом потрібно тільки одну сторону заготовки. Тому спочатку наносять захисне покриття на одну сторону заготовки, а потім лудження другої сторони у ванні розплавленого олова. Підготовка поверхні полягає у промиванні заготовок в гарячій ванні, хімічному знежиренні їх у ванні і нанесенні захисного шару на одну зі сторін і торець заготовки. Захисне покриття – розчин рідкого скла з алебастром. Склад антифрикційного шару: 69,5 % Cu, 29 % Pb, 1 % Sn, 0,5 % C (графіт). Компоненти ретельно перемішують у змішувачі протягом 6 год. Спікання здійснюють в атмосфері дисоційованого аміаку.

Цікавим є тришаровий антифрикційний матеріал, що складається зі сталеві стрічки, мідно-нікелевого підшару і бабітового шару. Спечений антифрикційний сплав вигідно відрізняється від звичайних високоолов'янистих або свинцевих бабітів. Під час експлуатації таких вкладишів з бабіту спостерігалось викришування внаслідок появи втомних тріщин, які можуть бути результатом деформації вкладиша за високих швидкостей і навантажень.

Сталеву стрічку (сталь 08 кп або 08 пс) перед нанесенням мідно-нікелевого шару піддають обробці, яка полягає в очищенні сталевими щітками, знежирюванні 10 %-ним водним розчином NaOH, промиванні водою і сушінні. Порошкоподібну суміш міді (60 %) і нікелю (40 %) насипають на сталеву стрічку рівномірним шаром товщиною 0,6-0,7 мм. Шар спікають в атмосфері висушеного водню за  $1195 \pm 5$  °C протягом 5-10 хв. Після спікання проводять механічну обробку стрічки, формування і просочення пористого шару свинцевим бабітом (93 % Pb, 4 % Sn, 3 % Sb). Склад бабіту відрізняється від стандартних бабітів за вмістом олова і сурми, яке в даному випадку є меншим (для зменшення взаємодії фрикційного шару з мідно-нікелевим підшаром).

Основною складністю в процесі виготовлення тришарової композиції є отримання міцного зчеплення пористого шару зі сталеву основою. Коефіцієнт термічного розширення проміжного шару повинен бути близький за значенням коефіцієнтів сталі і бабіту, так як під час контакту матеріалів з різними коефіцієнтами лінійного розширення можуть виникнути внутрішні напруження, які приведуть до відшаровування шару.

**Переваги від застосування пористих підшипників на залізній і мідній основі.** Пористі спечені підшипники прийшли на зміну литим антифрикційним сплавам типу бабітів та бронз. Однак, незважаючи на хороші антифрикційні властивості таких сплавів, виготовлені з них підшипники, через наявність в їх складі цінних кольорових металів, таких як олово, свинець, сурма, відрізняються високою вартістю.

Широке застосування пористих підшипників обумовлено їх унікальними властивостями і перевагами перед литими підшипниками:

- самомастильність;
- високою здатністю до припрацювання;
- можливістю використання недефіцитних матеріалів;
- дешевизною;
- безшумністю роботи.

Дані матеріали успішно конкурують з традиційними литими антифрикційними матеріалами типу бронз і бабітів, завдяки тому, що залишкова пористість (25-35 %) в їх структурі відіграє роль резервуарів рідкого мастила, а графіт служить джерелом сухого мастила.

Отримання пористих підшипників відрізняється простотою технології, високою продуктивністю і великою точністю. Зменшення механічної обробки і підвищення продуктивності праці дає можливість на одних і тих же площах збільшити виробничу програму, зменшити парк верстатного обладнання і скоротити число працівників. Застосування їх в промисловості дає значну економію кольорових металів, дозволяє спростити технологію виготовлення підшипників і зменшити відходи виробництва. До недоліків пористих спечених підшипників необхідно віднести обмежену можливість застосування їх у важко-навантажених вузлах, особливо там, де робота підшипника пов'язана з ударними навантаженнями.

Промисловістю випускається багато типів підшипників. Основні групи матеріалів підшипників наступні:

- пористе залізо;
- залізграфітова композиція (1-3 % C);
- бронзові і бронзографітові матеріали: 67-90 % Cu, 9-10 % Sn, 0-4 % C;

- залізо-мідні та залізо-мідь-вуглецеві матеріали, що містять 3-15 % Cu, до 2 % C, решта – Fe;
- спеціальна бронза.

**Технологія виготовлення пористих підшипників на основі заліза.** Технологія виготовлення пористих спечених антифрикційних виробів не має суттєвих відмінностей від загальної технології виготовлення спечених матеріалів і складається з наступних етапів: приготування шихти, пресування, спікання, просочування маслом, калібрування, контроль.

На рис. 6.21 приведена принципова схема виробництва залізо-мідь-графітових пористих підшипників.

Для приготування шихти під час виготовлення пористих підшипників можна використовувати порошок заліза, отриманий будь-яким відомим способом. Однак для вибору порошку в першу чергу керуються економічними міркуваннями з урахуванням його технологічних властивостей. Мідь використовують електролітичну (МЦТУ 4451-54), графіт – (ГОСТ 4404-58) або пластинчастий марки КЛЗ-1. Перед використанням металеві порошки піддають тривалому відпалу. Для видалення вологи і летких з'єднань графітовий порошок витримують за температури 850-1000 °С протягом 1-2 год у захисній атмосфері.

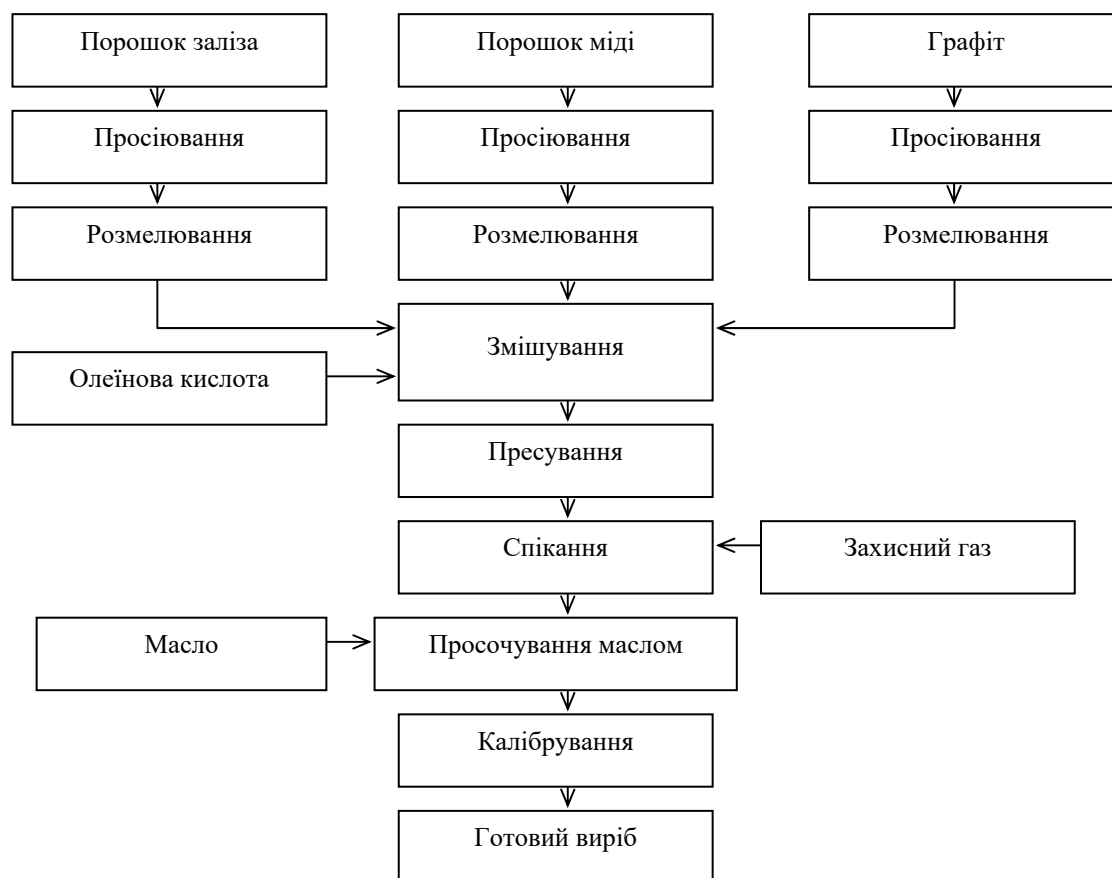


Рис. 6.21. Технологічна схема виробництва пористих залізо-мідь-графітових підшипників

Відновлений залізний та мідний порошки і прожарений графіт просівають через сита № 025-018, після чого в певному співвідношенні змішують. Найбільш часто змішування здійснюють в конусних змішувачах протягом 4 год.

Під час сухого змішування важко досягти високої однорідності суміші, оскільки відбувається значне запилювання матеріалів, тому на практиці проводять зволене змішування: додають 1-2 % бензину, машинного масла, олеїнової кислоти з розрахунку 0,5 см<sup>3</sup> на 100 г шихти. Додаток машинного масла і олеїнової кислоти сприятливо впливає на процес пресування шихти, але при цьому погіршується текучість. Тому під час пресування шихти на пресах-автоматах, де проводиться об'ємне дозування матеріалу і потрібна висока

текучість, у шихту додають порошкоподібний стеарат цинку в кількості 0,5-1 %. Шихту пресують в сталевих прес-формах за тиску 300-800 МПа залежно від необхідної пористості. Введення у шихту масла знижує тиск пресування до 200-400 МПа. Пористість спресованих підшипників складає 25-35 %.

Спікання пористих втулок може здійснюватися у печах будь-якого типу з обов'язковим застосуванням захисних атмосфер для захисту матеріалів від окислення. В якості захисних атмосфер використовують водень, дисоційований аміак, конвертований природний газ. У ряді випадків спікання виробів проводять у вуглевмісній засипці.

Під час спікання в конвеєрних печах з газовим захисним середовищем заготовки кладуть на піддони з жароміцної сталі, які подають з певною швидкістю назустріч газу. Температура спікання виробів в конвеєрних печах становить 1050-1100 °С. Подавання газу після закінчення спікання припиняється під час охолодження втулок до температури не вище 150-200 °С, інакше вироби можуть окислитися.

Під час застосування вуглевмістких засипок заготовки укладають в спеціальні коробки або тиглі з жароміцної сталі і пересипають деревним вугіллям або графітом. Зверху коробки закривають кришкою і обмазують вогнетривкою глиною. Коробки завантажують в розігріту до 600-650 °С піч, нагрівають до температури спікання (1070 °С), витримують 4-6 год, потім виймають з печі і охолоджують на повітрі. Розпакування коробок проводять за температури не вище 50-60 °С.

Контроль спечених пористих виробів проводиться за мікроструктурою, щільністю і твердістю. Форма і розмір пор контролюється за мікроструктурою. Металева основа структури втулок залежно від складу шихти і технології виготовлення може бути феритною, феритно-перлітною, перлітною або перлітно-цементитною.

Процес спікання сумішей Fe-C розділяють на три стадії:

1) спікання, за якого визначають оптимальну температуру і час спікання;  
2) паралельно зі спіканням відбувається вихід аустеніту і дифузія вуглецю в аустеніт. Насичення аустеніту вуглецем відбувається за рахунок контакту частинок Fe і C, а також за рахунок газової фази. Тому концентрація вуглецю в аустеніті не однакова по всьому об'ємі пресування: максимальне насичення відбувається поблизу графітових включень, в місці контакту Fe і C є можливим утворення цементиту. Таким чином, в спеченому виробі може бути весь спектр структур: від фериту до цементиту;

3) розпад аустеніту під час охолодження і отримання тієї чи іншої структури залежно від концентрації вуглецю і швидкості охолодження. Якщо під час спікання утворився структурно-вільний цементит, то для його розкладання необхідно дати витримку в зоні евтектоїдної температури. При цьому залежно від тривалості витримки можна очікувати зникнення тільки структурно-вільного цементиту зі збереженням перлітної або перлітно-феритної структури або повного розкладання цементиту та перліту з утворенням феритної структури. Швидкість охолодження чинить істотний вплив на процес формування структури Fe-C матеріалів, змінюючи яку можна ослаблювати процес графітизації або знижувати вміст цементиту у структурі.

Таким чином, спікання Fe-C матеріалів може протікати так, що в результаті вийде пориста маса з різним вмістом вуглецю:

- не містить вуглець у зв'язаному стані, тобто має феритну структуру (вуглець в цьому випадку заповнює пори виробу);
- має у своєму складі до 0,9 % C, тобто має феритно-перлітну структуру (0,2-0,5 % C);
- має феритно-перлітну структуру, причому одна частина вуглецю знаходиться у зв'язаному стані у вигляді цементиту, а інша – у вільному стані.

Порівняння різних структур показує, що для антифрикційних деталей є небажаною наявністю у структурі вільного цементиту. Вивчення фізико-хімічних основ процесу спікання

Fe-C матеріалів лягло в основу вибору режиму їх спікання: швидке нагрівання до 700-800 °C з витримкою за даної температурі 20-30 хв, підйом температури до 1100-1200 °C з витримкою 1 год, охолодження до 800-900 °C з наступним охолодженням до температури, необхідної для формування заданої структури.

Присадка міді (3-10 %) до Fe-C композитів сприятливо впливає на технологію виготовлення та властивості виробів: покращує здатність до пресування, зростає міцність брикетів, а також нормалізуються розміри виробів під час спікання.

Залізо-мідні сплави – сплави з обмеженою взаємною розчинністю. Розчинність міді в  $\alpha$ -Fe змінюється від 3,5 % до 0,35 % під час зниження температури від 830 °C до кімнатної. Це дисперсійно-твердіючі сплави.

Під час нагрівання суміші заліза з 5-10 % міді від кімнатної температури до температури спікання (1200 °C) у відновленій атмосфері відбуваються такі явища. За нагрівання вище 600 °C мідь починає дифундувати у залізо, а залізо – у мідь. Ці дифузійні процеси протікають до температури плавлення міді 1083 °C. При цьому відбувається також процес спікання, який супроводжується усадкою (особливо вище 800 °C). Необхідно пам'ятати, що  $\alpha$ -Fe спікається швидше, ніж  $\gamma$ -Fe, тому чим більша витримка за температури нижче 910 °C, тим більше частка усадки має місце за рахунок спікання  $\alpha$ -Fe.

За температури плавлення міді (або сплаву, що утворюється в результаті дифузії) зростає рухливість частинок, рідка фаза добре змочує залізо, проникає між частинками. Одночасно при підвищенні температури до 1200 °C мідь починає швидко дифундувати в  $\gamma$ -Fe. У більшості випадків спікання мідь дифундує у залізо майже до кінця. У результаті дифузії міді у залізо розмір частинок заліза збільшується, що призводить до зростання брикету, дифузія міді у залізо – основна причина зростання Fe-Cu брикетів. Максимальне зростання брикетів у сплавів відбувається з 8 % Cu, тобто за граничної розчинності міді в Fe за 1100-1200 °C.

Зростання брикету можна компенсувати його усадкою в результаті спікання. Величина усадки буде залежати від активності порошку Fe, наявності будь-яких умов, що активують спікання, ступеня розвитку об'ємної дифузії. Загальна зміна розмірів брикету визначається сумарним впливом факторів, що викликають зростання і усадку.

Матеріали Fe-Cu-C можна зміцнити дисперсійним твердінням. Для протікання процесу тверднення потрібно попередньо отримати перенасичений твердий розчин. Це часто досягається загартуванням (швидким охолодженням з області однофазного твердого розчину). Шляхом отримання перенасиченого твердого розчину і подальшого його розпаду під час старіння може бути досягнуто зміцнення сплавів.

В межах вмісту міді до 5-7 % виявити її в структурі сплавів важко. Додавання Cu більше 7 % викликає виділення мідистої складової по межах зерен, що може бути причиною зниження міцності.

Просочення після спікання проводиться машинним рідкотекучим маслом марок МГ, С, СВ в баках, заповнених маслом, підігрітим до 100-120 °C протягом 1 год.

На маслопоглинання великий вплив чинить кількість відкритих пор, розмір частинок вихідних порошоків і розмір пор спечених виробів. Зі збільшенням числа відкритих пор і зменшенням їх розмірів маслопоглинання підвищується. Зазвичай об'єм пор, які можуть бути заповнені маслом, становить 80-90 % від кількості усіх пор.

Кращі результати отримують під час просочування у вакуумі. У цьому випадку вміст масла в порах збільшується на 25-27 %, а час просочування скорочується в кілька разів (8-10). Схема вакуумної установки для просочення пористих виробів маслом приведена на рис. 6.22. Хороші результати під час просочування дає застосування ультразвуку, який сприяє проникненню рідини у пори. Під час використання ультразвуку просочення за 18-20 °C відбувається в кілька разів швидше.

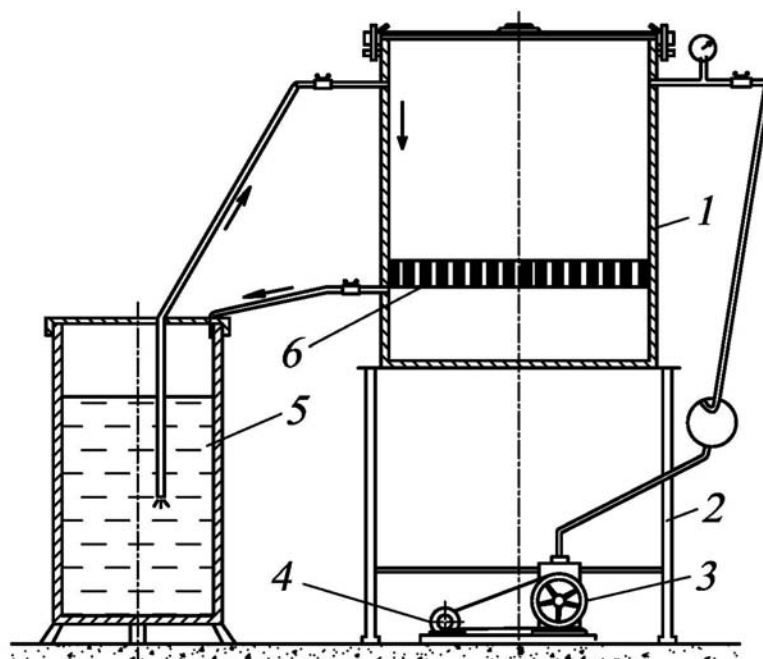


Рис. 6.22. Установка для просочення маслом пористих виробів у вакуумі: 1 – камера просочення; 2 – підставка; 3 – вакуумний насос; 4 – електропривід; 5 – ємність з маслом; 6 – пориста перегородка

Існує верхня межа пористості спеченого матеріалу, вище якого матеріал стає конструктивно неміцним. Нижня межа обумовлена тим, що за малої пористості окремі пори стають ізольованими. Для більшої частини підшипникових матеріалів пористість зазвичай становить 25-35 %. Практично можливо заповнення маслом на 90 % або більше.

Практично просочення маслом полегшується шляхом застосування гарячого масла, розрідження або тиску. У разі розрідження кошики опускають у вакуумну камеру з залишковим тиском 66,5 Па (0,5 мм рт. ст.). При цьому видаляється основна частина вологи і повітря. Відразу ж після цього в камеру впускають масло, а потім атмосферне повітря. Іноді тиск повітря досягає  $3 \cdot 10^3$  кПа (30 атм). Використання вакууму або тиску скорочує загальний час обробки. Просочені маслом втулки надходять на калібрування.

Калібрування необхідне для надання виробу кінцевих розмірів і вирівнювання щільності по перерізі. Воно здійснюється на механічних пресах. Для цієї операції використовуються прес-форми з обтисненням по висоті та діаметру.

Під час калібрування розміри втулок можуть бути витримані в межах 2 і 3 кл. точності з чистотою поверхні, що відповідає 10-11 кл. Це дозволяє в подальшому не проводити ніякої механічної обробки. Калібрування сприяє поліпшенню фізико-механічних властивостей виробів за рахунок зміцнення деталей, в першу чергу, поверхневих шарів.

Існує кілька способів калібрування:

- по зовнішній поверхні;
- по внутрішній поверхні;
- по зовнішній і внутрішній поверхнях; він має два різновиди – на прохід з виштовхуванням деталі вниз і з виштовхуванням деталі вгору.

Тиск під час калібрування зазвичай не перевищує 30-40 % від тиску пресування. Для зниження тиску під час калібрування і зменшення зношування матриці калібрувальної прес-форми втулки перед калібруванням просочують маслом.



В даний час запропонована нова схема калібрування по зовнішньому і внутрішньому діаметрам одночасно з використанням самоцентровального (плаваючого) пуансона (рис. 6.23).

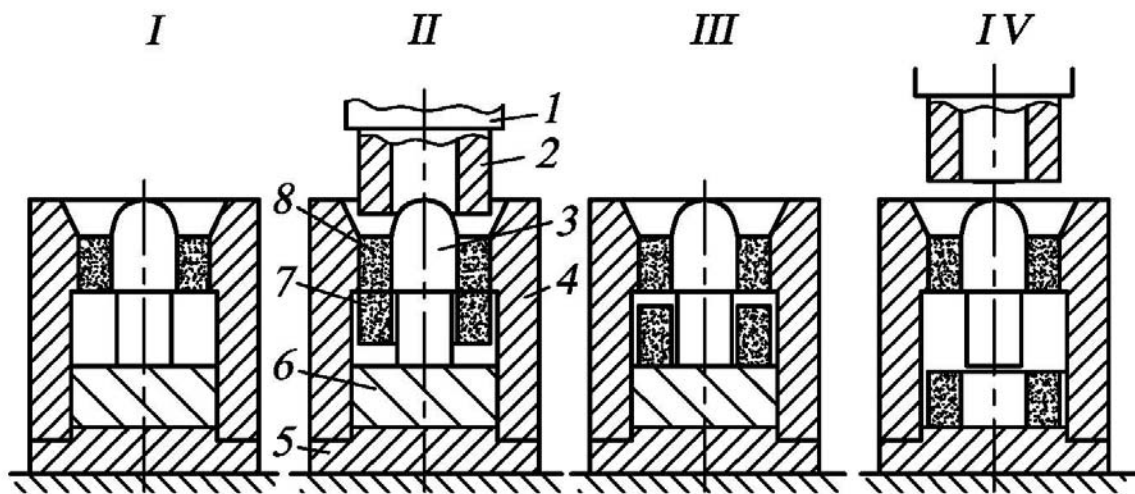


Рис. 6.23. Схема калібруючої прес-форми: I-IV – цикли калібрування; 1 – пуансонотримач; 2 – верхній пуансон; 3 – калібруючий пуансон; 4 – матриця; 5 – підставка; 6 – плита; 7, 8 – калібруючі деталі

**Бронзографітові підшипники.** Спечені пористі матеріали на мідній основі являють собою головним чином олов'янисті і олов'янисто-свинцеві бронзи. У деяких випадках застосовуються бронзи з вмістом 1-5 % графіту.

Технологічна схема виробництва бронзографітових підшипників істотно не відрізняється від такої для залізо-графітових. Основні відмінності зводяться до режиму пресування і спікання.

В якості вихідних матеріалів використовують порошки готової бронзи, отримані шляхом розпилення розплаву або порошки окремих компонентів. Характеристики міцності кращі для матеріалів, що отримані з порошків окремих компонентів.

Перед пресуванням виконують ретельне перемішування шихти у змішувачах протягом 2-3 год. Втулки пресують на гідравлічних або механічних пресах усталевих прес-формах за тиску не більше 400 МПа (200-400 МПа). Спікання бронзографітових підшипників проводять у захисній атмосфері за температури 800-900 °С протягом 1-2 ч. Для спікання використовують різноманітні печі, частіше – камерні, з похилим подом і пневматичним штовхачем. Вироби поміщають в короб із засипкою активованого або деревного вугілля.

Під час нагрівання суміші порошків міді та олова після розплавлення олова на фазових межах або в розплавленому олові можуть з'явитися різні інтерметалідні фази.

Пористість в матеріалі складається з об'єму, який залишився в брикеті після пресування (зазвичай 17-27 %) і об'єму, який був зайнятий частинками олова (частинки міді при цьому дещо розширюються за рахунок дифузії олова). Плавлення олова сприяє зменшенню внутрішніх напружень і дозволяє частинкам переміщатися. Графіт, що додається для зменшення тертя, діє тільки як інертний бар'єр між частинками Cu і Sn, сповільнюючи дифузійні процеси.

Спікання брикетів Cu-Sn залежить від:

- а) розміру частинок міді і особливо кількості дрібних фракцій;
- б) розміру частинок олова, так як вони визначають кінцеві розміри пор;
- в) максимальної температури спікання;
- г) кількості графіту;

д) швидкості нагрівання.

Спечені бронзографітові втулки піддають контролю, просоченню маслом, калібруванню та іншими операціями, аналогічно виробництву залізграфітових втулок.

**Властивості пористих підшипників.** Основні властивості, що визначають експлуатаційні якості антифрикційних виробів, можна розділити на дві групи:

- 1) фізико-механічні;
- 2) антифрикційні.

**Фізико-механічні властивості** визначаються складом, мікроструктурою, пористістю, розміром частинок вихідних порошків та міцністю.

Мікроструктура Fe-C матеріалів залежно від вмісту вуглецю та активності протікання дифузійних процесів під час спікання може бути феритно-перлітною, перлітною, перлітно-цементитною. Як показує практика, найбільш прийнятною є перлітна структура, що містить близько 1 % зв'язаного і близько 1,5 % вільного вуглецю. Дана структура з підвищеною твердістю допускає експлуатацію з найбільш високими швидкостями і навантаженнями з мінімальним зношуванням підшипників.

Феритна структура допускає більш низькі навантаження і швидкості. Недоліками її є швидке зношування і налипання матеріалу підшипника на контртіло, що збільшує коефіцієнт тертя. Позитивною якістю даних підшипників є їх хороша припрацьовуваність до валу. Завдяки невисокій твердості підшипника за середніх і малих навантаженнях феритно-перлітна структура з переважанням фериту допускає застосування незагартованого вала.

Феритно-цементитна структура, хоча і має підвищену зносостійкість, підвищує коефіцієнт тертя, викликає значне зношування і появу подряпин на валу. У зв'язку з цим в структурі антифрикційних деталей не допускається підвищений вміст цементиту.

Властивості підшипників залежать від їх складу. Для залізграфітових матеріалів з підвищенням вмісту вуглецю до 3-4 % твердість і міцність при розтязі і згині зростають, а потім відбувається різке зниження міцності (рис. 6.24).

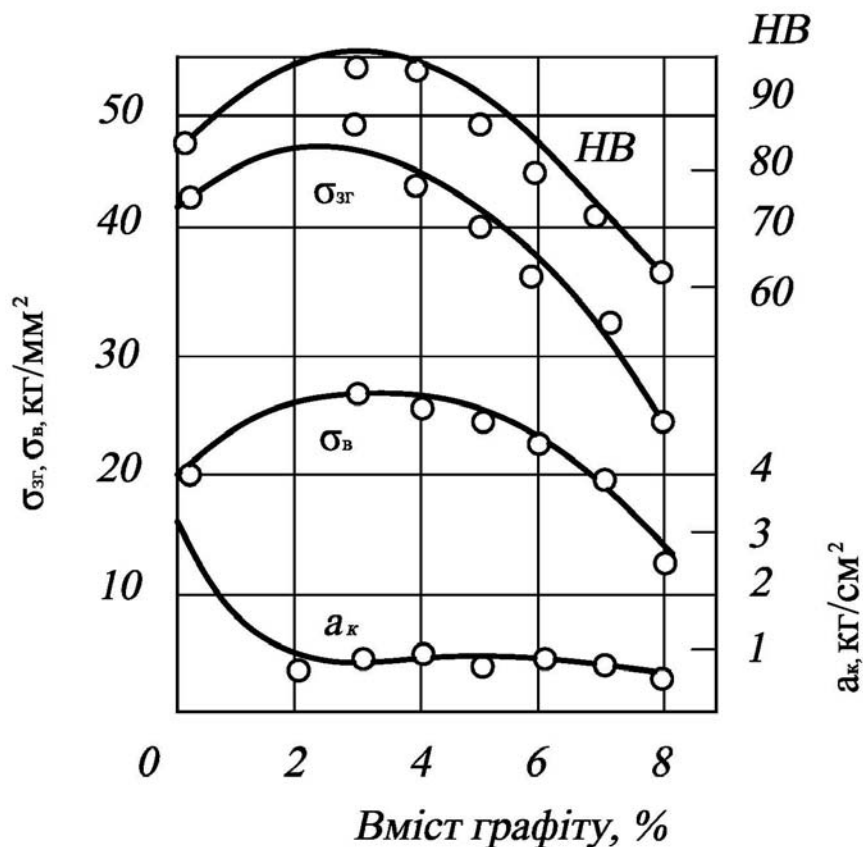


Рис. 6.24. Залежність механічних властивостей залізграфітових матеріалів від вмісту графіту

Ударна в'язкість безперервно знижується зі збільшенням вмісту графіту. При цьому зниження спочатку відбувається різко (до 2% C), а потім повільніше. Такий характер зміни ударної в'язкості пояснюється утворенням (до 3 % C) структури, що складається з тонкопластичного або сорбіто-утвореного перліту з включеннями графіту.

Присадкою міді до Fe-C композиції вдається підвищити міцність і твердість виробів. Мідь, розплавляючись, сприяє утворенню більш щільної і однорідної структури, прискорюючи процеси дифузії, ускладнює утворення цементиту. Оптимальний міст міді складає 5-7%. Збільшення її призводить до погіршення експлуатаційних властивостей, викликає налипання матеріалів підшипника на вал.

Вибір хімічного складу матеріалу і технологічного процесу виготовлення вкладишів в основному пов'язаний з умовами експлуатації підшипників. З одного боку, за малих навантажень і швидкостей ковзання вимоги до механічної міцності вкладишів можуть бути послаблені, в зв'язку з цим підшипники можуть мати максимальну пористість і маслопоглинання. З іншого боку, за великих навантажень вкладиші повинні мати максимальну міцність, в такому випадку пористість повинна бути знижена, при цьому потрібно іноді вводити додаткове мастило. Крім складу, міцність підшипників в значній мірі залежить від пористості.

Встановлено, що зі зменшенням об'єму пор в межах від 40 % до 20 % міцність підшипників збільшується приблизно в 3 рази. Однак, якщо підвищена пористість близько 40 % викликає послаблення міцності, то дуже низька пористість, близько 10 %, не забезпечує утворення стійкої масляної плівки на трибоповерхнях і погіршує антифрикційні властивості.

**Антифрикційні властивості** спечених пористих підшипників характеризуються самопоглинанням, низьким коефіцієнтом тертя, високою припрацьовуваністю, зносостійкістю.

**Самопоглинання** – одна з основних антифрикційних властивостей спечених підшипників, що відрізняє їх від литих антифрикційних матеріалів. Самопоглинання полягає в здатності мастила під час роботи трибопари надходити з пор, що забезпечує тривалу роботу підшипника без додаткового підведення масла. Ця особливість надає спеченим підшипникам ряд переваг перед литими: наявність в момент пуску постійної змащувальної плівки; автоматичне регулювання подачі мастила; зменшення зношування підшипника і вала.

Автоматична подача мастила полягає у тому, що на початку роботи підшипника в парі з валом кількість масла на трибоповерхні обмежена капілярними силами, які утримують мастило в порах. Однак зі збільшенням швидкості обертання валу температура підшипника підвищується, завдяки чому капілярні сили зменшуються і мастило в більшій кількості виходить на трибоповерхню.

Важлива особливість пористих підшипників – необхідність достатнього підведення масла з пор до їх поверхні. Якщо пори забиваються продуктами окислення масла, це підведення порушується, а якщо під час тертя відбувається щільне зіткнення поверхонь, тому пори на поверхні підшипника можуть закритися. Потрібно враховувати також, що під час експлуатації температура підшипника підвищується, в результаті чого понижується в'язкість масла і збільшується його витікання.

Необхідно врахувати також, що масло безупинно витікає з підшипника в процесі експлуатації. Потреба підшипника у маслі пропорційна робочій поверхні.

Додаткове введення масла можна здійснити кількома способами, наприклад, за допомогою повстяних або вовняних фітілей і прокладок. Можна також передбачити різні порожнини, які будуть виконувати функції резервуарів масла. Застосування додаткового підведення мастила забезпечує підвищення зносостійкості за граничного навантаження.

**Теплопровідність** у пористих підшипників менша, ніж у литих. Ця низька теплопровідність знижує реальні навантаження. За достатньої кількості мастила в пористих підшипників навантажувальна здатність у них більше, ніж у литих матеріалів. Пористі підшипники мають кращу припрацьовуваність. Висока припрацьовуваність (час, необхідний для зниження коефіцієнта тертя між підшипником і валом) пояснюється високою пластичною деформацією, яка пов'язана з високою пористістю. Під час збільшення пористості припрацьовуваність збільшується до певної межі. Встановлено, що у випадку перевищення пористості вище оптимальної припрацьовуваність різко знижується. Величина оптимальної пористості є різною для різних матеріалів.

Матеріали з крупними частинками порошоків гірше припрацьовуються, ніж з дрібними, так як перші матеріали мають зниженою міцність.

**Висока зносостійкість** пояснюється наявністю в пористому підшипнику запасу рідкого або твердого мастила, що захищає робочі поверхні від схоплювання.

Масло, яке адсорбується на поверхні тертя, захищає поверхню від зношування. Величина граничних шарів масла визначається десятими частками мікрометра. Наявність тонкої мастильної плівки на поверхні тертя знижує коефіцієнт тертя в 2-3 рази.

Пористі підшипники характеризуються низьким **коефіцієнтом тертя**. Дослідження із визначення коефіцієнта тертя пористих залізографітових матеріалів залежно від вмісту в них графіту, показали, що з підвищенням вмісту в них графіту коефіцієнт тертя знижується, досягаючи найменшого значення за вмісту 5 % графіту. Подальше підвищення вмісту графіту приводить до підвищення коефіцієнта тертя (рис. 6.25). Однак найбільші граничні навантаження витримують підшипники з шихти, що містять близько 3 % графіту. Такий вплив графіту на антифрикційні властивості підшипників пояснюються тим, що графіт, маючи шарувату атомно-кристалічну структуру, легко розкладається на найтонші лусочки, які адсорбують масло та утворюють колоїдально-графітову масляну плівку з хорошою мастильною здатністю.

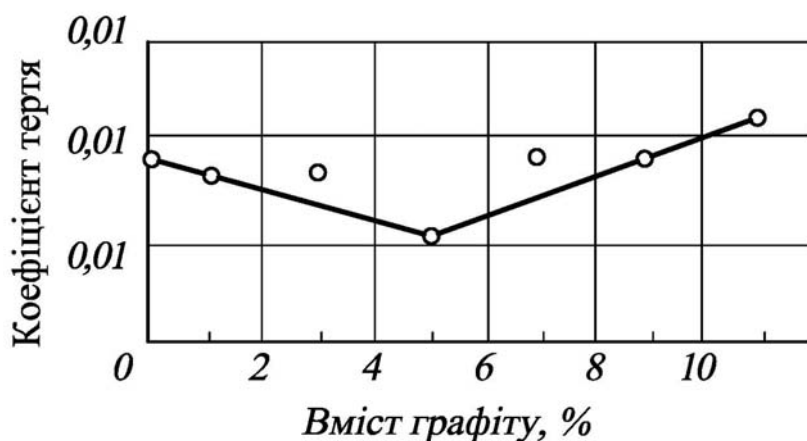


Рис. 6.25. Залежність коефіцієнта тертя залізографітових матеріалів від вмісту графіту

Механічні та експлуатаційні властивості деяких антифрикційних матеріалів для роботи з мастилом порівняно з властивостями литих підшипникових матеріалів наведені в табл. 6.6.

Табл. 6.6. Хімічний склад і властивості підшипників із слечених і литих матеріалів

Тип	Матеріал	Пористість, %	Твердість, МПа	Границя мцності при розтязі, МПа	Допустиме навантаже- ння при терті, МПа	Швидкість ковзання, м/с	Темпера- тура, °С	Коефіцієнт тертя	Відносна зносо- стійкість
Литі	Бронза ОЦС-6-6-3	0	680	153	5-6	-	60-80	0,005	1
	Бронза ОЦ-10-2	0	-	-	4,5	2,5	60-80	0,006-0,008	1
	Бабіт Б-83	0	-	918	14	2,5	60-80	0,0045	1
	Бабіт Бк	0	300	-	10-12	2	80-100	0,004	1
Слечені	Ж (пористе)	20	500	100	2...3	1-2	100	0,01	1,5-3
	Бронзографіт	20	400-500	50	3-4	1-2	60-80	0,005	1,5-3
	БрОГр10-4	15-25	500-900	100	2-3	2-5	150	0,06-0,006	1,5-3
	ЖГр1К1	15-25	600-900	150	8	5	200	0,06-0,006	2-6
	ЖГрД2	15-20	800-1200	180	5-8	4	200	0,09-0,009	1,5-3
	ЗЖГр1Д3К0,4	15-20	800-1200	150	5-10	4-8	200	0,05	2-6

Примітка. Ц – цинк; С – свинець; Ж – залізо; Гр – графіт; К – сірка; Д – мідь; О – олово.

Методи зміцнення пористих матеріалів і підвищення їх антифрикційних властивостей можна розділити на два види:

- 1) шляхом зміни складу вихідної шихти;
- 2) хіміко-термічною обробкою після або в процесі спікання, термічною обробкою.

Поліпшення властивостей пористих матеріалів з графітом і без нього може бути досягнуто шляхом легування металевої основи за рахунок дифузії легуючого компонента під час спікання.

Розчинність більшості елементів у фериті і аустеніті визначається їх близькістю до Fe в періодичній системі елементів і, отже, невелика різниця в атомних діаметрах, а також подібність кристалічної ґратки. Існує таке співвідношення між розчинністю легуючих елементів і їх атомними діаметрами:

- з різницею в атомних діаметрах менше 8 % розчинність повна (для повної розчинності в Fe необхідно, щоб легуючий елемент мав однакову за типом з  $\alpha$ - або  $\gamma$ -Fe кристалічну ґратку);
- з різницею атомних діаметрів 8-15 % – розчинність обмежена;
- з різницею більше 15 % елементи з великими атомними діаметрами не тільки не дають твердих розчинів, але і не змішуються з ними навіть в розплавленому стані;
- елементи з дуже малим атомним діаметром утворюють з феритом тверді розчини проникнення малої концентрації.

Виходячи з атомного діаметра заліза (2,52 Å) сприятлива зона розчинності визначається в межах 15 %. Легуючі елементи, розчиняючись у фериті, підвищують його твердість, межу міцності і межу текучості, опір в'язкому руйнуванню. Як легуючі елементів для матеріалів на основі Fe використовують Cu, P, Mn, Pb, Sn, Ni, V тощо. Вплив легуючих добавок на механічні властивості композиції Fe-C приведено в табл. 6.7.

Таблиця 6.7. Вплив легуючих добавок на властивості матеріалів залізо-графіт (97 % заліза, 3 % графіту)

Характеристика матеріалів	Пористість, %	Твердість за Брінелем	Границя міцності, МПа		Ударна в'язкість, МПа
			при розтязі	при стиску	
Без добавки	21	60	75	520	0,061
10% Cu	20	100	250	900...1200	0,06
1% P	18	90	120	660	0,047
(1%) V	26	70	45	450	0,033

Присадка до Fe-C від 2 % до 10 % Cu підвищує міцність і твердість матеріалу, дозволяє отримати більш однорідну структуру і стабілізувати розміри деталей. Зносостійкість матеріалу при цьому зростає. Однак за більш високого вмісту міді зносостійкість вкладишів знижується.

Фосфор добре впливає зносостійкість. Легування марганцем підвищує зносостійкість вкладишів на 30-40 %, однак для отримання цього ефекту необхідно підвищити температуру спікання до 1250 °С та проводити загартування.

Легування Fe-C елементами, що утворюють важко відновлюючі оксиди (V, Cr), різко знижує зношування вкладишів. При цьому дещо підвищується твердість через виділення включень оксидів по межах зерен.

Для спрощення технологічного процесу багато легуючих елементів вводять у вигляді порошків з феросплавів: ферофосфору, ферохрому, ферованадію, феросиліцію, феромарганцю.

Зносостійкість, механічна міцність і корозійна стійкість пористого Fe і Fe-C можуть бути підвищені шляхом хіміко-термічної обробки: цементації, сульфидування, хромування, нітрування тощо. Таку обробку проводять в процесі спікання або після неї. Технологія її проведення відрізняється від аналогічної обробки металургійного заліза значно великими швидкостями протікання процесів, глибиною насичення, що обумовлено наявністю пор.

Цементація пористого заліза у звичайних карбюраторах зазвичай протікає більш інтенсивно і на значно більшу глибину, ніж у литих сталей. Її проведення в поверхневих шарах пористого матеріалу з вмістом вуглецю до 1 % на глибину порядку 2 мм призводить до утворення перлітної структури і тонкої сітки цементиту по межах зерен. Зносостійкість матеріалу при цьому підвищується, однак зростає зношування контртіла.

Найбільш істотно покращує властивості антифрикційних матеріалів на основі Fe сульфидування, яке проводиться декількома способами:

- просоченням пористих вкладишів сіркою з подальшим відпалом;
- введенням до складу матеріалів порошків сульфідів Fe, Cu, Pb, Zn;
- нагріванням порошку заліза в сірководні.

При цьому на поверхні тертя утворюється шар сульфиду заліза, що має підвищену зносостійкість. При цьому зношування деталей значно менше, а допустиме навантаження в 2-3 рази більше. Сульфідні матеріали мають кращу припрацьовуваність, але їх механічна міцність дещо нижча, оскільки відбувається утворення на межі зерен евтектики Fe-FeS. Тому вміст S в сульфитованих вкладишах не повинно перевищувати 0,4-0,6 %. Встановлено, що найбільш раціональним є легування пористих матеріалів на основі Fe шляхом спільного введення в шихту порошків графіту (1-2 %), міді (до 1 %), ферофосфору (до 0,5 %) або введенням порошків сульфідів Cu або Zn (до вмісту 0,6 % S). Такі матеріали можуть працювати в умовах високої частоти обертання та високих швидкостей ковзання (до 100 м/с і більше).

В даний час сульфідні матеріали створені на основі Fe, Cu, залізграфітів. Представляють інтерес антифрикційні сульфідні матеріали на основі нержавіючих сталей. В Інституті проблем матеріалознавства НАН України розроблений метод суміщення процесів сульфидування, борування і спікання, завдяки чому отримано новий клас антифрикційних матеріалів на основі порошків нержавіючих сталей X23H19, X18H15, XI7H2 тощо. У результаті спікання відбувається утворення сульфідних і боридних включень, які сприяють підвищенню несучої здатності і опору схоплюванню. Випробуванні нержавіючі сталі X23H18 після сульфидування показали, що деталі працездатні за навантаження 5 МПа ( $v = 1,5$  м/с), а лита сульфидована сталь допускає навантаження не більше 1,5 МПа ( $v = 1,1$  м/с).

Застосування сульфидоборуючого спікання дало можливість ще підвищити характеристики пористих підшипників з нержавіючих сталей. При цьому в структурі матеріалів поряд з сульфідами присутні бориди, які розташовуються на поверхні виробів у вигляді суцільного шару та по всьому перерізу у вигляді окремих включень, що значно підвищує міцність матеріалів і антифрикційні властивості.

Сульфидування нержавіючих сталей рекомендовані для роботи в умовах підвищених температур (працездатність їх зберігається до 600 °С і навантажень до 10 МПа), швидкостей ковзання (50-60 м/с) і агресивних середовищ. Така працездатність є результатом одночасного збільшення твердості матеріалу завдяки боруванню і підвищенню опору схоплювання внаслідок сульфидування.

Сульфідний залізо-графітовий матеріал марки ЖГрЦЗ-4 має в 3-10 разів більшу зносостійкість, ніж підшипники з литих сталей.

Високолегований залізграфіт ЖГРЗМ15 може бути використаний до температур 200-400 °С. За високих швидкостей ковзання він має приблизно в 2 рази більшу зносостійкість,

ніж сульфідований залізографіт, але він дорожчий і важче обробляється, тому рекомендується для експлуатації в складних умовах роботи відповідальних вузлів устаткування.

**Конструкція пористих підшипників.** Спечені підшипники отримують зазвичай у вигляді втулок з товстими стінками, пори яких містять запас масла (рис. 6.26).

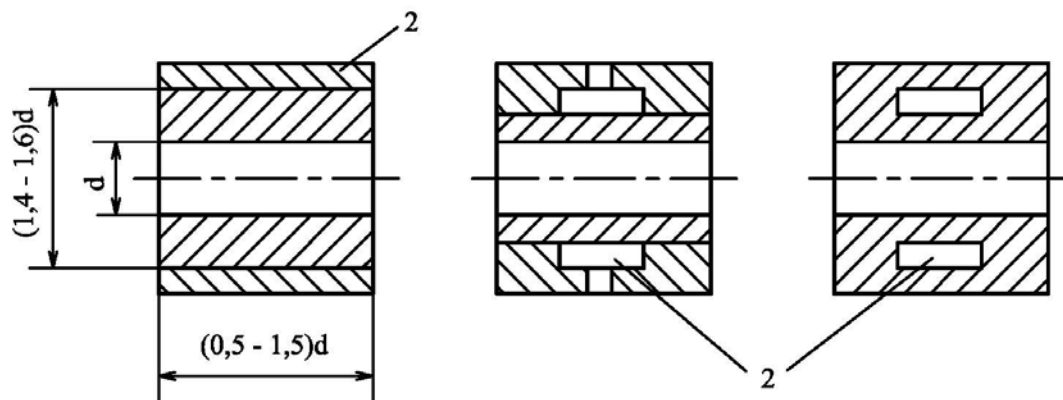


Рис. 6.26. Конструкція пористих підшипників: 1 – сталеві обойми; 2 – масляні кармани

Товщина стінок підшипника складає  $(0,2-0,3)d$ . Найменша товщина стінки з міркувань міцності не повинна бути менше 0,8-2 мм, а рекомендоване співвідношення  $l/d=0,5-1,5$ . Втулка запресовується в корпус або у сталеву обойму. Для з'єднання можна використовувати клей БФ-2. Хороші результати були отримані для підшипників з компенсаційними масляними кишнями. Наявність масла в масляному резервуарі забезпечує більш довготривалу роботу підшипника, так як у міру витрачання масла можна його додавати (через 1-3 роки залежно від умов роботи). Кишені отримують шляхом розточування корпусу або сталеві обойми перед запресуванням втулки. Їх можна отримати під час пресування закладкою спеціальних стержнів, які випаровуються під час спікання (наприклад, з бікарбонату амонію). Другим варіантом додавання мастила є застосування просоченої маслом повсті, розташованої біля зовнішньої поверхні втулки. Повість легко віддає масло в пори металокераміки, яка довгий час залишається просоченою маслом.

Економічна доцільність виробництва і застосування антифрикційних пористих матеріалів для виготовлення вкладишів підшипників ковзання визначається трьома факторами:

- собівартістю виготовлення;
- ефективністю в експлуатації;
- економією дефіцитних кольорових металів.

### 6.9.2. Фрикційні матеріали

**Вимоги до фрикційних матеріалів.** Найбільш важливою вимогою, що висувають до фрикційних матеріалів, є високий коефіцієнт тертя, який не змінний у широкому інтервалі температур. Коефіцієнт тертя фрикційної пари в гальмівних системах повинен бути не менше 0,2. Від величини коефіцієнта тертя залежить енергоємність гальма (величина поглиненої енергії), що визначається габаритами гальма. Фрикційний матеріал повинен зберігати свої фрикційні властивості в широкому діапазоні температур (теплостійкість). Для металевих фрикційних матеріалів характерним є поступове падіння коефіцієнта тертя з ростом температури; однак, цей недолік в деякій мірі притаманний і спеченим фрикційним матеріалів. Однак у спечених матеріалів граничні значення коефіцієнта тертя досягаються за



температури 1000-1200 °С, в той час як у металевих матеріалів ця температура не перевищує 600 °С.

Вимоги до теплостійкості можуть бути зведені до наступних: для легкого режиму – збереження експлуатаційних властивостей під час короткочасного нагрівання до температури 200 °С і за тривалого – до 120 °С; для середнього режиму – збереження властивостей за короткочасного нагрівання до 400 °С і за тривалого до 250 °С; для важкого режиму – збереження властивостей за короткочасного нагрівання до 1200 °С і тривалому – до 400 °С.

Стабільність коефіцієнта тертя дуже важлива і повинна забезпечуватись в разі потрапляння вологи, масла та інших речовин, а його величина в кінці гальмівного циклу не повинна бути нижче середнього значення. Для вузлів тертя, які працюють в умовах мащення, необхідно застосовувати матеріали, що забезпечують коефіцієнт тертя не менше 0,05. Не менш важливою властивістю фрикційних матеріалів є висока зносостійкість.

Для фрикційних елементів з спечених матеріалів, що працюють в умовах мащення, необхідна зносостійкість знаходиться в межах від 0,001-0,002 мкм до 0,10-0,15 мкм впродовж одного гальмування.

Основні складнощі під час створення спечених фрикційних матеріалів полягають в необхідності одночасного вирішення завдань забезпечення високого значення коефіцієнта тертя і зносостійкості, оскільки під час збільшення змісту фрикційної добавки, яка необхідна для підвищення коефіцієнта тертя, знижується зносостійкість матеріалу.

Значний вплив на зносостійкість і допустимі навантаження під час тертя надає загальна міцність металевої матриці, зокрема, її твердість. Чим м'якший матеріал, тим він легше деформується і піддається руйнуванню. Тому один із шляхів покращення зносостійкості – підвищення загальної міцності металевої матриці.

У процесі гальмування в зоні тертя виникають високі температури; як правило, з ростом температури механічні властивості матеріалів різко знижуються. Тому досить істотною є вимога достатньої **механічної міцності** фрикційного матеріалу за робочих температур. Межа текучості матеріалу повинна значно перевищувати напруження, які можуть виникнути в роботі, так як деформація поверхні тертя сприяє протіканню процесів схоплювання і посилення зношування поверхні тертя.

З виникаючими високими температурами в зоні тертя пов'язана вимога **високої теплопровідності** фрикційних матеріалів.

Вимога відсутності схильності до заїдання (схоплювання) визначає плавність гальмування фрикційного вузла. Під схоплюванням зазвичай розуміють створення металевих зв'язків в результаті спільного пластичного деформування. Під час схоплювання однойменних металів їх кристалічні ґратки об'єднуються в одне ціле; під час схоплювання різнойменних металів утворюються сполуки. Явище схоплювання в гальмівних системах може проявлятися у вигляді «нашаровування» матеріалу одного елемента фрикційної пари на інший або приварювання частинок з утворенням задирів на трибоповерхнях. У більшості випадків схоплювання супроводжується значним зношуванням трибоматеріалів.

Не менш важливою вимогою, що висувають до фрикційних матеріалів, є корозійна стійкість. Ця вимога особливо важлива для матеріалів вузлів, які під час тертя нагріваються до високих температур, що сприяє швидкій корозії.

В якості спечених фрикційних матеріалів для гальмівних вузлів використовують чавуни, сталі, бронзу, асбофрикційні матеріали. Асбофрикційні матеріали, найбільш широко застосовували до недавнього часу в автомобілях, тракторах, літаках та інших машинах, оскільки мають високий і стабільний коефіцієнт тертя, однак для роботи у важких умовах вони мало придатні. Поглинання фрикційним пристроєм величезної кількості енергії за короткий час призводить до різкого підвищення температури на поверхності тертя

(до 1200 °С) і в об'ємі фрикційної пари (до 500-600 °С). У цих умовах асбофрикційні матеріали внаслідок низької теплостійкості таких матеріалів, як каучук, формальдегідні і фенолоформальдегідні смоли, втрачають стабільність фрикційних властивостей і матеріал швидко зношується. Низька теплопровідність антифрикційних матеріалів призводить до перегріву металевого контртіла фрикційного пристрою і його швидкого руйнування.

Фрикційні металеві пари (сталь-сталь, чавун-сталь, бронза-сталь) характеризуються нестабільним коефіцієнтом тертя, який різко знижується з підвищенням температури і швидкості ковзання, схильністю до захоплення за високих температур.

Розвиток технології порошкової металургії дозволив синтезувати фрикційні матеріали нового типу, що відрізняються високою теплостійкістю, коефіцієнтом тертя і зносостійкістю в різноманітних умовах роботи. В даний час спечені фрикційні матеріали широко застосовуються у літаках, тепловозах, автомобілях, автобусах, тракторах, приладах, бурових установках.

Продукти окислення на поверхнях пари тертя матеріалу «ФМК-2-чавун» свідчать про розвиток процесів окислення, що починається вже за 100-120 °С і прогресують з підвищенням температури. Послідовність розташування оксидних плівок відповідає їх послідовності розташування під час нагрівання звичайного заліза – зовнішній шар складається з  $Fe_2O_3$ , за ним знаходиться шар  $Fe_3O_4$ , а на межі з неокисленим матеріалом присутній  $FeO$ . Підвищення температури поверхонь тертя призводить до підвищення вмісту в поверхневих шарах  $Fe_2O_3$  і зменшення  $Fe_3O_4$ .

Однак хімічний склад і структура поверхонь тертя визначаються не тільки оксидами основного металу. Під час встановлення стабільного процесу тертя двох контактуючих поверхонь утворюється робочий шар більш складного складу і структури. В його утворенні беруть участь продукти зношування всіх компонентів, що є в структурі матеріалу (в результаті їх руйнування, виносу на поверхню і розподілу в процесі тертя).

За рахунок введення в зону тертя матеріалів на залізній основі речовин, що містять сірку, формуються антизадирні шари, які складаються з сульфїду заліза і моногідроксида заліза  $FeO(OH)$ . За умов встановленого режиму тертя плівка складається з чистого моногідроксида.

Сприятливий вплив антизадирних присадок на процес тертя проявляється у зменшенні пластичної деформації поверхонь тертя; коли робоча плівка при цьому приймає на себе частину напружень.

Дослідження, проведені на залізньо-графітових матеріалах показали, що присутність графіту у структурі матеріалу запобігає захопленню між металевими поверхнями. Важливу роль у боротьбі зі захопленням матеріалів пари тертя виконують присадки, які захищають від появи ділянок металевого контакту і сприяють утворенню антизадирних робочих плівок.

Під час тертя на поверхнях утворюються шари зі зміненою структурою. Для фрикційного матеріалу на залізній основі товщина шару зміненої структури коливається в межах 5-60 мкм. Цей шар характеризується значною пластичною деформацією, подрібненням структури, локальними руйнуваннями, появою мікротріщин.

За певних температур під час нагрівання і охолодження в залізо-графітових сплавах активно протікають  $\alpha \rightarrow \gamma$  перетворення, процеси загартування та відпуску. В результаті нагріву і охолодження, взаємного розчинення структурних складових утворюються нові структури. Так, цементит з'являється в структурі вибіленого шару вже після декількох секунд гальмування і є результатом розчинення вуглецю у залізі під впливом високих температур і тисків. На деякій глибині від поверхні, на якій температура нагрівання в процесі тертя перевищила критичну точку  $A_3$ , можливе утворення мартенситу під час швидкого охолодженні.

В результаті фазових перетворень, що пов'язані зі зміною об'єму, накопичення дефектів кристалічної структури і внутрішніх напружень, в матеріалі фрикційного диска виникають мікротріщини, які поступово розростаються і утворюють мережу суцільних тріщин, що покривають всю поверхню тертя. В деяких випадках тріщини настільки збільшуються, що стають причиною руйнування поверхневого шару.

Зазвичай тріщини концентруються у поверхневому робочому шарі, і не поширюються на всю глибину фрикційного шару, оскільки віддалені від поверхні шари не піддаються впливу таких високих температур і теплових ударів. Виникнення сітки тріщин характерно для крихких фрикційних матеріалів, особливо для матеріалів на залізній основі. Матеріали на бронзовій основі, як правило, зношуються без утворення поверхневих тріщин, так як вони мають більшу пластичність і вищий опір тепловим ударам.

Важливим фактором, що впливає на властивості матеріалу фрикційних дисків, є дифузійні процеси. Дифузія вуглецю і легуючих елементів до поверхні тертя створює умови для появи нових стійких структур, наприклад, аустеніту.

Таким чином, керування процесом структуроутворення і структурними перетвореннями у робочому шарі фрикційного матеріалу може дати додаткові можливості досягнення необхідних фрикційних властивостей в сформованому матеріалі.

**Склади окремих фрикційних матеріалів.** Для гальмівних пристроїв використовують головним чином матеріали на мідній і залізній основах. У цих матеріалах основним металевим компонентом, що надає матеріалу міцність, є відповідно мідь і залізо. Матеріали на залізній основі зазвичай застосовують для роботи у важких умовах, як правило, в умовах тертя без мастильного матеріалу. Матеріали на мідній основі призначені для роботи у більш легких умовах – як для тертя без мастильного матеріалу, так і з рідким мастилом.

Матеріалів на мідній основі дуже багато. Матеріали без олова використовують для авіаційних гальм, наприклад наступного складу: до 10 % Pb, до 20 % Fe, 5-15 % C, до 20 % SiO<sub>2</sub>, до 20 % MoS<sub>2</sub>, 10 % TiO<sub>2</sub>, решта Cu.

Широко застосовують матеріали на основі оловянистої бронзи в автомобіле- і тракторобудування; вони містять 5-10 % Sn, який надає металевій основі підвищеної міцності. Коефіцієнт тертя становить 0,23-0,51.

У Росії широке застосування знайшов матеріал марки МК-5: 8-10 % Sn; 7-9 % Pb; 3-5 % Fe; 6-8 %; решта Cu. Матеріал має коефіцієнт тертя 0,16-0,32 та граничну допустиму температуру експлуатації 300-350 °С.

Фрикційні матеріали на мідній основі мають достатню міцність, високу теплопровідність. Їх успішно застосовують за тиску 2-3 МПа, вони витримують короткотривалі підвищення температури до 800 °С. Їх використовують у вигляді дисків, колодок, стрічок у літаках, тракторах, металорізальних верстатах.

Недоліками гальмівних матеріалів на мідній основі є невисокий коефіцієнт тертя, низька робоча температура внаслідок низької температури плавлення металу-основи і дефіцит вихідних матеріалів (міді, олова, свинцю, цинку).

В Інституті проблем матеріалознавства України розроблено фрикційний матеріал, який не містить дефіцитного олова: 10-11 % Al; 5 % Pb; 4 % Fe; 5 % C; 2 % SiO<sub>2</sub>; решта Cu. Під час роботи у маслі його коефіцієнт тертя становить 0,11..0,44. Він має підвищену міцність і зносостійкість, під час тертя без мастильного матеріалу по чавуні за швидкості ковзання 15 м/с і тиску 1,0-1,3 МПа, коефіцієнт тертя становить 0,27-0,33, стабільність коефіцієнта тертя 0,80-0,83.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що сплави з вмістом алюмінію до 9-9,5 % є однофазними. За вмісту алюмінію до 10 % на рентгенограмах сплавів з'являються лінії, що відповідають з'єднанню Cu<sub>2</sub>Al. У мікроструктурі сплавів, які містять більше 10 % Al, з'являються включення евтектоїда ( $\alpha \rightarrow \gamma_2$ ), де  $\gamma_2$  – фаза, яка відповідає інтерметалевим

сполукам  $\text{Cu}_2\text{Al}$ , яка має високу твердість. Зі збільшенням концентрації алюмінію в основі коефіцієнт тертя підвищується, досягаючи максимуму за вмісту 12 % Al, що пов'язано з появою твердого евтектоїда.

Найбільшу зносостійкість мають фрикційні матеріали, що містять 10-11 % Al, тобто в інтервалі концентрацій, за яких в структурі сплавів не більше 15 % евтектоїду. Висока дисперсність і рівномірний розподіл евтектоїда сприяють підвищенню опору зношуванню сплаву. Подальше підвищення вмісту алюмінію призводить до збільшення розмірів евтектоїдних включень і їх кількості, зниження міцності і зносостійкості.

Матеріали на залізній основі забезпечують більш високі фрикційні й механічні характеристики, ніж матеріали на мідній основі, завдяки тому, що графіт, розчиняючись у залізній основі під час спікання, утворює більш міцні структури, а також внаслідок вищої міцності і температури плавлення заліза. Це дозволяє матеріалами витримувати більш високий нагрів, підвищувати коефіцієнт тертя і зносостійкість.

Одним з перших спечених фрикційних матеріалом на залізній основі став матеріал ФМК-8: 24-26 % Ni; 7...9 % W; 8,5-10,5 % Cr; 6-8 % C; 6,5...8,5 %  $\text{CuSO}_4$ ; решта Fe. Він призначений для роботи у важконавантажених колісних дискових гальмах, що мають велику енергоємність. Недоліком даного матеріалу був різко падаючий з підвищенням температури коефіцієнт тертя і схильність до схоплювання.

На відміну від ФМК-8, фрикційний матеріал ФМК-11 (6,5-8,0 % C; 2,0-3,5 %  $\text{SiO}_2$ ; 2,0-3,5 % азбесту; 4-6 %  $\text{BaSO}_4$ ; 14-19 % Cu; решта Fe) має хороші фрикційні властивості: високий і стабільний (0,8-0,2) коефіцієнт тертя. За 100-200°C коефіцієнт тертя становить 0,6...0,7, а за температури 400-600 °C, яка є критичною для переважної більшості фрикційних матеріалів через катастрофічне падіння коефіцієнта тертя, даний коефіцієнт становить 0,25...0,27.

Матеріал ФМК-11 є досить прийнятним для гальмування, коли в гальмівних вузлах тиск фрикційних елементів не перевищує 1,0...1,2 МПа і температура, що розвивається внаслідок гальмування, не перевищує 400-450 °C. Істотним недоліком цього матеріалу є його мала зносостійкість.

У Всеросійському інституті легких сплавів розроблений більш зносостійкий фрикційний матеріал МКВ-50А наступного складу: 9-11 % Cu; 2,5-4,5 % азбесту; 8,5-11 % C; 5 % SiC; 5 %  $\text{B}_4\text{C}$ ; 5 %  $\text{FeSO}_4$ ; решта Fe. Він призначений для виготовлення дискових гальм, відрізняється високою стабільністю механічних властивостей за температур до 600 °C.

За питомої роботи гальмування 20-50 МДж/м<sup>2</sup>, температури 300-600 °C матеріал МКВ-50А має вдвічі вищу зносостійкість, ніж матеріал ФМК-11 і на 20-30 % вищий коефіцієнт тертя (за  $t = 500$  °C,  $f = 0,37$ ); у ФМК-11  $f = 0,26$  за питомої роботи гальмування 54 МДж/м<sup>2</sup>, лінійне зношування складає 18 мкм впродовж одного гальмування.

Висока механічна міцність даного матеріалу в поєднанні з високою зносостійкістю (близько 6 мкм впродовж одного гальмування), високим коефіцієнтом тертя (не менше 0,35) і стабільністю коефіцієнта тертя (не менше 0,7 ) роблять матеріал МКВ-50А досить перспективним.

В Україні розроблений фрикційний матеріал на залізній основі СМК-80 наступного складу: 9-25 % Cu; 6,5-10 % Mn; 6-12 % BN; 8-15 %  $\text{B}_4\text{C}$ ; 1-6 % SiO; 2-5 %  $\text{MoS}_2$ ; решта – Fe.

Введення марганцю у матеріал зміцнює основу, підвищуючи зносостійкість, а спільне введення нітриду бору і дисульфиду молібдену сприяє збільшенню опору схоплюванню.

Матеріал має стабільний коефіцієнт тертя 0,35-0,37, лінійне зношування за температури 560°C по чавуну за тиску 0,46 МПа складає 1,25 мкм впродовж одного гальмування.

Матеріали на основі заліза, призначені для роботи у важких умовах, як правило, не містять оксидів кремнію і алюмінію. З метою підвищення коефіцієнта тертя в їх склад вводять тугоплавкі сполуки типу карбідів, силіцидів, нітридів; в них також присутні 10-25 %

Сu. Несприятливий вплив оксиду кремнію пояснюється тим, що за температури 1165-1170 °С він легко утворює з оксидами заліза та інших металів скловидні силікати, а дані температури легко досягаються в тонких поверхневих шарах в процесі гальмування.

**Матеріали для роботи в умовах наявності рідкого мастила.** Широке застосування спечених матеріалів у масляних фрикційних пристроях (муфтах зчеплення, гальмах) почалося порівняно недавно. Перевагами масляних фрикційних пристроїв є плавність включення, висока зносостійкість і довговічність, однак їх фрикційна ефективність є нижчою. Динамічний коефіцієнт тертя спечених фрикційних матеріалів в умовах мащення складає максимум 0,08-0,10, тобто він майже в три рази нижче коефіцієнта тертя без мастильного матеріалу.

У більшості фрикційних матеріалів для роботи у маслі в якості металевої основи використовують мідь, леговану оловом або цинком. У деяких випадках до складу матеріалів на основі міді входять графіт і свинець. Багато матеріалів в якості фрикційних добавок містять кремній.

В фрикційних пристроях, що експлуатуються у масляному середовищі, широко застосовують матеріал марки МК-5: 8-10 % Sn; 1-9 % Pb; 6-8 % C; 3-5 % Fe; решта Сu. Коефіцієнт тертя у маслі залежно від умов роботи становить 0,04-0,07.

Для роботи в умовах мащення можуть бути також рекомендовані фрикційні матеріали на основі алюмінієвої (типу ФАБ) або алюмінієво-оловянистої (типу ФАОБ) бронзи. Характеристика цих матеріалів приведена в табл. 6.8.

Таблиця 6.8. Характеристика фрикційних матеріалів під час роботи із мащенням

Матеріал	Швидкість ковзання, м/с	Питоме навантаження, МПа	Питома робота, МДж/м <sup>2</sup>	Тип мащення	Коефіцієнт тертя	Зношування, мкм, за 100 гальмувань
МК=5	20	3,8	2,1	МТ-16П	0,5	1,4
	15	1,45	0,53	ДП-8	0,6	0,4
ФАБ	20	3,8	2,1	МТ-16П	0,4	0,5
ФАОБ	20	3,8	2,1	МТ-16П	0,5	0,3

**Вплив компонентів на властивості фрикційних матеріалів.** Задовольнити комплекс вимог до фрикційних матеріалів можливо тільки шляхом створення композитних матеріалів, що містять велику кількість компонентів, які впливають на фрикційні властивості в потрібному напрямку. Тому, як правило, фрикційні матеріали мають складний склад.

До складу фрикційних матеріалів входять металеві і неметалеві компоненти. Металеві компоненти забезпечують матеріалу міцність, теплопровідність, зносостійкість. Металева основа являє собою робочу поверхню, на якій відбуваються деформація і додаткове руйнування продуктів зношування. Крім того, через металеву основу відводиться тепло, що виділяється під час тертя. Основа повинна утримувати в собі частину фрикційних і мастильних присадок. Спочатку в якості металевої основи фрикційних матеріалів застосовували виключно мідь, леговану оловом; з 1950 років стали створювати матеріали на залізній основі, що підвищило температурну межу використання фрикційних матеріалів з 500-600 °С до 1000-1200 °С.

В процесі пошуку нових металевих основ для фрикційних матеріалів вирішують завдання підвищення зносостійкості, жароміцності, заміни дорогих дефіцитних металів більш дешевими (наприклад, заміна олова). Так, поряд з бронзами в якості основи стали використовувати латуні.

Однак в даний час мідь є найбільш поширеним металом для фрикційних матеріалів; її вміст коливається від 50 % до 90 %. Основна добавка – олово, в основному відношення  $Cu:Sn = 9:1$ .

Високі фізико-механічні характеристики мають алюміній-нікелеві бронзи. За вмісту алюмінію (7-10 %) міцність алюмінієвої бронзи вище, ніж оловяної; жароміцність алюмінієвої бронзи також вище. Корозійна стійкість за кімнатної і підвищеної температур алюмінієвої бронзи значно перевершує інші сплави міді і може конкурувати з нержавіючими сталями. У деяких випадках з метою економії олова його частково або повністю замінюють цинком, вміст якого досягає 12-15 %. Як легуючі елементи, крім олова, цинку, алюмінію використовують також нікель, залізо, титан, молібден, вольфрам. Доцільність використання заліза в якості основи для фрикційних матеріалів обумовлено його високою температурою плавлення, міцністю, твердістю і пластичністю, жароміцністю і жаростійкістю, які можна регулювати шляхом легування різними елементами: молібденом, алюмінієм, нікелем, хромом, вольфрамом, кобальтом; часто залізо легують міддю.

Неметалеві компоненти у фрикційних матеріалах підвищують коефіцієнт тертя, зносостійкість, зменшують здатність до зчеплення. Природно, що властивості матеріалів залежать від кількісного співвідношення компонентів.

Всі добавки, що вводять у фрикційні матеріали для надання фрикційних властивостей, умовно можна поділити на дві групи:

- добавки, які виконують функцію твердого мастила, що регулює коефіцієнт тертя;
- добавки, які вводяться для підвищення коефіцієнта тертя.

До першої групи належать графіт, сульфіди, фосфіди деяких металів, свинець, вісмут; найбільшого поширення набули мастила з шаруватою структурою кристалічної решітки – графіт, дисульфід молібдена, нітрид бору. Друга група добавок – оксиди кремнію, алюмінію, заліза, магнію, кальцію або більш складні з'єднання – силліманіт, мулліт, азбест, карбід кремнію.

Під час використання легкоплавких металів (Pb, Bi, Sb) в якості мастил, вони витискуються на поверхню тертя і розподіляються на ній тонкою плівкою. При цьому несуча здатність матеріалу визначається в основному твердістю більш міцної складової (металевою основою), тертя – міцністю м'якої складової. Рідка мастильна плівка зменшує коефіцієнт тертя та температуру на поверхні. Зниження температури призводить до підвищення коефіцієнта тертя до початкового рівня.

Основним завданням фрикційних добавок є забезпечення оптимального рівня зчеплення з робочою поверхнею контртіла, тому дуже важливими є твердість, форма та розмір частинок. Крім кількості введеної добавки, на якість фрикційного матеріалу впливає також розмір включень фрикційних складових, рівномірність їх розподілу і наявність адгезійного зв'язку між поверхнею частинки і металевою матрицею.

Для боротьби з негативним впливом на фрикційні властивості підвищеної пластичної деформації матеріалу доцільно створювати гетерогенні структури, які в більшій мірі, ніж гомогенні, сприяють локалізації процесів зчеплення і пластичної деформації у мікрооб'ємах. Створення такої структури забезпечується введенням у металеву матрицю різних присадок.

Під час конструювання структури фрикційних матеріалів важливо забезпечити оптимальне співвідношення вмісту компонентів металевої матриці із шаруватою будовою кристалічної ґратки, які перешкоджають зчепленню, і твердих добавок, які збільшують коефіцієнт тертя. Для матеріалів, які працюють у важких умовах, за високих температур, важливе значення мають наступні фактори:

- висока температура плавлення металевої матриці;
- жароміцність і жаростійкість;
- високий опір пластичній деформації в діапазоні робочих температур.

Висока теплопровідність фрикційного матеріалу досягається застосуванням в якості металевої основи бронз і латуней. Теплопровідність матеріалу на залізній основі може бути підвищена введенням в його склад міді і її сплавів.

Значну функцію з точки зору стабільної роботи пари тертя виконує робочий шар, який виникає і відтворюється в процесі роботи. Шар повинен відповідати наступним вимогам:

➤ забезпечувати позитивний градієнт механічних властивостей за глибиною від поверхні тертя, що знижує інтенсивність зношування і захищає поверхню від руйнування в результаті глибинного виривання;

➤ мати достатньо пластичність;

➤ мати високий коефіцієнт тертя і опір зсуву;

➤ міцність зв'язку шару з матеріалом пари тертя повина бути менше міцності матеріалів.

Формування робочого шару з такими властивостями можливо за наявності в складі матеріалів відповідних речовин, які в процесі тертя утворюють продукти зношування, що здатні утворювати агломерати частинок і з'єднань.

Методом порошкової металургії можна отримувати фрикційні матеріали, що являють собою багатокомпонентні псевдосплави, до складу яких входять компоненти, що утворюють металеву основу сплаву, а також компоненти, що регулюють фрикційні властивості.

**Вплив окремих компонентів на властивості фрикційних матеріалів.** Мідь і залізо забезпечують механічну міцність, теплопровідність фрикційних матеріалів; властивості матеріалів на залізній основі можна значно покращити добавкою міді.

Під час вибору основи фрикційного матеріалу потрібно враховувати необхідність використання того чи іншого металу або сплаву, що здатні надати матеріалу достатню міцність, твердість і разом з тим пластичність, жароміцність, технологічність і економічну доцільність.

Мідь є найбільш поширеним металом, який використовується в якості основи фрикційних матеріалів. З метою зміцнення міді, надання їй більшої теплопровідності і підвищення фрикційних характеристик до міді додають різні легуючі компоненти. Найбільшого поширення набуло легування міді оловом, яке додається у вигляді порошку в кількості 4-12 %. Добавка олова підвищує механічну міцність, твердість спеченої міді. Зношування подвійних сплавів Cu-Sn дещо знижується в міру підвищення вмісту олова.

Вплив вмісту олова у металевій матриці в матеріалі МК-5 на коефіцієнт тертя під час роботи з маслом показаний на рис. 6.27. Час роботи (час до встановлення стабільного коефіцієнта тертя і встановленого зношування) і величина зношування в процесі роботи значно залежать від вмісту олова.

Найменше зношування мали диски, що містять 6-8 % Sn; вони були призначені для періоду роботи 50-100 гальмувань, тоді як для роботи сплавів з більш високим вмістом олова можливо виконувати до 200-300 гальмувань. У табл. 6.30 показано вплив марганцю, алюмінію, міді, кобальту, молібдену, введених в кількості 4-5,5 % в матеріал на основі заліза, що містить дисульфід молібдену і карбід кремнію, на його фрикційні властивості.

Введення легуючих елементів знижує максимальний коефіцієнт тертя; марганець, алюміній і кобальт підвищують зносостійкість матеріалу, алюміній і кобальт знижують значення коефіцієнту тертя.

Дослідження впливу добавок міді в матеріалі складу Fe + 17,5 % C показали, що за вмісту міді до 5 % в структурі матеріалу переважає перліт (мікротвердість 3100 МПа) з малою кількістю фериту (мікротвердість 2000 МПа); мікротвердість цих складових без добавки міді відповідно 2700 і 1600 МПа. Збільшення вмісту міді до 10 % змінює структуру: в ній стає переважати ферит, що погіршує механічні властивості.

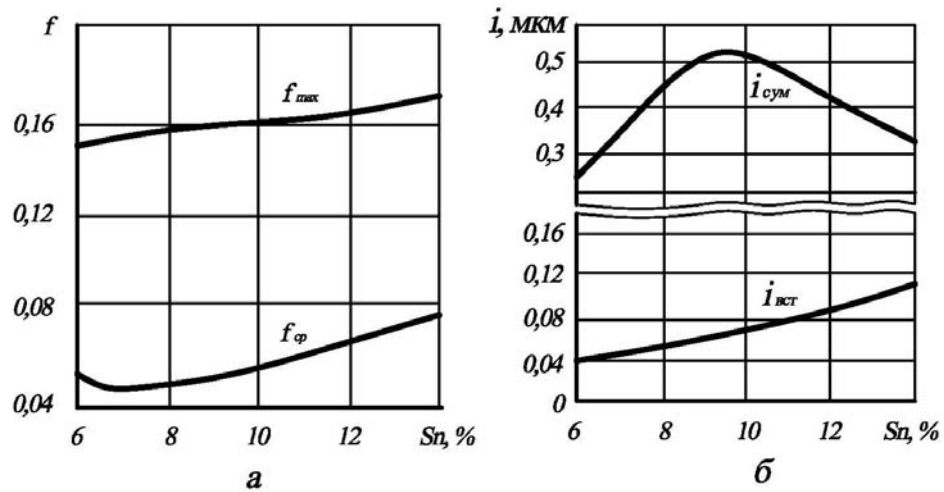


Рис. 6.27. Вплив вмісту олова в основі матеріалу МК-5 на коефіцієнт тертя (а) та зносостійкість (б)

Таблиця 6.9. Вплив легуючих елементів залізної основи фрикційного матеріалу на коефіцієнт тертя і зношування

Легуючий елемент	Коефіцієнт тертя		Лінійний зношування, мкм, за гальмування	
	$f_{cp}$	$f_{max}$	Спечений матеріал	чавун
-	0,28	0,39	12,0	5,5
Мідь	0,29	0,37	12,0	2,5
Марганець	0,30	0,37	10,0	4,0
Алюмній	0,24	0,36	3,5	4,5
Кобальт	0,25	0,31	8,5	3,0
Молибден	0,27	0,33	11,5	3,0

Зі збільшенням вмісту міді до 5% коефіцієнт тертя зменшується, потім при подальшому збільшенні концентрації міді, він знову збільшується (рис. 6.28).

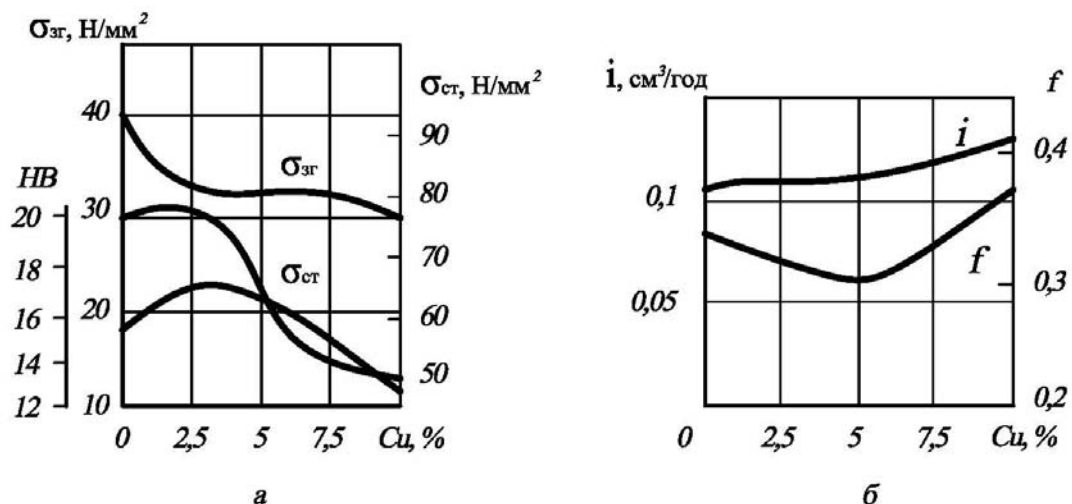


Рис. 6.28. Механічні (а) та фрикційні властивості (б) залізграфітів залежно від вмісту міді

**Тверді мастила.** Існує значна кількість речовин, введення яких у фрикційні матеріали підвищує зносостійкість, за деякого погіршення фрикційних властивостей.

Графіт відноситься до твердих мастил шаруватої будови. Введення графіту до складу фрикційного матеріалу знижує зношування, забезпечуючи плавне гальмування.



У процесі спікання графіт, введений до складу шихти, частково вигоряє, частково розчиняється в основі матеріалу (залізо), частково залишається в структурно вільному вигляді. Вплив графіту залежить від його кількості і від стану, в якому він присутній.

Під час розчинення графіту в залізі відбувається зміцнення металевої основи, якщо графіт залишається в структурно вільному вигляді. Зміна вмісту графіту в матеріалах на основі заліза призводить до зміни мікроструктури і значно впливає на фрикційні властивості.

За малого вмісту графіту (2 %) коефіцієнт тертя і його стабільність низькі (0,14 і 0,4 відповідно), а зносостійкість висока (зношування впродовж одного гальмування складає 3 мкм). У випадку збільшення вмісту графіту від 2 % до 6 % коефіцієнт тертя значно зростає (з 0,14 до 0,23). За подальшого збільшення вмісту графіту з 6 % до 10 % зростання коефіцієнта тертя сповільнюється (рис. 6.29). Стабільність коефіцієнта тертя під час збільшення в шихті кількості графіту з 2 до 8 % підвищується вдвічі – до 0,8. Подальше збільшення вмісту графіту до 15 % на стабільність практично не впливає, вона коливається в межах 0,78-0,83. У випадку збільшення вмісту графіту в шихті опір зношуванню підвищується, і досягає максимуму за 9 %. При цьому перліт і структурно-вільний цементит нейтралізують мастильну дію графіту. За вмісту графіту більше 9 % знижується зносостійкість, що пояснюється дією графіту, який перешкоджає спіканню металевих складових. За вмісту графіту менше 9 % також має місце підвищене зношування, що пов'язано з утворенням феритної структури, яка схильна до глибинного виривання і зчеплення.

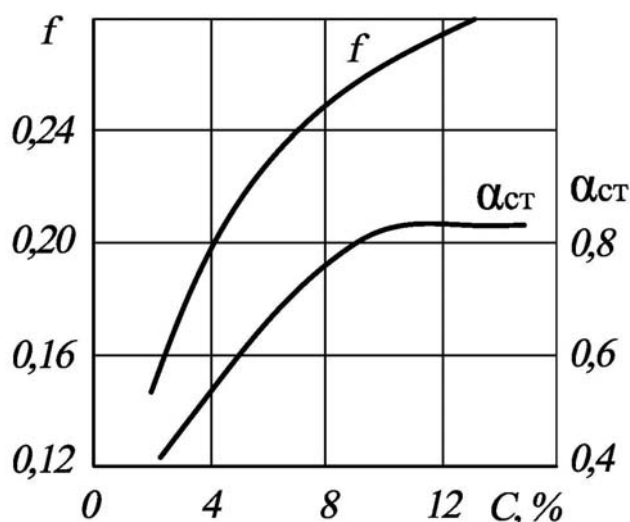


Рис. 6.29. Залежність коефіцієнта тертя і його стабільності від вмісту графіту в матеріалі на основі заліза

Вміст графіту в матеріалах вибирають відповідно до необхідних значень коефіцієнта тертя, його стабільності та зносостійкості.

Зносостійкість сплавів Cu-C, Cu-Sn-C зі збільшенням вмісту графіту підвищується. Сплав Cu-C має високу зносостійкість за вмісту графіту більше 2 %, а сплав Cu-Sn-C за вмісту графіту більше 5 %.

Введення в матеріал графіту зменшує коефіцієнт тертя, при цьому за невеликого вмісту графіту вплив має місце тільки в початковий момент гальмування. Для отримання стабільних значень коефіцієнта тертя і величини зношування вміст графіту має становити 5-11 %. У матеріалах на основі бронз оптимальний вміст графіту становить в більшості випадків 5-10 %. Міцність фрикційних матеріалів з високим вмістом графіту мала; для запобігання цього недоліку проводять повторне пресування і спікання, гаряче пресування, термічну обробку.

**Сірчисті з'єднання і нітрид бору.** Дисульфід молібдену у фрикційних матеріалах доцільно застосовувати в тих випадках, коли температура під час тертя перевищує 400 °С. Іноді MoS<sub>2</sub> застосовують разом з іншими мастилами, наприклад графітом, вісмутом, свинцем. Вміст MoS<sub>2</sub> в матеріалах може досягати 10-12 %, частіше він становить 2-6 %. Поряд зі збільшенням зносостійкості дисульфід молібдену на відміну від графіту одночасно суттєво знижує коефіцієнт тертя, тому його вміст у матеріалах на основі заліза не повинен перевищувати 4 %. Величина опору зсуву в кристалографічній площині графіту і MoS<sub>2</sub> по різному залежить від наявності водяної пари, кисню, азоту. Під час вакуумування або підвищення температури опір зсуву в кристалографічних площинах дисульфиду молібдену не змінюється, на нього впливає лише наявність кисню, який, взаємодіючи з сіркою і молібденом, руйнує зв'язки між площинами. Вакуумування графіту призводить до збільшення опору зсуву між площинами, підвищення температури, наявність водяної пари, кисню, азоту – до його зменшення. Таким чином, мастильні властивості дисульфиду молібдену в меншій мірі залежать від зовнішнього середовища, ніж властивості графіту. Перспективним є використання нітриду бору замість графіту і дисульфиду молібдену як компонентів із шаруватою будовою кристалічної ґратки.

У табл. 6.10 наведено порівняльну характеристику графіту, дисульфиду молібдену і нітриду бору. На відміну від графіту і дисульфиду молібдену, нітрид бору чутливий до вакуумної обробки, його коефіцієнт тертя після прожарювання за 1000 °С і залишковому тиску 66,5 кПа зростає з 0,18 до 0,5, що пояснюється стабілізацією структури нітриду бору. Під впливом водяної пари, кисню, азоту величина коефіцієнта тертя нітриду бору не відновлюється до колишнього рівня; вона може бути знижена обробкою у кисневому середовищі.

Таблиця 6.10. Характеристика шаруватих матеріалів

Речовина	Відстань між блоками, Å	Твердість за шкалою Мооса	Температура плавлення, °С	Температура окиснення, °С	Коефіцієнт тертя
Графіт	3,35	1,0-1,5	Розкладається за 3500 °С	600	0,06-0,11
Дисульфід молібдену	3,66	1,0-2,0	1185	400	0,04-0,07
Нітрид бору	3,30	–	Розкладається за 3000 °С	700	0,07-0,11

Встановлено позитивний вплив добавок бариту (BaS<sub>4</sub>) на фрикційні властивості матеріалів на основі заліза, особливо за високого вмісту графіту; вони запобігають зчепленню під час гальмування і підвищують протизадирні властивості. Барит повністю відновлюється вуглецем під час спікання до сірчистого барію. Збільшення вмісту бариту з 2 % до 10 % знижує твердість матеріалу на основі заліза з 800 МПа до 700 МПа, підвищує коефіцієнт тертя і його стабільність, однак зменшує зносостійкість в 2,5 рази. Оптимальний вміст бариту складає 6-8 %.

Фрикційні властивості матеріалу в процесі роботи визначаються структурою, фазовим і хімічним складом, міцністю адгезії робочих плівок з основним металом. У процесі тертя бере участь не добавка у вихідному стані, а нова речовина робочої плівки.

Необхідно враховувати той факт, що в процесі спікання можлива взаємодія мастил з металевою основою матеріалу (наприклад, графіту з залізом) або з середовищем, яке може призвести до зміни структури матриці і її властивостей, а також до погіршення або втрати мастильної здатності. Так, MoS<sub>2</sub> не можна застосовувати у тих випадках, коли спікання

призводить до відновлення структури – під дією водню він розкладається на молібден, який розчиняється основою матеріалу, і сірку, що утворює сульфід (міді, заліза), мастильні властивості яких поступаються мастильним властивостям  $\text{MoS}_2$ .

**Свинець і інші легкоплавкі метали.** Свинець як металеве мастило найчастіше використовують в матеріалах на основі бронз. Добавки легкоплавких металів в процесі роботи виділяються на поверхні тертя і розподіляються на ній у вигляді тонкої плівки. Під час роботи в умовах тертя без мащення, коли температура фрикційної поверхні перевищує температуру плавлення легкоплавких добавок, останні розплавляються і утворюють на поверхні тертя рідку мастильну плівку, яка зменшує коефіцієнт тертя і температуру на поверхні, в результаті чого розплавлений метал знову твердне, що призводить до підвищення коефіцієнта тертя до початкового рівня. Утворення рідкої мастильної плівки сприяє плавному ковзанню, що особливо важливе за підвищених температур, коли металева матриця має велику схильність до зчеплення і заїдання.

Збільшення вмісту свинцю в матеріалах на основі бронзи призводить до деякого зниження міцності і твердості спечених матеріалів. У загальному випадку під час введення свинцю у матеріали спостерігається зменшення зношування і коефіцієнта тертя. Зазвичай вміст свинцю становить 7-12 %.

У багатьох країнах останнім часом свинець в фрикційних матеріалах замінюють вісмутом. Вісмут, так само як свинець, не розчиняється в міді, має хороші мастильні властивості, але більш низьку температуру плавлення ( $271\text{ }^\circ\text{C}$  проти  $327\text{ }^\circ\text{C}$ ) і щільність ( $9,78\text{ г/см}^3$  проти  $11,34\text{ г/см}^3$ ), нетоксичний. Крім вісмуту, в фрикційних матеріалах використовують сурму, миш'як, кадмій.

Вміст легкоплавких металів або сплавів може складати від 2-3 % до 15-20 % ; найчастіше за все матеріали містять 3-10 % таких добавок.

**Фрикційні добавки.** Основним завданням фрикційних добавок є забезпечення оптимального зчеплення трибодеталей і збереження оптимальних властивостей фрикційного вузла. У зв'язку з цим під час вибору фрикційних компонентів необхідно в першу чергу звертати увагу на їх твердість у порівнянні з твердістю матриці, форму і розмір частинок.

Як фрикційні добавки використовують оксиди металів, карбіди, силіциди, бориди і тугоплавкі метали. Зокрема, в якості металевих добавок для підвищення фрикційних властивостей матеріалів на основі бронз застосовують залізо, хром, вольфрам, молібден. Однак більш ефективними добавками для матеріалів на основі бронз і заліза, що підвищують коефіцієнт тертя і опір схоплюванню, особливо за високих температур тертя, є неметалеві компоненти – діоксид кремнію, оксиди алюмінію, заліза, марганцю, титану, молібдену, карбіди кремнію, бору, силіциди заліза, молібдену, нітрид кремнію, азбест.

Добавка діоксиду кремнію в матеріали на основі оловянистої бронзи призводить до збільшення і стабілізації коефіцієнта тертя, особливо за підвищених температур; вміст діоксиду кремнію в матеріалі мідь-олово-графіт не повинно перевищувати 6 %, щоб уникнути посиленого зношування трибодеталі зі сталлю.

Однак добавка діоксиду кремнію знижує теплопровідність матеріалу в результаті відновлення діоксиду і розчинення кремнію у залізі. Це обумовлює більш високу температуру поверхні під час тертя матеріалу, що містить діоксид кремнію порівняно з матеріалом, що містить оксид алюмінію. Крім того, в результаті розчинення кремнію в залізі сповільнюється утворення карбіду заліза, що погіршує фрикційні властивості. Встановлено, що за рахунок введення діоксиду кремнію більше 4 % відбувається погіршення фрикційних властивостей матеріалу. Зміна вмісту діоксиду кремнію істотно впливає на характеристики міцності і фрикційні властивості матеріалів.

На рис. 6.30 представлена залежність фрикційних властивостей матеріалу на основі заліза від вмісту в ньому діоксиду кремнію і азбесту. Гальмування здійснювали за швидкості

20 м/с та питомій роботі 500 МДж/м<sup>2</sup>. Характер впливу діоксиду кремнію і азбесту на коефіцієнт тертя однаковий: за добавок більше 2,5 % коефіцієнт тертя збільшується. По різному впливають діоксид кремнію і азбест на зношування спеченого матеріалу: введення до 2-4 % SiO<sub>2</sub> знижує зношування, у великих кількостях діоксид кремнію збільшує його; добавки азбесту в будь-якій кількості погіршують опір матеріалу зношуванню.

Найбільш стабільним коефіцієнт тертя і мінімальне зношування є за вмісту 3-4 % SiO<sub>2</sub>. За більшого вмісту діоксиду кремнію, який не розчиняється в основі, відбувається збільшення кількості не розчинних частинок і зростає зношування внаслідок виривання даних частинок під час тертя.

Під час спікання азбест, подібно SiO<sub>2</sub>, не розчиняється у залізі і не взаємодіє у значних кількостях з іншими компонентами шихти. В структурі азбест присутній у вигляді дрібних рівномірно розподілених включень темного кольору.

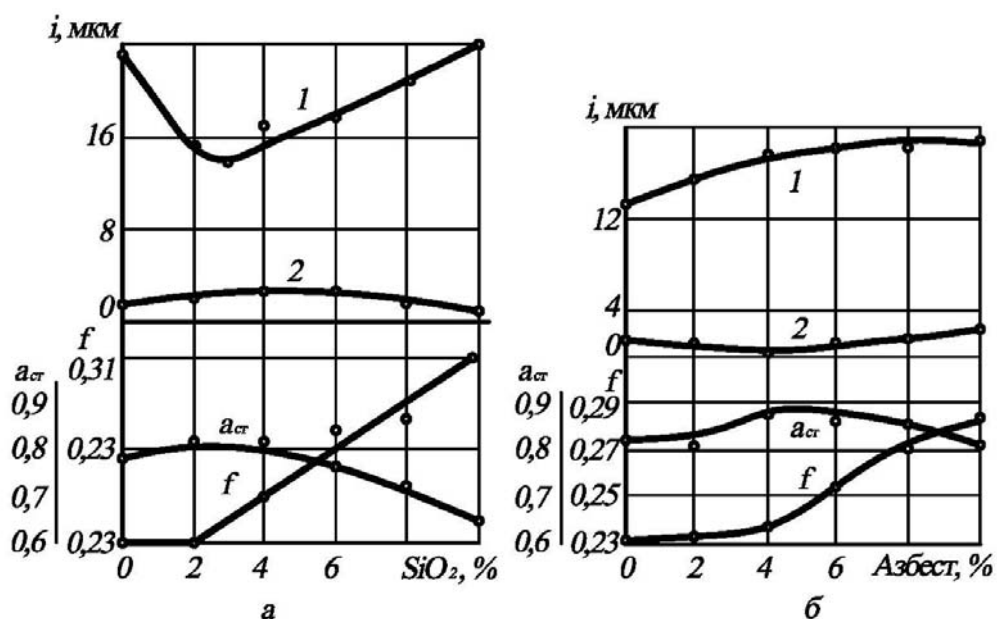


Рис. 6.30. Залежність фрикційних властивостей спеченого матеріалу на основі заліза від вмісту діоксиду кремнію (а) і азбесту (б): 1 – зношування матеріалу; 2 – зношування чавуну

За вмісту азбесту 2-4 % коефіцієнт тертя майже не підвищується. Зі збільшенням кількості азбесту до 10 % коефіцієнт тертя зростає з 0,23 до 0,28. За рахунок введення до 4 % азбесту зростає стабільність коефіцієнта тертя до 0,85 і зберігається на цьому рівні до 10 % азбесту. Зношування зі збільшенням вмісту азбесту зростає мало. Металокераміка без азбесту має зношування 13,5 мкм впродовж одного гальмування, а за вмісту 10 % азбесту зношування складає 18 мкм впродовж одного гальмування. Зазвичай в матеріалах на залізній основі рекомендують вводити 2-4 % SiO<sub>2</sub> і стільки ж азбесту.

Було досліджено вплив на фрикційні характеристики та зносостійкість спеченого матеріалу (10 % Cu; 8 % графіту; 3 % асбеста; 5 % FeSO<sub>4</sub>; решта Fe) добавок карбідів кремнію та бору (1-10 %). Введення карбідних добавок знижує щільність і збільшує до 18-20 % пористість матеріалу. Збільшення вмісту карбідних добавок до 6 % сприяє збільшенню коефіцієнта тертя по чавуні. Карбід кремнію більш ефективно стабілізує коефіцієнт тертя, ніж карбід бору. Введення до 4-6 % карбідів зменшує зношування матеріалу до 6-7 мкм впродовж одного гальмування. Оптимальний вміст карбідів кремнію та бору в спеченому матеріалі на основі заліза складає 4-6 %.

В даний час створена велика кількість фрикційних матеріалів з різними фрикційними добавками. У матеріал на основі заліза вводять 2,5 % нітриду кремнію, порошки твердих розчинів TiO-TiN-TiC або ZrO-ZrC-ZrN, які використовують для отримання фрикційних

матеріалів на основі міді та заліза з коефіцієнтом тертя 0,55 і в 10 разів більшою зносостійкістю, ніж у звичайних фрикційних матеріалів.

**Технологія отримання фрикційних матеріалів.** Технологічний процес виготовлення фрикційних виробів складається з наступних основних операцій: змішування компонентів вихідної шихти, пресування, спікання виробів під тиском у захисному середовищі, додаткова обробка (рис. 6.31).

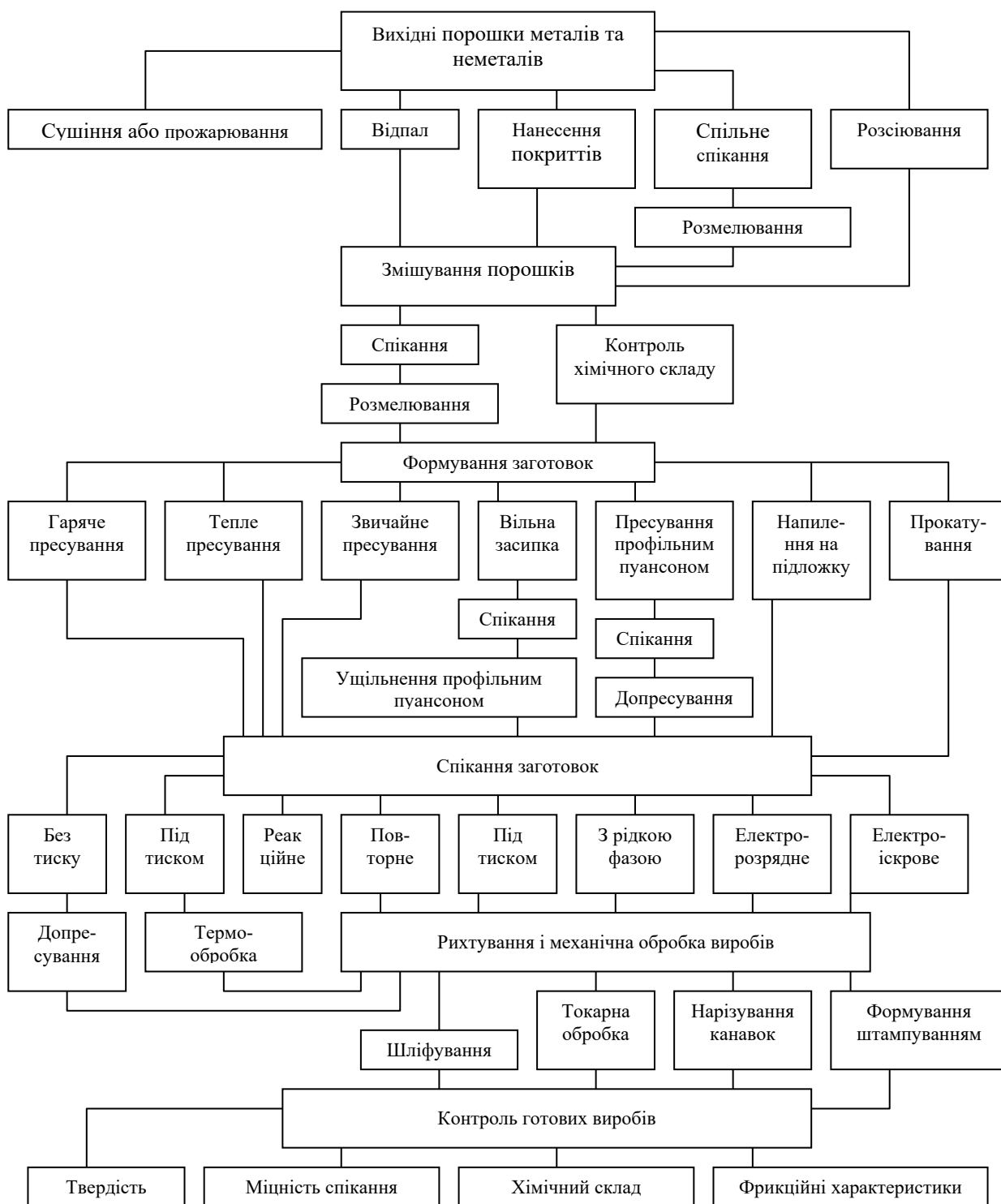


Рис. 6.31. Технологічна схема виготовлення фрикційних матеріалів

Одним з важливих чинників є чистота порошків по кисню, тому вихідні порошки заліза, міді, нікелю перед змішуванням, відновлюють у водні – залізо і нікель за 600-700 °С, мідь за 400-450 °С, протягом 0,5-3 годин.

Найбільш часто використовують порошкоподібну мідь, отриману електролізом, з дендритною формою частинок з насипною щільністю 1,2-2,2 г/см<sup>3</sup> (марок ПМС-1, ПМС-2).

Форма і розмір частинок олова суттєво не впливають на технологічні властивості і структуроутворення, оскільки олово розчиняється в міді, утворюючи оловянисту бронзу.

Вихідна форма частинок легкоплавких металів – свинцю, вісмута, сурми, миш'яку, які застосовують в якості твердих мастил і які перебувають під час спікання в рідкому стані, не має значного впливу. Зазвичай їх дисперсність 50-100 мкм. Порошок свинцю марок ПСА, ПС-Т (ГОСТ 16138-70) отримують розпиленням з розплаву. У фрикційних матеріалах на основі міді, що містять олово і свинець, рекомендують використовувати лігатуру свинець-олово, що економічно вигідніше.

З фрикційних добавок часто використовуються діоксид кремнію, дисперсність і форма частинок якого можуть змінюватися в широких межах залежно від складу матеріалу і вимог до них. У Росії використовують дрібний кварцовий пісок, який містить не менше 94 % SiO<sub>2</sub> (ГОСТ 2138-56). Оптимальний розмір частинок 30-45 мкм. Під час використання більш дрібних частинок знижується міцність матеріалу. Застосування більш великих частинок також недоцільно, оскільки вививання їх з матеріалу збільшує зношування. Переважно частинки мають гострокутову форму.

Сушінню за 120-150 °С з метою зменшення вмісту вологи піддають фрикційні добавки (графіт, барит). Прожарювання (для видалення міжкристалітної і внутрішньокристалітної вологи) здійснюють для азбесту (950-1000 °С), оксиду алюмінію (1300 °С), бариту (700 °С).

Однорідність структури і зносостійкість фрикційного матеріалу в значній мірі залежать від гомогенності вихідної шихти, тому операцію змішування порошків необхідно виконувати дуже ретельно. Змішування порошків часто супроводжується їх додатковим подрібненням.

Перемішування компонентів здійснюють в агрегатах будь-якої конструкції – кульових млинах, шнекових, конусних змішувачах зі зміщеною віссю. Для запобігання сегрегації в шихту вводять спеціальні добавки – бензин в кількості 1 % від маси шихти, масло, спиртовий розчин стеаринової кислоти в кількості 0,05-2 %.

Існують різні способи з'єднання фрикційного шару з основою:

- напресування фрикційного шару на сталеву основу;
- з'єднання попередньо спресованого фрикційного шару з основою в процесі спікання;
- пресування і спікання фрикційного шару і основи, які складаються з порошків.

Застосування того чи іншого способу визначається розмірами виробів: невеликі вироби виготовляють першим способом, великі – другим чи третім.

Перед з'єднанням з фрикційним шаром сталеву основу знежирюють бензином, піддають відновлювальному відпалу для видалення поверхневих оксидів (900-1000 °С), травленню, покривають тонкою плівкою захисного металу (мідь, нікель), яка наноситься гальванічним способом з метою запобігання корозії; застосовують **лудіння** (покриття оловом) сталеві основи. Проміжні шари підвищують міцність з'єднання фрикційних шарів зі сталеву основою.

Пресування шихти здійснюють на механічних або гідравлічних пресах за тиску 400-700 МПа. Достатньо механічну міцність (для більшості фрикційних матеріалів) мають накладки з пористістю 20-30 %.

Основним призначенням операції спікання є отримання з суміші різнорідних компонентів матеріалу з необхідною щільністю, фізико-механічними і фрикційними властивостями. Поряд з цим в процесі спікання необхідно забезпечити надійне зчеплення фрикційного шару до несучої основи.

Температура спікання для виробів на мідній основі коливається в межах 750-800 °С, для виробів на залізній основі – в межах 900-1070 °С. Спікання виробів здійснюють у відновлювальній атмосфері під тиском, що перешкоджає їх викривленню. Прикладений тиск

поряд з температурою спікання здійснює вирішальний вплив на кінцеву щільність фрикційного шару. Для матеріалів на мідній основі тиск зазвичай становить 0,5-1,2 МПа, на залізній основі – від 1,2 МПа до 5,0 МПа.

Спікання виробів фрикційного призначення здійснюють в шахтних електричних печах опору в атмосфері водню. При цьому вироби вкладають шарами в контейнер з кришкою, яка щільно закривається. Для створення тиску на вироби застосовують механічні, пневматичні або гідравлічні навантажувачі.

Під час спікання під тиском температура спікання повинна бути нижче температури плавлення легкоплавкого компонента, оскільки даний компонент витискується по контуру виробів. Таким чином, спікання проходить у твердій фазі. Через не високу температуру спікання, збільшують час витримки (до 2,5-3,5 год).

Іншою особливістю спікання фрикційних матеріалів є різко виражена усадка по висоті під дією прикладеного тиску і відсутність усадки по діаметру.

Вважають, що повільне або ступінчасте нагрівання виробів в процесі спіканні може підвищити щільність. У випадку ступеневого нагрівання застосовують ізотермічну витримку за температур виділення і десорбції газів з поверхні частинок. Однак практика показала, що багатоступінчастий цикл спікання, який виправдовує себе під час використання сильно окислених порошків, має ряд недоліків:

- зростає цикл виготовлення деталей,
- роботу печей необхідно запрограмувати, що вимагає установки складних приладів.

Встановлено, що твердість і фрикційні властивості фрикційних матеріалів, спечених в безперервному циклі аналогічні, як під час багатоступінчастого спікання, а тривалість циклу безперервного спікання значно менше (до 2,5 год проти 4,5 год). В даний час спікання фрикційних деталей на залізній основі здійснюють з безперервним ростом температури до температури спікання.

В Японії запропонований наступний метод виготовлення фрикційних матеріалів: шар з металевої стружки спікають разом зі сталеву основою електроконтактним методом за тиску 5,0-50,0 МПа, що забезпечує міцне з'єднання фрикційного шару зі сталлю.

У практиці отримання спечених виробів з матеріалів на основі заліза з великим вмістом неметалевих складових застосовують процес гарячого пресування (великої швидкості ущільнення і високого тиску на відміну від спікання під тиском).

Одним з перспективних методів формування фрикційних накладок, особливо з невеликою товщиною робочого шару або особливої форми, коли звичайне спікання під тиском пов'язане з великими складнощами, є прокатування порошків. Прокатування порошкової стрічки порівняно з пресуванням дозволяє отримати більш однорідну щільність. Стрічку після прокатування піддають спіканню, після чого додатково затискають у валках до необхідної щільності і остаточно спікають. З отриманої стрічки штампуванням або іншими способами виготовляють вироби потрібної форми.

Різновидом цього способу є пресування фрикційних накладок в прес-формі зі спеціальними пуансонами без наступної механічної обробки спресованого шару. Іноді в спресованих гладких накладках під час спіканні під тиском, формують канавки за допомогою профільних кілець.

Часто для підвищення щільності і міцності спечених дисків вдаються до операції допресовки після спікання. Наприклад, гальмівні колодки на мідній основі, спресовані під тиском 150-250 МПа і спечені за 600-800 °С, додатково ущільнюються за аналогічних тисків; допресування значно підвищує характеристики міцності матеріалу.

### 6.9.3. Триботехнічні матеріали для особливих умов роботи.

Актуальним є завдання створення антифрикційних матеріалів для важконавантажених вузлів тертя, що працюють в абразивних умовах, наприклад, для підшипників ковзання дорожньо-будівельної техніки. Це завдання вирішується шляхом створення композитного армованого матеріалу, що представляє собою пластичну бронзову матрицю з твердими зносостійкими сферичними частинками твердого сплаву (стеліт, сормайт). Застосування даних матеріалів для опор ковзання замість кулькових і роликів підшипників сприяло збільшенню терміну їх служби в 2,5 рази.

На основі бронзово-фторопластових матеріалів можна створювати турбіни, у вузлах тертя яких в якості мастила використовують воду. При цьому маса і габарити турбін зменшуються на 15-25 %.

Проблема створення вузлів тертя, що працюють без мащення за 450-600 °С, вирішується шляхом розробки антифрикційних матеріалів на основі нікелю, легованого молібденом, і на основі заліза – легованого молібденом, хромом, вольфрамом, ванадієм, включаючи в якості твердого мастила фтористий кальцій.

Підшипниками з цих матеріалів оснащені вузли тертя установок для безперервного розливання сталі, вузли тертя конструкцій завантажувальних апаратів доменних печей. Застосування композитних антифрикційних матеріалів на основі бронзових сферичних частинок і фторопласту дозволило замінити велику кількість вузлів тертя в літаках на підшипники без мащення.

Підвищення швидкостей роботи сучасних машин зумовило появу актуального завдання створення матеріалів тертя, що здатні працювати за швидкостей ковзання до 50-100 м/с. Перспективними для цих цілей є мідно-графітові матеріали, що містять 10 % графіту з добавками сірки і дисульфиду молібдену (коефіцієнт тертя 0,09-0,15), які не схоплюються зі сталлю.

Одним із шляхів підвищення зносостійкості антифрикційних матеріалів є армування їх волокнами. Сплави на основі міді, в які введено 20-30 % вуглецевих волокон, перевищують по зносостійкості фосфористі і марганцевисті бронзи. Введення вуглецевих волокон в сплави на мідно-алюмінієвій основі на 30-60 % зменшує зношування і знижує коефіцієнт тертя.

В матеріали на основі заліза або міді для підвищення їх зносостійкості пропонується вводити волокна оксидів алюмінію, кремнію, цирконію.

Останнім часом велику увагу приділяють створенню антифрикційних матеріалів на основі алюмінію для зниження маси вузлів тертя. Прикладом може служити сплав, який містить 6,0-8,5 % Mn, 0,5-2,0 % Fe, 0,03-0,5 % Zr, 2,0-5,0 % Cu та (або) 1,5-4,0 % Mg. Як антифрикційні добавки вводять 2,0-6,0 % MoS<sub>2</sub>. В інші матеріали на основі алюмінію вводять в якості твердих мастил свинець, сульфід вольфраму, міді, а для підвищення зносостійкості – оксиди, бориди, нітриди кремнію, алюмінію, цирконію.

Як антифракційні композитні матеріали для важких умов роботи рекомендовані карбідосталі (до 35 % по масі карбіду титану) з добавкою 30 % по масі графіту, який підвищує зносостійкість пари тертя.

Керамічні спечені матеріали створюють перш за все на основі глинозему і застосовують у підшипникових кільцях, коли поряд з високою зносостійкістю необхідно забезпечити надійний антикорозійний захист підшипникового вузла, наприклад, в насосах, що працюють в агресивних середовищах і в установках хімічної промисловості.

Під час розробки фрикційних матеріалів необхідно враховувати ряд факторів:

- значний вплив на зносостійкість здійснює міцність металевої матриці і її твердість;
- в процесі тертя матеріал фрикційного диска нагрівається. Підвищення температури тонкого поверхневого шару призводить до розм'якшення матеріалу, втрати його міцності, в результаті чого знижується зносостійкість матеріалу. Отже, під час створення фрикційних



матеріалів для роботи в умовах великих навантажень і високих швидкостей перспективно застосовувати вихідні метали з більш високими температурами плавлення. Так, для роботи в найбільш важких умовах доцільно використовувати матеріали на залізній основі, а не на бронзовій. Для підвищення межі робочих температур і механічної міцності матеріалів на мідній основі запропоновано легувати мідь алюмінієм замість олова. Підвищенню теплостійкості і механічної міцності фрикційних матеріалів на залізній основі сприяє легування заліза нікелем, кобальтом, хромом, марганцем, ванадієм, молібденом;

➤ зносостійкість порошкового матеріалу підвищується, якщо використовують вихідні метали, які слабо окислюються за робочих температур. При цьому утворюються оксидні плівки, які повинні бути міцно зв'язані з основою і не руйнуватися продуктами зношування. Вимога високої жароміцності є основною вимогою до матеріалу металевої матриці. У жароміцних матеріалах в умовах експлуатаційного нагріву менш активно проходять дифузійні процеси. Матеріали, які менше схоплюються, мають більшу стабільність механічних властивостей, мало піддаються окисленню;

➤ значний вплив на зносостійкість і несучу здатність може спричинити пористість матеріалу. Оскільки наявність пор зменшує механічну і втомну міцність, одним із шляхів підвищення зносостійкості фрикційних матеріалів є зменшення пористості;

➤ з метою підвищення коефіцієнта тертя, його регулювання та стабілізації використовують різні фрикційні й противозадирні присадки. Так, для підвищення і стабілізації коефіцієнта тертя матеріалів на основі заліза в них вводять карбіди бору, кремнію, цирконію, дисульфід молібдену, вольфраму, нітриду бору. Для матеріалів на мідній основі в якості фрикційних добавок використовують кремнезем, азбест, муліт, глинозем. Добавка до залізної основи легкоплавких металів свинцю, олова, вісмуту, сурми, кадмію сприяє стабілізації коефіцієнта тертя, оскільки вони переходять у рідкий стан в результаті підвищення температури під час тертя.

Спростити технологію виготовлення фрикційних дисків можна за допомогою плазмового напилення фрикційного шару і формування фрикційного шару спіканням без використання тиску з наступним калібруванням. Розробляють різні способи синтезу композитних матеріалів: просочення пористого каркаса розплавленими металами за атмосферного тиску і у вакуумі, гаряче ізостатичне пресування, штампування, спікання у вакуумі, ущільнення вибухом. Як ущільнюючу фазу використовують волокна, кристали, порошки твердих сполук, гранули, фольгу. Найбільш часто з даною метою застосовують волокна вуглецю, карбіду кремнію, оксиду алюмінію, бору, нітриду бору, оксиду кремнію.

## **6.10. Електротехнічні матеріали**

### **6.10.1. Електроконтактні матеріали**

Електричні контакти включають або розривають електричні ланцюги у різних умовах. Специфіка роботи розривних електроконтактів визначає основні вимоги, які висувають до них:

- малий питомий і контактний електричний опір;
- незначна ерозія;
- відсутність зварюваності під час замикання і розмикання контактів, схильності до утворення містків;
- висока термічна і хімічна стійкість;
- висока механічна міцність;
- висока теплопровідність.

У середньонавантажених контактах з пристроєм для гасіння дуги важливою є механічна міцність. Загальний і контактний опір даних контактів має бути низьким, оскільки

перегрів є недопустимим. Такі контакти не повинні також приварюватися один до іншого. Конструкція потужних вимикачів повинна забезпечити розрив передачі значної кількості енергії (розрив струмів до 40 кА за напруги до 660 В). Матеріали цих контактів повинні бути механічно міцним і стійкими проти приварювання в умовах високих температур на поверхні контактів.

Зношування контактів переважно пов'язане з дуговими розрядами, що виникають між контактами в процесі їх роботи. Тому більш високою стійкістю відрізняються матеріали, які здатні втримувати вищі значення критичної сили струму і критичної напруги під час дугоутворення.

В процесі підключення спечених контактів, наприклад MB-50 (50 % W, 3 % Ni, 47 % Cu), MB-70 (70 % W, 3 % Ni, 27 % Cu), CB-70 (70 % W, 3 % Ni, 27 % Cu) на основі W, який утворює каркас, суцільна розплавлена ванна не виникає. З одного боку, легкоплавка фаза утримується в порах тугоплавкого каркаса, що обмежує розбризкування розплаву, що є основним механізмом ерозії. З іншого боку, плавлення і випаровування легкоплавкої складової сприяють зниженню температури поверхні контакту і збереженню тугоплавкої основи. Природно очікувати, що зі збільшенням вмісту W відбувається отримання більш міцного тугоплавкого скелета, який різко підвищить дугостійкість контактного матеріалу. Результати випробування показали, що дугостійкість композиту MB-70 значно вище, ніж композиту MB-50.

Під час виділення великої кількості тепла на поверхні контакту відбувається розплавлення і випаровування легкоплавких складових. При цьому під впливом сил поверхневого натягу частинки тугоплавкої фази стягуються і утворюють кірку. Кірка, яка утворилась сприяє зменшенню ерозії, так як W є один з найбільш дугостійких матеріалів, однак перехідний опір при цьому збільшується. За повторних підключень струму кірка руйнується, відкриваючи легкоплавку основу і ерозія збільшується.

Дугостійкість пов'язана з однорідністю та дрібнозернистістю структури. З більш тонких капілярів, які утворені тугоплавкими частинками, легкоплавка складова випаровується повільніше. Наявність великих включень легкоплавкої складової збільшує ерозію контакту. Після випаровування легкоплавкої складової утворюються поглиблення і раковини, що ослабляють міцність тугоплавкого скелета, що призводить до руйнування кірки і викришування зерен тугоплавкої складової. Пори в місці контакту підсилюють виділення газу і сприяють відриву тугоплавкої кірки.

**Класифікація електроконтактних матеріалів за складом.** До появи спечених контактів їх виготовляли з литих металів і сплавів на основі Ag, Au, металів платинової групи (Pt, Pd, Os, Yr, Rh), які в певній мірі задовольняють зазначені вимоги. Незважаючи на високу дефіцитність, з цих металів та їх сплавів в широкому асортименті і в значних кількостях в промисловості виготовляють контакти для слабо і середньонавантажених контактних систем (апаратура зв'язку). Низькі значення контактних опорів і їх стійкість у часі, хімічна стабільність, висока електро- і теплопровідність компенсують їх недоліки: значну ерозію під час дугового розряду, низькі значення критичних сил струму для виникнення дуги, схильність до утворення містків зварювання.

Серед контактних матеріалів виділяють Mo, W, Re, які найбільш повно задовольняють вимоги, які ставлять до контактних матеріалів: вони тугоплавкі, міцні, мають високі значення теплоти плавлення, випаровування, сублімації, критичних сил струму, тому порівняно мало зношуються в умовах дугового розряду. Вони виявляють малу схильність до місткоутворення; їх оксиди легкі і електропровідні. Однак вони мають малу електро- і теплопровідність, характеризуються високим контактним опором.

Не один з перерахованих металів (Ag, Cu, Au, Pt, W, Mo, Ni) не поєднує в собі властивості, необхідні для ідеального контактного матеріалу. Істотне покращення властивостей може бути досягнуте сплавленням відповідних металів. Багато промислових контактних матеріалів отримують з сплавів, зокрема, дорогоцінних металів. Однак легування зазвичай значно погіршує електропровідність чистих металів, що видно на прикладі Cu- Ni сплавів (рис. 6.32).

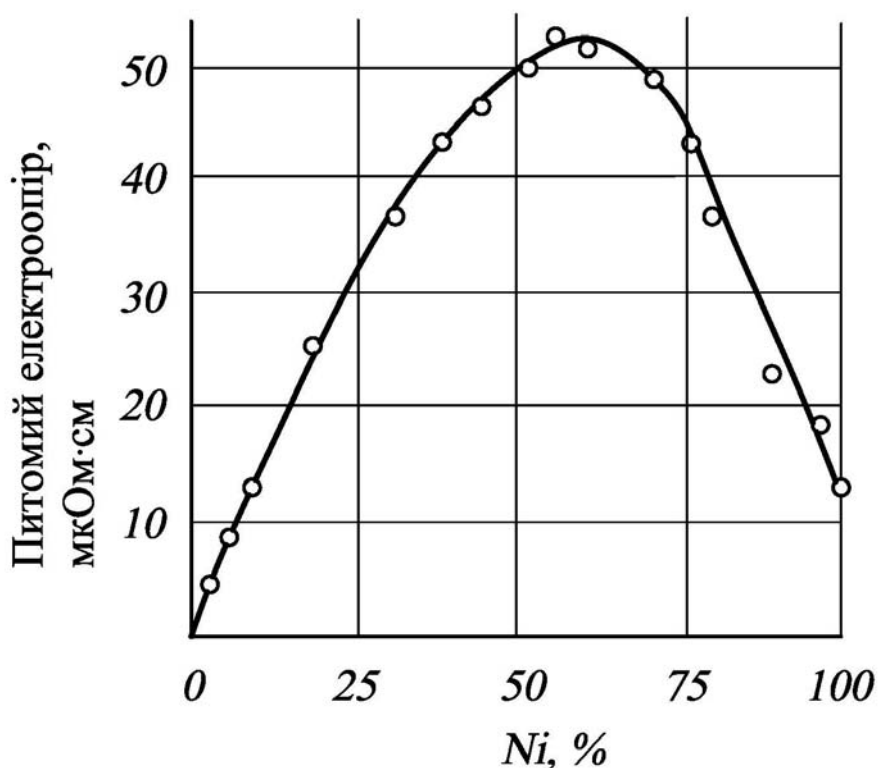


Рис. 6.32. Питомий електроопір міднонікелевих сплавів

Для приготування сплавів доцільно використовувати методи порошкової металургії, так як спіканням суміші порошків можна отримати досить міцні матеріали без гомогенізації. Спечені контактні композити є псевдосплавами, утвореними з двох або більшої кількості компонентів, які не взаємодіють в рідкому та твердому стані. Поєднуючи в псевдосплаві інертні відносно один до одного компоненти, вдається в них досягнути високої міцності та появи нових цінних властивостей, які не можна отримати у сплавах.

Перевагою спечених контактів порівню з мідними та срібними, а іноді Au-Pt, є більш висока термостійкість, механічна міцність, стійкістю до ерозії, слабка зварюваність, що забезпечує високу надійність і більший термін служби електроапаратури з цими контактами. Одночасно досягається значна економія дорогоцінних металів. Наприклад, для оснащення магнітних пускатрів використовують Ag-Ni-W контакти, які містять 50% Ag.

З огляду на, те що в більшості випадків до складу псевдосплавів входять складові, які істотно відрізняються  $t_{пл}$ , питомою вагою (W, Ag, C), єдиним шляхом для створення однорідних сумішей і сплавів є технологія порошкової металургії.

**Технологія отримання розривних електроконтактів.** Найбільш широке застосування отримали псевдосплави Ag-W, Cu-W з вмістом вольфраму 30-70%. Контакти Ag-W відрізняються високим опором зношування, зварювання і сплавлення в умовах сильного дугоутворення. За високого вмісту вольфраму (55%) контакти застосовують у високовольтній апаратурі, а за низького – у низьковольтних приладах. Для поліпшення властивостей до складу Ag-W контактів вводять до 4% Ni, який підвищує корозійну стійкість, і невелику кількість Zn, який покращує гасіння дуги і підвищує твердість сплаву.

Ag-W контакти мають індекс «СВ», до якого додають цифру, відповідного вмісту W.

Контакти Cu-W менш електропровідні, ніж Ag-W, і мають набагато нижчу стійкість до окислення під час значних навантажень. Вони більш придатні для експлуатації у неокислених середовищах або маслі. Вони мають індекс «МВ» з зазначенням вмісту W. У контактах Cu-W в момент дугового розряду мідь, яка перебуває в порах W-скелета, розплавляється, але затримується силами капілярного тиску. Чим дрібніші структурні складові і чим рівномірніший їх розподіл, тим дрібніші пори і канали в тугоплавкому скелеті, тим вища величина капілярного тиску під час розплавлення Cu і тим вища дугостійкість композиту.

Для підвищення капілярного тиску до складу композитів Cu-W вводять невеликі добавки Ni. Широко розповсюдженні композити на основі Cu і W з домішкою 2-3 % Ni для виготовлення контактних деталей, що комутовують струми великої потужності. Вони стійкі до ерозії, витримують значні ударні навантаження під час включення.

Основні властивості електроконтактів Ag-W і Cu-W наведені в табл. 6.11.

Таблиця 6.11. Властивості електроконтактних матеріалів

Марка контактів	Вміст компонентів		Властивості		
	назва	%	Густина, г/см <sup>3</sup>	Питомий електроопір, Ом·см·10 <sup>4</sup> , не більше	Твердість за Брінелем, НВ
МВ 50Н2	Cu	47±3,5	12,1±0,3	0,060	120...150
	W	50,5±2,5			
	Ni	2,5±1,0			
МВ 70Н3	Cu	27±3,5	13,8±0,6	0,070	170...200
	W	69±2,5			
	Ni	3,5±1,0			
СВ 50Н2	Ag	47±3,5	13,5±0,2	0,041	120..160
	W	50,5±2,5			
	Ni	2,5±1,0			
СВ 70Н3	Ag	27±3,5	15±0,4	0,045	170...210
	W	69±2,5			
	Ni	3,5±1,0			

Композити Cu-W найбільш часто отримують методом просочування розплавом мідді спеченої пористої заготовки з порошку вольфраму. Однак при цьому варіанті виникають складнощі в отриманні композитів з малим (20 %) або більшим (70 %) вмістом міді. Для заміни порошкового вольфраму використовують відходи електровакуумного виробництва W (дріт діаметром 0,05-0,15 мм). Пориста заготовка (14-85 %) просочується міддю або сріблом. Електропровідність композитів «Cu-W волокно» (~ 30 % Cu) в площині довгих волокон на 20 % вище електропровідності композитів аналогічного складу, які отримані просоченням міддю заготовок з порошку вольфраму. Виявлено, що контакти «Cu-W волокно» мають анізотропію властивостей з перевагою в напрямку площини, яка перпендикулярна зусиллю пресування, в зв'язку з тим, що волокна орієнтуються своїми довгими осями вздовж цієї площини.

Композити Mo-Ag мають характеристики, аналогічні композитам W-Ag, але набагато меншу питому вагу і твердість. Ag-Mo контакти застосовують у повітряних вимикачах, вимикачах побутових приладів, реле. Такі контакти мають індекс «СМО» з цифрою, що відповідає вмісту молібдену.

Серед контактних матеріалів Ag-Ni композити мають універсальні властивості і використовуються в широкому інтервалі навантажень. У даних композитах фаза на основі Ni визначає міцність і твердість, а більш легкоплавка фаза на основі Ag забезпечує високу теплопровідність і електропровідність. Вона має високу хімічну стабільність.

Чим дрібніше частинки вихідних порошків (Ag, Ni) і рівномірніший їх розподіл, тим вище ерозійна стійкість матеріалу. Це пояснюється тим, що легкоплавка складова (Ag) під час розплавлення утримується в тугоплавкому скелеті силами капілярного тиску, який знаходиться в зворотній залежності від радіуса капілярів. Чим тонші дані капіляри, тим більша величина капілярного тиску.

В даний час в техніці широко поширені композити з 70 % Ag і 30 % Ni. Властивості їх багато в чому залежать від технології виготовлення і змінюються в наступних межах: питомий опір 0,024-0,031 Ом·мм<sup>2</sup>/м, твердість за Брінеллем 71-120 НВ; щільність 7,7-9,72 г /см<sup>3</sup>.

Ag-Cu, Cu-C контакти відрізняються високою електропровідністю і мають високий опір зварюванню. Ag-Cu застосовують у різних автоматах, повітряних вимикачах, реле сигналізації, перемикачах діапазонів радіоприймачів, Cu-C в ручних вимикачах. Срібно-графітові вимикачі мають індекс «СГ», до якого додають цифру, що відповідає вмісту графіту. Мідно-графітові контакти мають індекс «МГ» з цифрою, що відповідає вмісту графіту.

Цікавим прикладом спечених контактів може бути система Ag-Cd. Cd утворює з Ag велику область твердих розчинів (до 36,5 % за 730 °С). Наявність Cd є істотною для гасіння дуги. Такі сплави міцніші і твердіші, ніж чистий Ag. Однак їх електропровідність значно знижується, навіть від малих добавок Cd.

Як засіб для гасіння дуги використовують CdO. Більш того, оксидні композиції Ag – CdO мають більш високу електропровідність. Наявність оксиду на поверхні контакту значно зменшує схильність до зварювання Ag. Способи виготовлення композитів Ag-CdO приведені на схемі рис. 6.33.

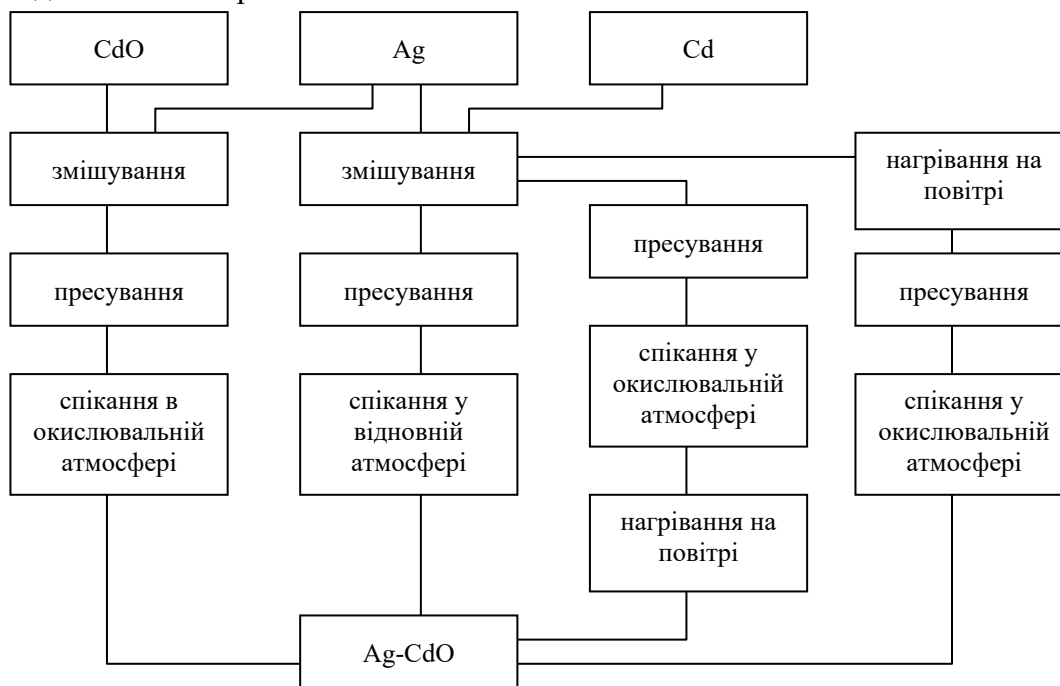


Рис. 6.33. Способи виготовлення композитів Ag-CdO

В даний час досягнуто збільшення зносостійкості контактів за рахунок подрібнення частинок композитів і здійснюється промисловий випуск спечених контактів з дрібнозернистою структурою систем Ag-Ni, Ag-CuO, Ag-C, Ag-CdO. Розмір частинок в таких контактах складає 0,5 мкм (в контактах зі звичайною структурою – кілька десятків мікрометрів). За електропровідністю, щільністю, механічною міцністю контакти з дрібнодисперсною структурою значно перевершують звичайні (табл. 6.12).

Контакти з дрібнодисперсною структурою мають значну механічну міцність, твердість, щільність, електропровідність, більш рівномірне зношування по поверхні контакту. Їх зносостійкість в 2-3 рази вище, ніж у звичайних контактів.

Таблиця 6.12. Властивості електроконтактних матеріалів

Композит	Питомий електроопір, Ом·мм <sup>2</sup> /м	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Твердість, НВ	Границя міцності при розтязі, МПа
СОК 15м	0,026	9,8	82	280
СОК 15	0,028	9,6	58	120
СОМ 10м	0,024	9,7	60	210
СОМ 10	0,025	9,5	50	170
СН 40м	0,032	9,7	103	360
СН 40	0,034	9,5	66	220

Найбільш простим методом отримання дрібнодисперсної суміші для контактів СОК 15 (15 % CdO) є спільне осадження карбонатів Ag і Cd з розчину, що містить розрахункові кількості відповідних нітратів, бікарбонатів натрію з подальшим термічним розкладанням осаду.

Розмір зерен Ag 0,1-1 мкм, CdO має аморфний стан. Для Ag-Ni (СН 30) матеріалів з дрібнодисперсною структурою і середнім розміром частинок менш одного мікрона рівномірне розташування компонентів досягають змішуванням водних розчинів нітратів вихідних солей. За такої схеми отримання сумішей компонентів відпадає необхідність в операції механічного змішування. Перед пресуванням на пресах-автоматах необхідно проводити грануляцію дрібнодисперсної шихти. Тиск пресування і допресування контактів з дрібнодисперсних порошоків становить 400 МПа та 800 МПа. Оптимальна температура спікання для контактів СОК 15м і СОМ 10м складає 825-850 °С. Контакти з дрібнодисперсною структурою мають підвищену усадку під час спікання, що досягає 5-10 % (у випадку звичайної структури 0,5-1,5 %). Ще більшу усадку мають Ag-Ni контакти.

Використовуючи хімічний спосіб отримання шихти, крім контактів Ag-Ni, Ag-CdO, Ag-CuO, були отримані композити AgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (СОХ 5м), Ag-ZnO (СОЦ 15м), Ag-Ni-C (СН 29Г3м), Ag-C (С 15м).

**Ковзаючі електроконтакти.** Не менш важливим і більш масовим є вид отримання ковзаючих спечених контактів (колектор + електрощітки). Електрощітки служать для зняття струму з електричної машини – колектора.

Основні вимоги до матеріалів для ковзаючих контактів:

- висока механічна міцність;
- висока зносостійкість;
- висока електропровідність, теплопровідність.

Вони впливають з особливостей їх роботи, яка передбачає поєднання в даних матеріалах високих електроконтактних і антифрикційних властивостей.

Ковзаючі електроконтакти руйнуються, головним чином, внаслідок механічного зношування під час тертя, а також явища електролізу під час проходження електричного струму (електролітом є плівка вологи, що осідає на контактних поверхнях з атмосфери).

Існують наступні види руйнування ковзаючих електро-контактів:

- зріз ділянки робочих поверхонь пар тертя;
- подряпини і борозни;
- відшаровування;
- викришування;
- глибинне виривання;
- окиснення;
- фретинг-корозія – руйнування, що пов'язане з механічним впливом. Являє собою

ерозію металів, що викликана мікроскопічним руйнуванням поверхні в зв'язку зі зміщенням поверхневих шарів, деформацією кристалічної ґратки і відривом частин, коли на поверхні утворюються дефекти і продукти корозії в вигляді нальотів і дрібного пилу.

Під час проходження електричного струму через ковзаючий контакт до факторів, які впливають на робочі поверхні щітки і контртіла відносять:

- вплив іскри або електричної дуги, що виникає між даними поверхнями в результаті їх нещільного прилягання;
- електрохімічні процеси, які пов'язані з перенесенням матеріалу;
- вплив джоулевого тепла.

В процесі роботи ковзаючих контактів можливі 3 випадки ковзання:

- м'якого матеріалу по твердому,
- твердого по м'якому
- металів з однаковою твердістю.

Як показав досвід, найменший коефіцієнт тертя був отриманий під час ковзання щітки з відносно м'якого металу по більш твердій поверхні. Найбільший коефіцієнт зафіксовано під час ковзання однорідних за твердістю матеріалів ( $f \rightarrow I$ ). В цьому випадку обидва матеріали беруть участь у схоплюванні і обидва деформуються з утворенням виривів.

У разі ковзання м'якої щітки по твердому контртілу виникають ділянки холодного зварювання, які легко руйнуються в зоні менш міцного металу щітки, тобто на поверхні контртіла, при цьому перенесення матеріалу невелике і зношування невелике. Якщо рухомий і нерухомий контакти виготовлені з одного матеріалу, то вони беруть однакову участь у схопленні і під час ковзання обидва деформуються з утворенням виривів. Оскільки метал в зоні контакту наклепується, міцність матеріалу в зоні з'єднання контактів більша, ніж в нижніх шарах і руйнування відбувається в підповерхневій зоні.

Високий коефіцієнт тертя мають пари з різнорідних металів: твердої поверхні щітки по м'якій поверхні контртіла, наприклад, щітки з платини по контртілу зі срібла. На початку ковзання коефіцієнт тертя складає 0,5. Через деякий час на контртілі з'являються канавки і характер зношування змінюється: коефіцієнт тертя збільшується, на доріжці появляються вириви, під ними метал деформований і наклепаний на глибину до 40 мкм. До щітки приварюються частинки контртіла, внаслідок чого відбувається ковзання срібла по сріблу. У цьому випадку спостерігається найбільший коефіцієнт тертя.

Тому матеріал рухомого контакту повинен бути більш м'яким порівняно з нерухомим контактом і мати невелику схильність до наклепу. Необхідно також, щоб обидва контакти легко ковзали з утворенням проміжного шару, а на робочих поверхнях контактної пари утворювався тонкий шар електропровідних оксидів. Встановлено, що чим менше твердість матеріалу щітки порівняно з контртілом, тим вищий термін служби контактної пари. Для контртіла з твердістю 2500-3500 МПа можуть бути використані щітки зі сплавів твердості не більше 2000 МПа. За правильного вибору механічних властивостей трибопари продукти зношування м'ягшої складової служать твердим мастилом. Однак для забезпечення ефекта мащення краще застосовувати в складі контактів такі тверді мастила, як ZnS, С. В цьому полягає одна з переваг методу порошкової металургії, який дозволяє шляхом введення в

композити мастильних наповнювачів отримувати матеріал з відтворювальними в процесі роботи мастилами.

Мікроструктура електроконтактного матеріалу складається з дрібних включень твердого мастила у матриці основного матеріалу. У міру зношування матриці включення твердого мастила виходять на поверхню тертя і утворюють мастильний шар.

За наявності в контактному матеріалі твердих мастил (сульфідів) основна частина струму передається через металеву основу, частинки твердого мастила виконують функцію ділянок, що захищають вузол ковзання від інтенсивного схоплювання. Таким чином, ділянки з малим значенням електроопору є струмопровідними ділянками контактного вузла, а ділянки твердого мастила – ділянками, які виконують антифрикційні функції.

Якщо щітка виготовлена з композиту, що містить в своєму складі твердий мастильний наповнювач (ZnS), коефіцієнт тертя становить менше 0,2, зношування проходить рівномірно. З поверхні контакту щітки на контртіло переноситься мастильний наповнювач, тому поверхня контактів щіток гладка та блискуча.

На зносостійкість спечених електроконтактних матеріалів значно впливає їх мікроструктура. Бажаною є гетерогенна структура з різною мікротвердістю фаз: твердих включень у м'якій пластичній матриці. Наприклад, в сплаві Ag-Pd-Ni, що використовують в низькопотужних ковзаючих контактах, в дрібнозернистій матриці з твердого розчину Ag-Pd є включення фази на основі нікелю. Щітки із спеченого матеріалу, що містить 25 % Pd, 70 % Ag, 5 % Ni, забезпечують довжину пробігу 15 км. Мікротвердість матриці твердого розчину Ag-Pd складає 1340 МПа, мікротвердість фази на основі нікелю – 2380 МПа.

У процесі ковзання в першу чергу зношується м'яка матриця рухомого контакту. Виступаючі зерна більш твердої фази порникають глибше під дією навантаження стиску в пластичну м'яку матрицю і не руйнують нерухомий контакт. Поверхневий шар зміцнюється за рахунок збільшення на його поверхні зерен більш твердої фази.

Порівняльні випробування спечених і литих рухомих контактів з різних матеріалів виявили вищу зносостійкість спечених контактів. Під час ковзання по нерухомому контакту з ніхрому (струм 0,5 А, напруга 110 В, питоме навантаження 2,5-3 МПа) було встановлено, що контакти з литого сплаву Ag-Ni- Cu (2 % Ni, 20 % Cu) мали довжину вільного пробігу до виходу з ладу 5250 м.

В результаті використання композитів Cu-C (1 % C) для виготовлення щіток їх зношування (0,57 мм) менше, ніж у литої міді (1,92 мм) і латуні ЛЗ-62 (1,74 мм) (сила струму 16,5 А). Це можна пояснити антифрикційними властивостями графіту. Разом з тим внаслідок пористості спечених матеріалів поліпшується їх робота в процесі експлуатації. Необхідно відзначити також, що температурний поріг рекристалізації спечених матеріалів вищий, ніж литих. Це особливо важливо для електродвигунів металургійного устаткування, що працюють за підвищених температур. У цих випадках доцільно використовувати матеріали, що мають високі механічні характеристики за підвищених температур (табл. 6.13).

Таблиця 6.13. Властивості литої і спеченої міді

Матеріал	Міцність при розтягу, МПа, за температури, °С						Твердість НВ, МПа, за температури, °С				
	20	120	250	300	350	400	20	120	250	300	350
Мідь спечена	300	280	280	260	230	210	750	670	600	570	490
Мідь металева	300	240	230	220	190	130	950	800	750	680	400

Підвищення температури рекристалізації спеченої міді обумовлено присутністю дрібнодисперсних оксидних включень, які ускладнюють ріст зерен, і забезпечують високу пористість.



Випробування показали, що зношування щіток з порошкової міді значно менше, ніж для литої міді; після 500 год роботи зношування щіток відповідно становить 2,6 мм і 4 мм.

**Склади матеріалів для рухомих контактів.** В даний час використовують ковзаючі електроконтакти з матеріалів наступних складів:

- Cu-графіт (8-75 % C, 95-25 % Cu);
- Ag-графіт (8-50 % C);
- бронза-графіт (2-5 % C, 70-80 % Cu, решта Sn, Fe, Ni);
- Ag-Ni-C (55-70 % Ag, 28-45 % Ni, 1-4 % C).

Контакти Ag-C виготовляють звичайними методами порошкової металургії з порошку Ag і C. Контакти мають малий контактний опір, високу провідність, стійкість проти зварювання. Рекомендоване навантаження на контакти складає 0,05-0,07 МПа. Їх використовують в точних вимірювальних приладах.

Більшість Cu-C щіток виготовляють пресуванням і спіканням порошку Cu і C. В кінцевому продукті, що містить 25-92 % Cu, обидва компонента впливають на міцність матеріалу. Мідна складова забезпечує в основному електропровідність, графіт головним чином впливає на зносостійкість і контактний опір.

Для утворення рідкої фази під час спікання в композицію часто додають олово або свинець.

Для найбільшої електропровідності необхідно, щоб мідь формувала суцільну матрицю. Цього можна досягнути просоченням пористого графіту розплавленою міддю під тиском. Найбільш поширеним є метод, пов'язаний з пресуванням і спіканням суміші порошків міді з різними вуглецевмістими матеріалами, які вводять для підвищення міцності, покращення зносостійкості і зниження контактного опору. Такими добавками є пек (підвищує міцність і покращує здатність до пресування суміші), сажа або коксовий порошок (збільшує зносостійкість), гума (підвищує міцність).

В останні роки приділено увагу іншому методу введення вуглецю до складу Cu-C композитів у вигляді обміднених гранул. Товщину шару змінюють залежно від вмісту міді. Плаковані гранули пресують, потім спікають у водні за температури 600-750 °C.

За такого способу введення графіту значно збільшується твердість при згині. Наприклад, для матеріалу з 15 % графіту під час плакування його міддю твердість підвищується на 30 %, міцність при стиску на 80 %, міцність при згині на 100 %, питомий опір знижується на 60 %, коефіцієнт тертя знижується на 27 % порівняно з композитами аналогічного складу з використанням відкритого графіту (суміш Cu+C).

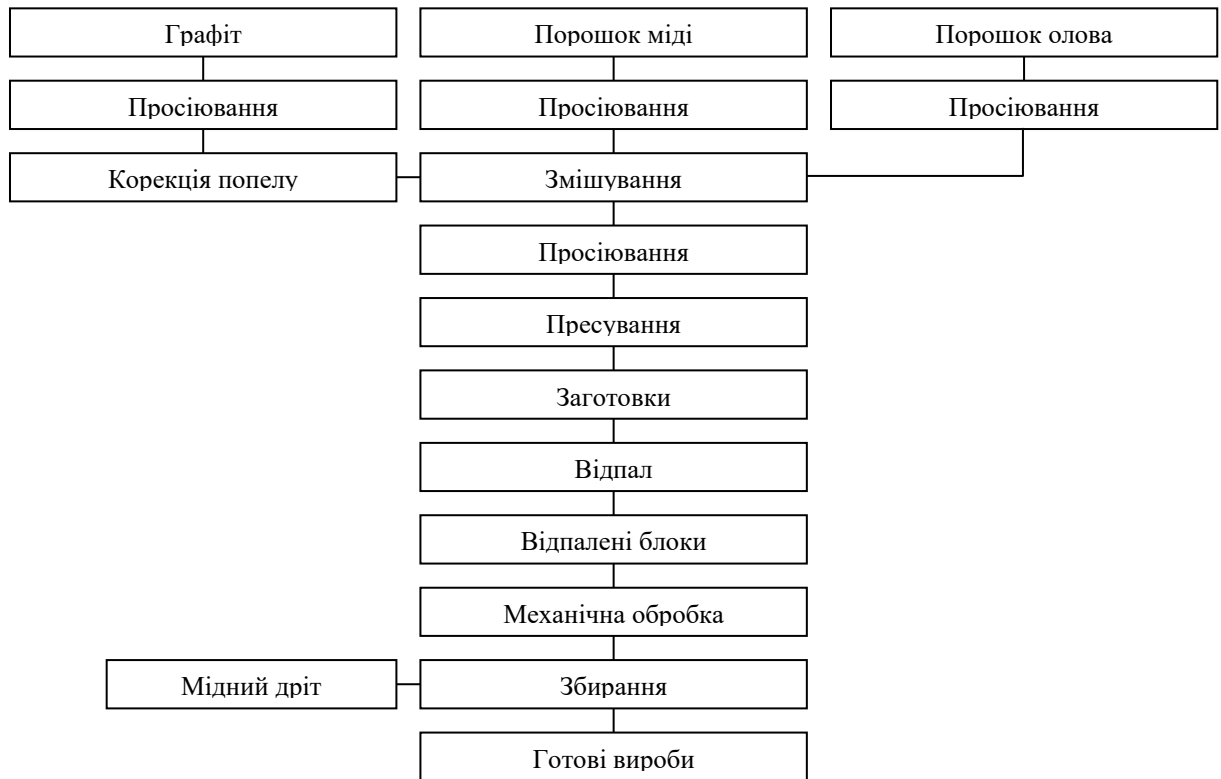
Існують 2 класу електрощіток:

- 1) електрощітки з вмістом до 9 % C, їх отримують без в'язучого матеріалу;
- 2) з вмістом C > 9 %; в цьому випадку їх отримують з використанням в'язучої речовини (пек або смола).

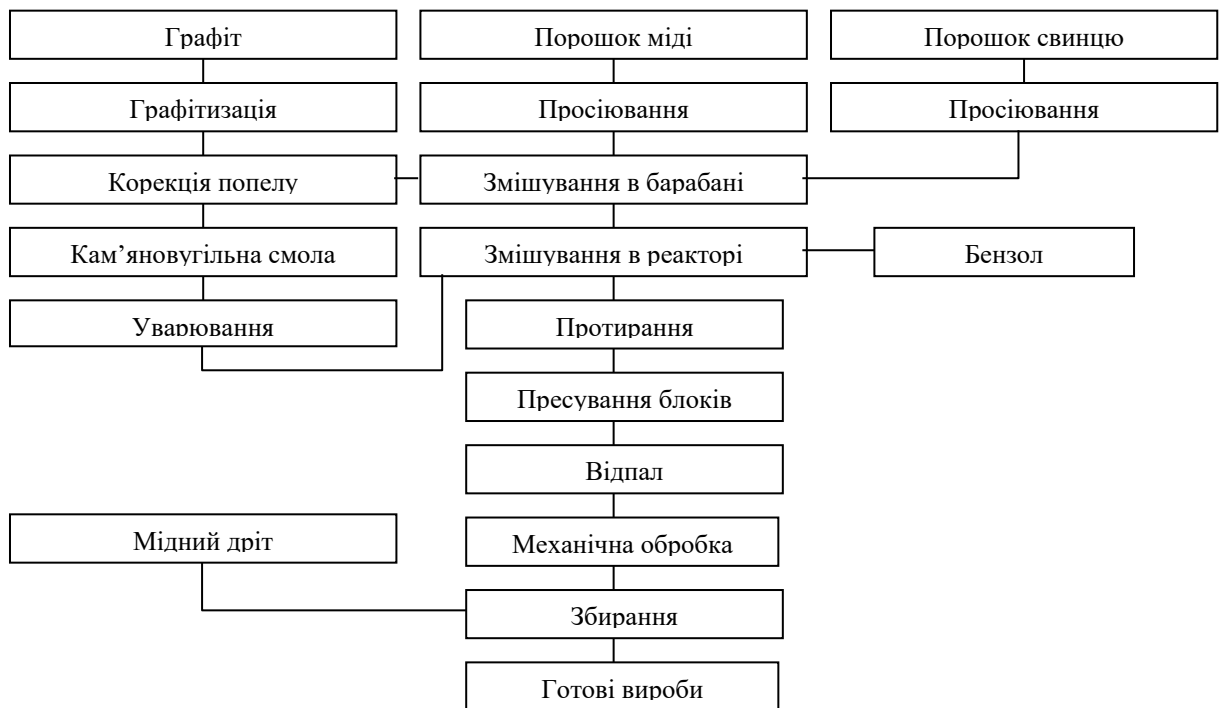
Технологія отримання електрощіток без в'язучого (рис. 6.34, а) не має суттєвих відмінностей від звичайної схеми отримання виробів методом порошкової металургії.

Під час використання в'язучого (рис. 6.34, а) та інших добавок важливу функцію виконує операція змішування вихідних порошків. Як правило, спочатку змішують вуглецеві компоненти (графіт, сажу, пек) у змішувачах з обігрівом. Після охолодження суміш подрібнюється у порошок, дрібні частинки змішують з порошком міді. Шихту пресують за тиску 200-400 МПа.

Спікання зі в'язучим матеріалом зводиться до коксування смоли або пеку, в результаті чого утворюється міцний скелет зі смоли, в порах якого знаходяться металеві складові. Якщо щітки готують у вигляді блоків, то після спікання їх розрізають, механічно обробляють і армують струмопровідними елементами.



а



б

Рис. 6.34. Технологічна схема виготовлення електрощіток: а – без в'язучого; б – зі зв'язуючим

В останні роки в якості матеріалу для ковзання контактів використовують композити на основі Cu і Ni з тугоплавкими компонентами (1 % BN). Встановлено, що введення BN затримує процес рекристалізації спеченої міді. У випадку використання присадки BN після допресовки і відпалу за 450 °C протягом 1 год розмір зерен матеріалу помітно менший, ніж без присадки. Дані композити можна використовувати для виготовлення ковзних контактів, які працюють за підвищених температур (450 °C).

### 6.10.2. Магнітні матеріали

Широке впровадження механізації і автоматизації в різноманітних сферах людської діяльності спонукало до використання спочатку природних, а потім і штучно створених магнітних матеріалів, які виконують надзвичайну функцію у сучасній техніці. Метод порошкової металургії в порівнянні з методом лиття дозволяє отримати магніти з більш високими магнітними характеристиками і має переваги технологічного та економічного характеру.

За магнітними властивостями магнітні матеріали можна розділити на наступні групи:

➤ магнітом'які матеріали – дуже швидко намагнічуються в магнітному полі, але також швидко і втрачають магнітні властивості в результаті зняття магнітного поля. До них відносять чисте залізо, сплави на його основі і ферити;

➤ магнітотверді матеріали – речовини, які залишаються постійно намагніченими після однократного накладення магнітного поля. Вони характеризуються широкою петлею гістерезису, мають високі значеннями коерцитивної сили і залишкової індукції, є матеріалами для виготовлення постійних магнітів. До них відносять сплави на основі заліза, ферити;

➤ магнітодіелектрики – матеріали на основі  $Fe_2O_3$ .

**Технологія отримання магнітом'яких спечених матеріалів.** Магнітом'які матеріали мають високі значення початкової і максимальної проникності з мінімальними значеннями коерцитивної сили та значної залишкової індукції. Вони характеризуються незначними втратами під час перемагнічування на гістерезис і вихрові струми. Для цього вони повинні мати малу площу петлі гістерезису і порівняно високий електроопір. Дані матеріали повинні мати високу стійкість своїх характеристик у часі.

Використання методів порошкової металургії для отримання магнітом'яких матеріалів пояснюється економічними міркуваннями, а також можливістю отримання більш чистих і більш точних за складом магнітних сплавів.

Магнітом'які матеріали застосовують для виготовлення магнітних сердечників силових установок, магнітопровідних частин електродвигунів.

Як магнітом'які матеріали застосовують чисте залізо, сплави заліза з нікелем, з кремнію і алюмінієм, хрому з алюмінієм. Їх основні властивості наведені в табл. 6.14.

Таблиця 6.14. Властивості магнітом'яких матеріалів

Матеріал	Склад, % мас.							$\mu_0 \cdot 10^3$ , Гн/м	$\mu_m \cdot 10^3$ , Гн/м	$H_c$ , А/м	$\rho \cdot 10^6$ , Ом/см	$B_r$ , Тл
	Fe	Si	Al	Ni	Mo	Cr	Co					
Залізо	100	-	-	-	-	-	-	0,048	6,0	80	10	2,15
Альсифер	85	9	5	-	-	-	-	0,36	144	4	80	1,00
Мо пермалой	16	-	-	78,5	3,8	-	-	14,4	144	3,2	60	0,87
Cr пермалой	17,7	-	-	78,5	-	3,8	-	14,4	72	-	-	0,80
Перміндюр	50	-	-	-	-	-	50	0,096	6,0	160	7	2,45

Під час виготовлення магнітом'яких матеріалів із заліза, порошки заліза змішують з 0,3-0,5 % стеротекса і пресують за тиску 500-700 МПа. Спінання здійснюють за 1100-1150 °С протягом 2-3 год в атмосфері водню або конвертованого природного газу. Використовують порошки карбонільного заліза як найбільш чисті, вміст домішок в якому під час відпалу може бути доведений до 0,018 %. Для підвищення магнітних властивостей після спінання часто здійснюють допресування за тиску 800-1200 МПа з наступним спінанням у висушеному водні за 1300 °С з витримкою до 20 год. В результаті такої обробки отримують вироби з залишковою магнітною індукцією 1,2-1,5 Тл та максимальною магнітною проникністю 0,0048-0,0072 Гн/м, коерцитивною силою 64-104 А/м.

Особливо високі магнітні властивості можна отримати під час трансформаційних змінах особливо чистих вихідних матеріалів, спечених за високих температур і тривалих витримках. Велике значення для збільшення магнітних характеристик магнітом'яких матеріалів із залізних порошків надає попередній відпал і спікання в атмосфері водню з домішкою хлористого водню.

Технічно чисте залізо (низьковуглецева сталь, електролітичне і карбонільне залізо) має високі магнітні властивості, є дешевим і технологічним, легко обробляється методом штампування і різання. Недоліком даних матеріалів, які обмежують область їх застосування є те, що в разі появи змінних полів, є великі втрати на вихрові струми.

Для зниження втрат на вихрові струми замість матеріалів з чистого Fe, що має низький електроопір, застосовують сплави заліза з кремнієм, алюмінієм і іншими добавками. Дослідження сплавів заліза з кремнієм показали, що оптимальне поєднання магнітних характеристик сплавів досягається за вмісту 6,5 % Si. Магнітом'який сплав з порошку заліза за вмісту 6,5 % Si має максимальну магнітну проникність  $5,4 \cdot 10^3$  Гн/м, магнітну індукцію 1,25 Тл, коерцитивнову силу 80 А/м. Найбільш широке застосування має сплав з 4 % Si, оскільки із збільшення вмісту кремнію пов'язано збільшення крихкості і твердості.

Під час виготовлення залізокремнієвих магнітом'яких матеріалів в якості вихідних порошків застосовують відновлений залізний порошок і порошок феросиліцію з вмістом 33 % Si. Порошок заліза попередньо відновлюють за 700 °С і змішують з порошком Fe-Si. Після змішування порошки пресують за тиску 800-1000 МПа, а потім спікають за 1150-1300 °С протягом 2-3 год у висушеному водні. Збільшення пористості значно підвищує коерцитивну силу, але знижує максимальну магнітну проникність і магнітну індукцію.

Введення алюмінію в залізокремнієві сплави значно підвищує їх магнітні характеристики. **Пермали**, що являють собою сплави заліза з нікелем, зазвичай леговані Мо, Сг і іншими елементами, мають високе значення магнітної проникності і малої величини коерцитивної сили.

Залізонікелеві магнітом'які матеріали типу **пермалой** можуть виготовлятися з порошків чистого нікеля і заліза або легуванням Fe-Ni порошків. Пресування заготовок пермалой проводять за тиску 500-800 МПа, спікання – в атмосфері водню за 1200-1300 °С протягом 2-3 год.

Деяке застосування в якості магнітом'яких матеріалів знаходять дисперснотвердіючі сплави Fe-Mo і Fe-Co-Mo, які виготовленні методом порошкової металургії. Вони мають здатність підвищувати магнітні властивості після гартування і відпуску за 600-700 °С.

**Технологія отримання магнітотвердих спечених матеріалів.** Відмінною особливістю спечених магнітів є вища механічна міцність, ніж литих. Тому технологія порошкової металургії особливо доцільна для отримання постійних магнітів, що обертаються з значними кутовими швидкостями або працюють у пристроях, де магніти піддаються дії вібраційних і ударних навантажень.

Широке застосування мають магнітотверді сплави на основі Fe-Ni-Al (табл. 6.15).

Таблиця 6.15. Властивості магнітотвердих спечених матеріалів

Сплав	Склад, %	Коерцитивна сила, $H_c$ , кА/м	Кінцева індукція, $B_r \cdot 10^4$ , Тл
Альні	22 Ni-11 Al-Fe	20-28	6600-7000
Альнісі	33 Ni-13,5 Al-1 Si-Fe	60-64	3500-4000
Альніко	17 Ni-10 Al-6 Cu-12,5 Co-Fe	40-48	6000-7500
Магніко	13,5 Ni-8 Al-4 Cu-23 Co-Fe	40-52	11000-12000
Куніфе	20 Ni-60 Cu-Fe	24-32	2500-3000
Куніко	23 Ni-48 Cu-29 Co-Fe	56-60	3000-35000

В якості вихідних матеріалів для виготовлення постійних магнітів використовують порошки чистих металів та порошкові сплави. В останньому випадку отримують більш якісні вироби.

У промисловості широко застосовують Fe-Ni-Al сплави, що містять 11-17 % Al, 20-30 % Ni (решта Fe). Підвищення в зазначених межах концентрації нікелю та алюмінію викликає збільшення коерцитивної сили і зниження залишкової індукції, при цьому нікель сильніше впливає, ніж алюміній.

Для підвищення магнітних властивостей в матеріали вводять добавки Co, Si, Ti. Особливо цінним є легування сплавів кобальтом, який значно підвищує залишкову індукцію і коерцитивну силу. За вмісту Co 5-15 %, Al (8-12 %) і Ni (9-18 %) отримують групу сплавів типу **альніко**.

Всі сплави на основі Fe-Ni-Al належать до групи сплавів з дисперсійним твердненням, сутність якого полягає в тому, що під час швидкого охолодження сплаву, нагрітого до високої температури, виникає нестабільний пересичений розчин. Під час наступного відпуску відбувається випадіння надлишкової розчиненої частини сплаву у вигляді дрібних зерен, завдяки чому відновлюється стан рівноваги.

Введення Co до складу сплавів «альніко» замість заліза суттєво підвищує коерцитивну силу і магнітну енергію. Остаточна індукція при цьому зменшується зі збільшенням вмісту кобальту. Сплави альніко дозволяють підвищити магнітну енергію виробів на 15-20 %. Кобальт різко знижує критичну швидкість охолодження сплавів альні, сповільнюючи розпад пересиченого твердого розчину. Мідь прискорює його розпад і усуває несприятливий вплив кобальту, дозволяючи під час охолодження на повітрі отримувати високі магнітні характеристики. Все ж таки розпад пересиченого твердого розчину в сплавах альніко вимагає відпуску після охолодження з критичною швидкістю.

Сплави магніко отримують в результаті зниження вмісту нікелю до 11-15 %, алюмінію до 8-10 % та підвищення вмісту кобальту до 20-25 %. Зміна складу вимагає застосування термомагнітної обробки для підвищення значень  $B_r$  і  $H_c$ .

Дані сплави після термомагнітної обробки мають більші значення  $B_r$  (1,1-1,35 Тл) і  $H_c$  (52 кА/м) з магнітною енергією в напрямку текстури 40-103 Тл·А/м.

Сплави типу альні і альніко відрізняються високою твердістю і крихкістю, не піддаються обробці різанням і пластичної деформації. Тому магніти з таких сплавів готують або шляхом точного лиття або методом порошкової металургії (табл. 6.3).

Таблиця 6.16. Магнітні і механічні характеристики спечених і литих магнітів

Сплав	Метод приготування	Остаточна індукція, $B_r \cdot 10^4$ , Тл	Коерцитивна сила, $H_c \cdot 10^{-2}$ , кА/м	Магнітна енергія $(BH)_{max} \cdot 10^{-3}$ , Тл·А/м	Густина, г/см <sup>3</sup>	Границя міцності при розриві, МПа
14% Al, 28% Ni, Fe	Спінання	5000-6000	384-424	7,6-8,8	6,6	1000-1400
	Лиття	5800-6300	384-424	8,4-13,6	6,9	200-500
12% Al, 22% Ni, Fe	Спінання Лиття	7300-7700	224-264	6,8-8,8	6,7	—
		7400-7800	144-200	6,0-8,0	6,95	—

Виготовлення цілого ряду виробів з литих матеріалів дуже трудомістке і пов'язане з великими витратами. Використання методу порошкової металургії дозволило різко знизити втрати матеріалу і уникнути багатьох трудомістких операцій, знизити на 30-50 % собівартість виробів.

Під час отримання постійних магнітів методом порошкової металургії можливі 3 варіанти технологічної схеми:

- 1) змішування порошкоподібних складових сплаву, пресування і спікання;
- 2) змішування порошків заліза, нікелю і інших компонентів сплаву з порошком лігатури Al-Ni, Al-Fe, пресування і спікання;
- 3) подрібнення відходів литого сплаву з наступним пресуванням і спіканням.

Недоліком першого способу є наявність на частинках алюмінієвих порошків тугоплавкої плівки  $Al_2O_3$  (товщиною 0,2 мкм), що перешкоджає нормальному спіканню. З огляду на низьку температуру плавлення Al (660 °C) і більш високу температуру спікання, що забезпечує дифузію між усіма компонентами сплаву, алюміній довгий час знаходиться в перегрітому стані, що призводить до його окислення і азотування газами захисного середовища спікання. Це викликає втрати алюмінію і порушення хімічного складу сплаву, що негативно впливає на його магнітні властивості. Другий спосіб дозволяє усунути окислюваність алюмінію і низьку температуру плавлення. Це досягається введенням алюмінію у вигляді лігатури. Склад лігатури підбирається з таким розрахунком, щоб температура її плавлення була 1100-1200 °C. Це забезпечує легке перетворення розплаву у порошок. Наявність рідкої фази за температури спікання (1300 °C), яка зникне в процесі спікання, полегшує дифузію під час спікання і дозволяє отримати сплави значної щільності. Лігатури Al-Fe містять 48-53 % Al. Al-Ni лігатури використовують рідше у зв'язку з більш високою температурою плавлення. Розміри частинок лігатури повинні бути не нижче 60 мкм, так як більш дисперсні порошки сильніше окислюються, що призводить до зниження магнітних властивостей на 20-40 %.

Суміш порошків, що містить 20-40 % лігатури, пресують за тиску 300-800 МПа. У випадку необхідності отримання виробів з високою щільністю застосовують більш високий тиск 1000-1600 МПа.

Спікання спресованих заготовок здійснюють за температур 1280-1350 °C з появою рідкої фази, яка зникне в процесі спікання з утворенням однорідного твердого розчину. Тривалість спікання в середовищі водню складає 2-15 год. Заготовки під час спікання поміщають в засипку з подрібненого фероалюмінію (30-50 % Al), який легше зв'язує кисень і азот, ніж лігатура в заготовках. Для зв'язування слідів вуглецю в засипку додають порошкоподібний титан. Спікання здійснюють у залізних гільзах в печах з молібденовими нагрівачами. Спечені вироби піддають термічній або термомагнітній обробці.

Термічну обробку спечених магнітів проводять за звичайними режимами для спечених магнітів. Після спікання сплави альні піддають гартуванню, альніко – загартуванню та відпуску, магніко – загартуванню з накладенням магнітного поля та відпуску.

**Термомагнітна обробка** (термічна обробка в магнітному полі) є способом покращення магнітних властивостей феромагнетика шляхом створення стійкої магнітної структури. Дана обробка дещо ускладнює технологію. Для деяких сплавів, наприклад Fe-Si, вона може бути поєднана зі спіканням. У цьому випадку досить обладнати піч додатковим пристроєм, що створює магнітне поле.

Термічна обробка в магнітному полі дозволяє отримувати вироби з більш високими магнітними характеристиками, але з наявною анізотропією властивостей у напрямку поля.

Якщо форма виробів не дуже складна і не потрібна висока механічна міцність, тоді отримання здійснюють за першим варіантом технологічної схеми.

За другого варіанту технологічної схеми, коли форма виробу проста, але потрібна підвищена механічна міцність, попереднє спікання проводять за температури 900 °C протягом 1-2 год. Якщо вироби дуже складної конфігурації, тоді потім вироби піддають механічній обробці (рис. 6.35).



Рис. 6.35. Технологічна схема виготовлення магнітів із сплавів типу альніко

За третього варіанту використовують ливарні відходи, стружку механічної обробки, яку розпилюють в розплавленому стані в порошок. Внаслідок технологічних складнощів порошок не може бути спресований звичайним пресуванням, тому застосовують гаряче пресування за 1100-1200 °С в залізних або сталевих прес формах в середовищі захисного газу. Однак через уникнення окислення в реальних умовах виробництва магнітні характеристики сплавів, отриманих даним методом, на 20-30 % нижчі за характеристики литих магнітів. У зв'язку з цим даний спосіб не знайшов промислового застосування.

Сплави типу альніко, магніко (як литі, так і спечені) маркуються як сплави ЮНД (альні), ЮНДК (альніко, магніко).

Спечені магніти типу альні, альніко, магніко застосовують в гальванометрах, магнітометрах, спідометрах, реле, репродукторах, електронно-променевих трубках, телефонних апаратах, електричних машинах, побутових електроприладах.

Наявність пористості в спечених постійних магнітах впливає на магнітні властивості, в результаті чого вони не рідко поступаються литим сплавам аналогічного складу. Для підвищення магнітних характеристик спечених магнітів намагаються підвищити їх щільність шляхом дворазового пресування і спікання, а з іншого боку – шляхом легування Fe-Ni-Al сплавів титаном, цирконієм і іншими елементами.

Магніти типу **куніфе**, **куніков** пластичні, мають невисоку твердість, добре обробляються тиском і різанням. Виготовлення таких магнітів можливо методом пресування або прокатування порошкової шихти. Тиск пресування складає 800-1000 МПа, температура спікання 850-950 °С. Потім магніти допресовують, гартують з 800-850 °С і відпускають за 580-600 °С протягом 12-16 год.

Ag-Mn-Al магнітний сплав (4,5 % Al, 8,8 % Mn, решта Ag) має найбільшу коерцитивну силу (400 кА/м), але має низьку залишкову індукцію. Цей сплав завдяки високій коерцитивній силі застосовують в реле і малогабаритних вимірювальних приладах. Пресують їх за 800-1000 МПа, спікають за 800-860 °С протягом 2-6 год.

Co-Pt сплав (23,2 % Co) має максимальну магнітну енергію, але висока вартість платини обмежує його застосування. З сплаву виготовляють магніти невеликих розмірів, коли необхідно отримати найбільше відношення магнітного моменту до маси магнітів.

Технологію виготовлення Co-Pt магнітів вдосконалено. Суміш порошків кобальту і платини змішують у вібрмоліні, суміш пресують за тиску 700-800 МПа, потім виробі спікають у вакуумі 0,133-0,0133 Па за 1250 °С протягом 2 год. Допресовують за тиску 700-800 МПа з повторним спіканням за 1320 °С протягом 2 год, повторне допресування за 1000-1100 МПа і спікання за 1350 °С протягом 1 год, що дозволяє отримати магніти з високою щільністю 15 г/см<sup>3</sup>.

Завдяки використанню методу ізотермічного загартування магнітів (температура нагрівання під час загартування 1000 °С протягом 2 год, гартування в соляній ванні з температурою 600 °С, подальше охолодження на повітрі), застосування вібраційного змішування вихідних порошків, дво- або триразового пресування і спікання отримано магніти з високими магнітними характеристиками.

У 1996 р. повідомлено про нову групу магнітотвердих матеріалів, спресованих з частинок сплаву, що за хімічним складом відповідають інтерметалевим з'єднанням типу MeCo<sub>3</sub>, де Me – рідкоземельний елемент. З сполук MeCo<sub>3</sub> найбільш прийнятними є магніти на основі таких рідкоземельних елементів, як La, Ce, Pr, Sm. Можна використовувати суміші рідкоземельних елементів, зокрема церієвий мішметал, який в даний час є найдешевшим продуктом з рідкоземельних елементів. Сплави SmCo<sub>5</sub> мають гексагональну кристалічну симетрію. Композити MeCo<sub>5</sub> отримують із суміші компонентів, які потім піддають гомогенізованому відпалу. Завдяки цього можна отримувати однорідні сплави безпосередньо з розплаву без тривалого гомогенізуючого відпалу. Розплави MeCo<sub>3</sub> руйнують більшість матеріалів тиглів, тому краще використовувати безтигельне плавлення або використовувати Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рідкоземельні елементи реагують з багатьма газами, тому плавлення повинне проводитися у високому вакуумі або інертному газі. Сплави з хорошими магнітними властивостями можуть бути отримані у керамічних тиглях в струмені аргону.

Для отримання магнітів сплав потрібно розмолоти до розміру частинок 4-10 мкм, орієнтувати їх кристалографічно, щільніше упакувати, щоб отримати високі значення  $B_r$  і  $(BH)_{max}$ . Технологія отримання даних магнітів полягає в розмелюванні крихкого сплаву, орієнтації частинок в магнітному полі, пресуванні до найбільшої щільності, спіканні або гарячому пресуванні.

Під час розмелюванні сплавів MeCo<sub>5</sub> може відбутися надмірне подрібнення, яке супроводжується високою концентрацією поверхневих кристалічних дефектів ґратки, порушенням місцевої кристалічної симетрії, погіршенням анізотропії. Це призводить до зародження в сплаві мікрообластей попереднього намагнічення. Внаслідок цього насичення намагніченості сплаву зменшується і зменшується магнітна енергія. Тому існує оптимальне значення розміру частинок, що забезпечує найкращі магнітні властивості.

Для зменшення наклепу бажано використовувати змішаний характер (дробильний і стираючий) розмелювання із застосуванням дрібних куль. Для запобігання окислення розмелювання бажано проводити у вакуумі або інертному середовищі.

Найбільш прийнятною є наступна схема приготування композитів з MeCo<sub>5</sub>. Розмелений в ацетоні порошок формують у виріб потрібної форми пресуванням у магнітному полі напруженістю 2000 кА/м за тиску 500 МПа (тиск перпендикулярний полю). Щільність даних заготовок становить 60-70 %, а магнітна енергія  $(32-64) \cdot 10^3$  Тл·А/м. Така заготовка допресовується гідростатичним пресуванням за тиску 2000 МПа. Дані прес-магніти мають магнітну енергію  $160 \cdot 10^3$  Тл·А/м.



Можна отримати хороші магніти звичайним пресуванням порошків у магнітному полі з досягненням 70-80 % щільності за наступного спікання за температури 1000-1100 °С. Введення до порошку сплаву  $MeCo_5$  значної кількості гідриду цього ж металу (самарію) призводить до підвищення якості магнітів, як наслідок зв'язування кисню, який виділяється під час дисоціації гідриду водню і видалення його у вигляді водяної пари в процесі нагрівання під час спікання.

Завдяки високим магнітним властивостям дані матеріали можуть бути ефективно використані у двигунах постійного струму, генераторах, мікрохвильових пристроях, приладах для авіації і космічної техніки.

**Характеристика феритів.** Поряд зі спеченими магнітними матеріалами на основі металів останнім часом знаходять все більше поширення магнітні матеріали з класу магнітних напівпровідників – **ферити**.

До феритних матеріалів відносяться складні оксидні сполуки, обов'язковою складовою яких є оксид заліза  $Fe_2O_3$ . З оксидів металів можуть використовуватися оксиди магнію, нікелю, марганцю, міді, цинку, кадмію тощо.

Область застосування феритів в даний час все більше розширюється у зв'язку з інтенсивним розвитком техніки високих частот. Якщо раніше ферити використовували в радіотехніці і телебаченні, то в даний час вони знайшли застосування у техніці зв'язку, запам'ятовуючих і обчислювальних машинах. Заміна електронних ламп в електронно-обчислювальних машинах на деталі, виготовленні з феритів, що мають прямокутну петлю гістерезису, що забезпечує зменшення габаритів машин в десятки і сотні разів.

По-перше, безперервно покращуються магнітні властивості феритів, які наближають їх до металевих матеріалів, що роблять ферити конкурентоспроможними в традиційних областях застосування, наприклад, в радіотехніці. По-друге, синтезують ферити з новими властивостями, що дозволяють застосовувати їх в різних магнітних підсилювачах, модуляторах, перемикачах, вібраторах тощо. Можливості синтезу феритів з новими властивостями практично необмежені через необмежену здатність феритів до ізоморфного заміщення іонів у структурі.

Для феритів характерні такі ознаки:

- всі ферити є оксидними сполуками з наявністю іонно-ковалентного зв'язку;
- всі феритні матеріали мають високий питомий електричний опір і відносяться до класу напівпровідників;
- всім феритам властиве явище непрямой обмінної взаємодії;
- магнітні та електричні властивості феритів обумовлені хімічним складом, кристалічною структурою і мікроструктурою.

За магнітними властивостями ферити поділяються на магнітом'які, магнітотверді та ферити з прямокутною петлею гістерезису.

Ферити з хімічною формулою  $MeO \cdot Fe_2O_3$  кристалізуються в шпінельну структуру, що являє собою кубічну щільно упаковану гратку атомів кисню. Ферити – іонні сполуки, в яких аніоном є кисень. Під час опису кристалічних ґраток іонних з'єднань можна виходити з принципу дуже ретельної упаковки аніонів, так як їх розміри, як правило, значно більше розмірів катіонів. Аніони утворюють щільну упаковку по одному з можливих варіантів, а катіони розташовуються в пустотах, що утворюються в процесі укладання аніонів.

**Технологія отримання феритів.** Технологічні операції отримання всіх феритів: приготування шихти, проміжне випалювання, розмелювання випаленого порошку, формування заготовок та їх спікання.

**Приготування шихти** в кінцевому рахунку зводиться до приготування суміші оксидів або хімічних сполук, які здатні виділяти оксиди металів.

У виробництві феритів основними вихідними речовинами є оксиди, солі, гідроксиди відповідних металів.

Найбільш складним і багатоступеневим є процес спільного осадження солей або гідроксидів з подальшим розкладанням їх до оксидів. Більш простим є процес термічного розкладання солей відповідних металів до оксидів. Найпростішим способом є приготування шихти шляхом змішування і розмелювання готових порошкоподібних оксидів.

У деяких випадках застосовуються комбіновані методи приготування суміші оксидів, прикладом чого може служити співвідношення шихти з оксидами і солями.

До переваг методу приготування шихти з суміші порошкоподібних оксидів належать: можливість дотримання точно заданого складу, відсутність відходів, відсутність шкідливих виділень, що забруднюють атмосферу, простота технологічної схеми виробництва.

До недоліків методу необхідно віднести особливу ретельність подрібнення і змішування оксидів з метою отримання суміші високої однорідності. Основними перевагами методів розкладання солей і спільного осадження гідроксидів є: можливість отримати гомогенні суміші, які не потребують ретельного розмелювання і перемішування; забезпечення певних фізико-хімічних і структурних характеристик шихти.

Загальними недоліками цих двох методів є: необхідність переробляти велику кількість сировини, з якої корисно використовують лише 1/3; виділення відходів, які забруднюють під час термічного розкладання атмосферу та воду.

У більшості випадків синтез феритів здійснюють дотримуючись таких способів:

- синтез феритів з механічної суміші оксидів або карбонатів;
- синтез феритів термічним розкладанням твердої суміші солей;
- синтез феритів з гідроксидами.

Загальна схема отримання феритів представлена на рис. 6.36.

**Приготування шихти з порошкоподібних оксидів.** Оксиди зазвичай являють собою порошки з різними фізико-хімічними властивостями, різної зернистості, різним вмістом вологи і домішок. Тому для отримання однорідної суміші початкові оксиди необхідно укрупнювати по партіях, висушувати, просіювати для видалення агломератів та інших крупних частинок. Сушіння вихідних оксидів і солей бажано проводити за підвищених температур (300-500 °С), не допускаючи їх розкладання або плавлення.

Оксиди перемішують і подрібнюють найчастіше в кульових або вібраційних млинах. Тривалість перемішування залежить від вимог, що висувають до фериту, від середовища, в якому проводиться перемішування і розмелювання.

Однорідність суміші буде тим вище, чим ретельніше проводиться процес змішування і чим вища дисперсність окремих компонентів шихти.

Мокре розмелювання забезпечує більш високе подрібнення, ніж сухе. Середовищем під час мокрого розмелювання можуть бути полярні та неполярні рідини. З полярних рідин застосовують воду, спирти, з неполярних – чотирихлористий вуглець, гас, бензин.

Встановлено, що в кульових млинах мокре розмелювання достатньо проводити протягом 10-20 год, у вібрмлині – протягом 1-2 год.

Шихту у вигляді брикетів, гранул або порошку випалюють за температури 800-1300 °С протягом 1-8 год і повторно розмелюють. Іноді проводять кілька таких випалювань і розмелювань, щоб підвищити гомогенність і магнітну проникливість матеріалів.

Відпал порошкової шихти сприяє обміну шихти з навколишнім середовищем, що зберігає необхідну кількість кисню у матеріалі. Однак при цьому погано відбувається процес феритизації в результаті малої контактної поверхні. Тому частіше шихту пресують у брикети діаметром до 30 мм і висотою до 15 мм за тиску 50-100 МПа або гранулюють у невеликі гранули.

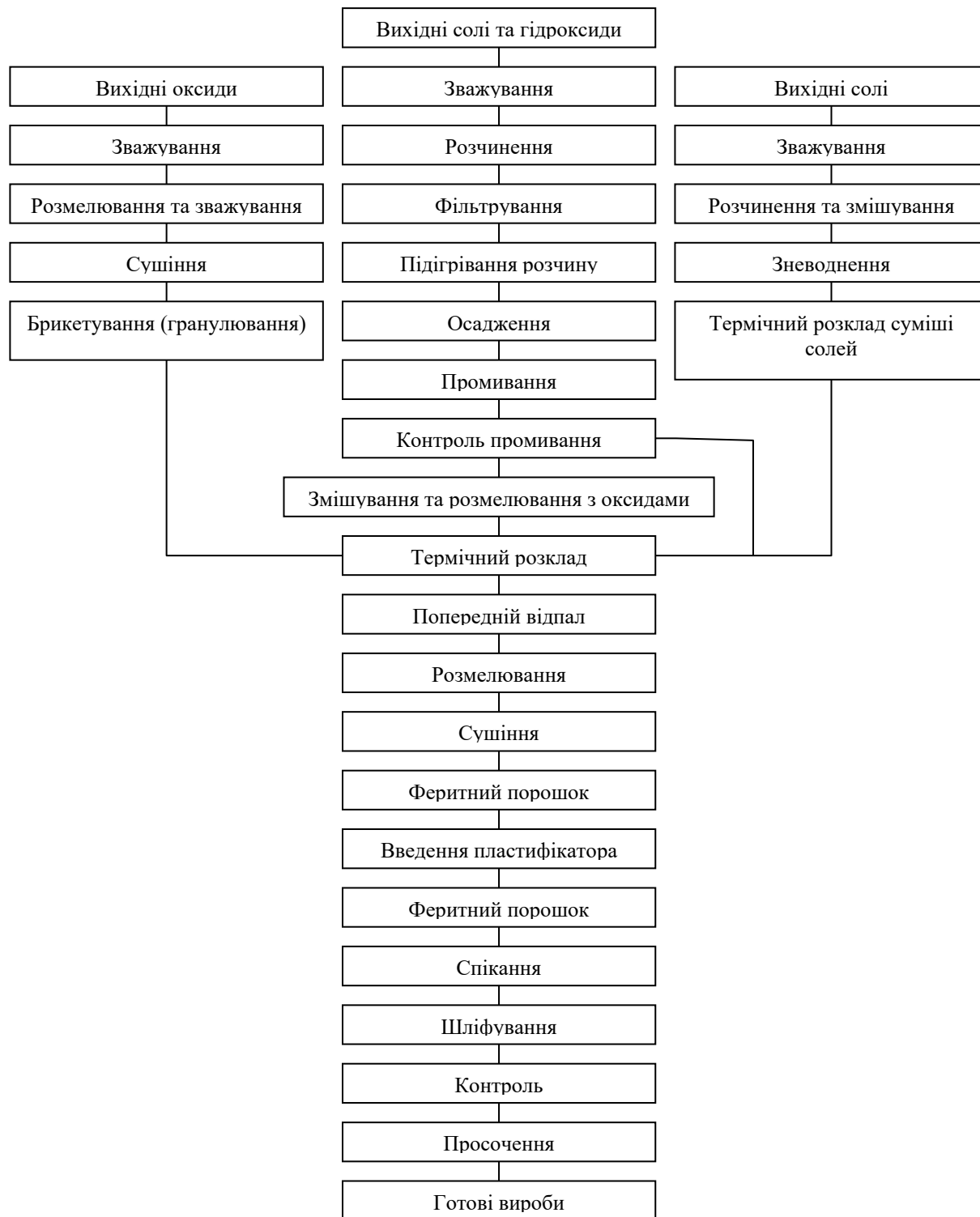


Рис. 6.36. Технологічна схема отримання феритів

**Приготування шихти термічним розкладанням солей.** Цей спосіб передбачає застосування в якості вихідних матеріалів сірчано-кислої або вуглекислої солі. Кожну сіль подрібнюють до розміру частинок 1-2 мм і перемішують, просушують, не допускаючи розкладання, завантажують у залізний бак. На кожні 5 кг солі додають 1 л води і поступово нагрівають до кипіння. Після випаровування вологи температуру підвищують до 300 °С для видалення кристалізаційної води. Тривалість процесу зневоднення зазвичай складає близько 24 год. Отриманий матеріал прожарюють за температури, що перевищує температуру початку розкладу найбільш стійких солей (~ 950 °С) до припинення виділення

газів (3-5 год). Потім суміш розмелюють у кульовому млині протягом 3-4 год. Порошок брикетують за тиску 30-50 МПа. Випалюють брикети за 900-1100 °С протягом 4-6 год, потім подрібнюють і розмелюють у кульових (5-6 год) або вібраційних (0,5-1 год) млинах.

**Приготування шихти методом осадження солей і гідроксидів.** При цьому способі використовують наступні варіанти:

- спільне осадження всіх компонентів суміші;
- індивідуальне осадження кожної зі складових після змішування;
- осадження однієї або декількох складових з подальшим змішуванням з оксидами.

Найбільш однорідну шихту отримують в результаті спільного осадження всіх компонентів.

Гідроксиди або їх суміші осаджують з водного розчину солей за допомогою водного розчину аміаку або лугів. Осадження солей з водних розчинів проводять вуглекислим амонієм.

Солі та осадник розчиняють окремо в дистильованій воді і фільтрують для видалення механічних домішок. Потім поступово зливають розчини з перемішуванням. Іноді для прискорення процесу його підігривають. Отриманий осад фільтрують після відстою рідини. Осад кілька разів промивають водою або слабким розчином осадника для видалення домішок. Під час спільного осадженні всіх компонентів осад висушують і нагрівають до температури розкладання найбільш термостійкої складової частини суміші.

Якщо осідає тільки частина компонентів, а інші вводяться в вигляді оксидів, то під час розмелювання у воді мокрий осад змішують з оксидами і піддають розмелюванню у кульовому млині протягом 15-20 год або в вібраційному млині протягом 1-2 год.

**Формування заготовок** найчастіше здійснюють пресуванням шихти. Для покращення здатності до пресування оксидної шихти в неї вводять пластифікатори, полівініловий спирт, парафін, віск, декстрин, ефіри, целюлозу.

Найбільш поширеним методом формування феритових сердечників є метод пресування в пресс формах на гідравлічних або автоматичних пресах з ваговим або об'ємним дозатором шихти. Тиск пресування (50-600 МПа) вибирається залежно від властивостей шихти і розмірів сердечника. При цьому враховують, що з ростом тиску пористість зменшується, але одночасно погіршуються умови обміну киснем між феритом і зовнішнім середовищем.

У ряді випадків феритові сердечники складної форми формують методом лиття під тиском або виточують з заготовок на токарних верстатах.

**Спікання заготовок.** Термообробка феритів є найбільш складною і відповідальною операцією, коли необхідно провести вибір середовища, температури, витримки, швидкостей нагріву і охолодження. Ферити спікають у середовищах від окислювальних до нейтральних. Спікають ферити за температур 1000-1400 °С. Ізотермічна витримка складає від декількох хвилин до декількох годин.

Нагрівання брикетів проводять поступово: до 100-250 °С відбувається випаровування в'язучих речовини, від 300 °С до 600 °С – реакція між частинками вихідних оксидів. Для Ni-Zn феритів, наприклад, повна феритизація завершується за температурі 960 °С. Її результатом є утворення твердих розчинів оксидів з заданою кристалічною структурою і розташуванням іонів металів.

Високопроникні ферити спікають за більш високих температур, ніж низькопроникні. Щоб уникнути утворення тріщин в спеченому виробі швидкість підйому температури до ізотермічної витримки не повинна перевищувати 400 °С/год.

У більшості випадків ферити спікають на повітрі, проте для деяких складів потрібне спеціальне середовище. Залежно від швидкості охолодження змінюється величина внутрішніх напружень, розподіл іонів і розміри кристалів, що значно відбивається на електро-магнітних параметрах.

Швидкість охолодження визначається вимогами, що висувають до феритів, і їх хімічним складом. Наприклад, високопроникні ферити з низьким коефіцієнтом втрат вимагають повільного охолодження (50-100 °С/год), для марганцевих і мідних феритів застосовують загартування на повітрі.

**Механізм утворення феритів.** Ферити широко отримують з полікристалічних порошків з хімічно співосаджених сумішей гідроксидів, оксалатів, сульфатів та інших солей. Можна виділити три різні способи синтезу феритів співосадженням сумішей:

- 1) спільне осадження гідроксидів відповідних металів з подальшим термічним розкладанням і феритизацією за 800-1000 °С;
- 2) отримання водних сумішей відповідних металів з дегідратацією, термічним розкладанням і феритизацією за 800-1000 °С;
- 3) отримання твердих розчинів ізоморфних солей з подальшим термічним розкладанням і феритизацією за 800-1000 °С.

Особливість методу отримання феритів з сумішей, одержаних хімічним співосадженням, полягає в надзвичайно ретельному перемішуванні вихідних компонентів. Таким чином, створюють сприятливі умови для протікання реакції утворення фериту, оскільки при цьому практично повністю усувається найбільш повільна стадія – дифузія реагуючих компонентів через шар продуктів реакції.

Характерним для зазначених методів синтезу є те, що ферити утворюються за більш низьких температур, ніж у випадку отримання їх з механічних сумішей оксидів. При цьому утворюються ферити недосконалої структури з великою кількістю дефектів, для усунення яких необхідно проводити прожарювання утворених феритів за 800-1000 °С, тобто за температури їх синтезу з механічних сумішей оксидів. Однак ферити, синтезовані з співосаджених сумішей, виходять більш однорідними за складом і структурою.

**Властивості феритів.** Магнітні та електричні властивості феритів визначається наступними факторами: хімічним складом, наявністю домішок, умовами приготування шихти, феритизацією, спіканням, швидкістю нагрівання і охолодження, щільністю отриманих виробів, наявністю спотворень кристалічної структури.

За механічними властивостями ферити мають високу твердість і крихкість. Питомий електричний опір коливається від  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{10}$  Ом·см. Тому втрати на вихрові струми в них відсутні в полях до 1 МГц. Ферити є напівпровідниками і мають електрону провідність.

Магнітні властивості феритів залежать від складу і технології їх виготовлення. Для отримання, наприклад Ni-Zn фериту, з малими втратами в діапазоні частот до 100 МГц і меншою проникністю зменшують вміст Zn у фериті.

Подібно феромагнетикам, Ni-Zn ферити характеризуються значною залежністю проникності від напруженості поля. Суттєвим недоліком феритів (зокрема, Ni-Zn) порівняно з магнітодіелектриками є підвищена температурна нестабільна проникність.

Найбільш високим значенням проникності характеризуються Mn-Zn ферити, магнітні властивості їх також залежать від складу і технології їх отримання. Значний вплив має правильний вибір шихти і середовища, в якому виконується відпал виробів. Найбільша стабільність складу фериту спостерігається під час спікання його в атмосфері очищеного азоту з невеликим вмістом кисню за 1150-1350 °С. Охолодження фериту для отримання більших значень проникності має здійснюватися в умовах, які виключають окислення марганцю. Підвищене значення проникності і мінімальні втрати досягаються за повільного охолодження з інертними газами або у вакуумі (13,3-1,33 Па).

Інтервал робочих температур Mn-Zn феритів вище порівняно з Ni-Zn, але залежність проникності від температури у перших має більш складний характер. Тимчасова стабільність Mn-Zn феритів приблизно така ж, як у Ni-Zn.

Серед магнітотвердих феритів необхідно виділити барієві ферити, представлені формулою  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Оксид заліза перемішують з оксидом барію або сіллю  $\text{BaCO}_3$ . Вихідну шихту підігрівають до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в окислювальній атмосфері. Після охолодження продукт подрібнюють у кульовому млині до частинок менше  $10\text{ }\mu\text{m}$ , сушать і пресують за тиску  $30\text{--}62\text{ МПа}$  із застосуванням в'язучого матеріалу. Спикання проводять в окислювальній атмосфері за  $1300\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$ . Після тривалого подрібнення у спирті в кульовому млині до розміру часток менше  $10\text{ }\mu\text{m}$  порошок змішують з  $0,4\%$  воску і пресують у магнітному полі. Остаточне спикання виконують за  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  –  $5\text{ хв}$ . Брикет охолоджують у печі до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $5\text{ }^\circ\text{C/хв}$ . При цьому отримують ферити із щільністю  $5,05\text{ г/см}^3$ .

Подвійну термічну обробку застосовують для того, щоб полегшити взаємну дифузію компонентів і сприяти отриманню гексафериту барію.

Барієві ферити замінюють в радіоапаратурі, машинобудуванні і різних галузях електротехніки дорогі металеві сплави типу альні і альніко. Вони цінні не тільки своїми магнітними властивостями, але і високою стабільністю у часі. З них виготовляють незамінні теристори, призначені для використання у широкому інтервалі температур до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Магнітодіелектрики.** Велику групу металопластичних магнітних матеріалів займають матеріали, що складаються з високодисперсних феромагнітних частинок, ізольованих одна від одної за допомогою електроізоляційної речовини. Структура магнітодіелектрика: між частинами карбонільного заліза знаходиться в'язуча речовина (рис. 6.37).

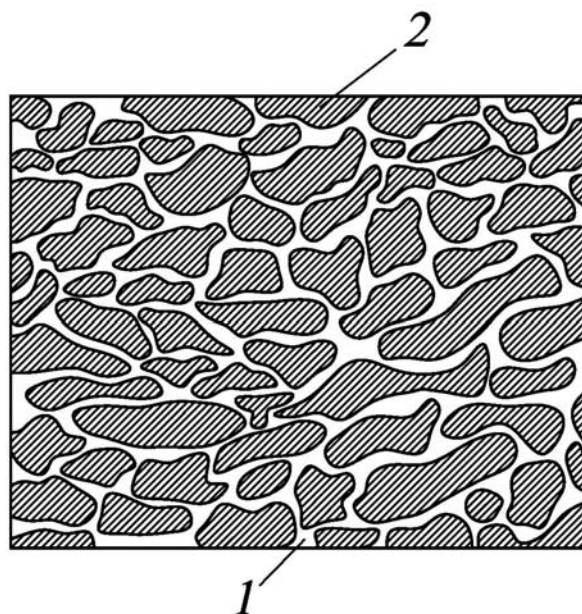


Рис. 6.37. Схема структури магнітодіелектрика: 1 – феромагнітні частинки; 2 – ізоляційний компонент

Магнітодіелектрики характеризуються постійністю магнітної проникності (при зміні напруженості і частоти поля), великим коефіцієнтом електроопору, низькими втратами на вихрові струми і гістерезис.

Проникність магнітодіелектриків залежить від проникності феромагнітної основи і її концентрації, яка визначається відношенням об'єму феромагнітної основи до всього об'єму магнітодіелектрика.

Електромагнітні параметри магнітодіелектричних сердечників значно залежать також від властивостей діелектрика, його концентрації та методу ізоляції феромагнітних частинок. Введення діелектрика передбачає розділення феромагнітних частинок, з одного боку, для зниження вихрових мікрострумів, і з іншого, для зв'язування ізольованих частинок з метою

отримання компактних і механічних міцних магнітодіелектричних сердечників. Для отримання високих магнітних властивостей необхідно поєднувати повну ізоляцію магнітних частинок з можливо малим вмістом ізолюючої речовини між ними.

Магнітною порошковою основою для магнітодіелектрика може бути електролітичне або карбонільне залізо, а також порошки феритів і деяких інших феромагнетиків. Для діелектриків вибирають такі матеріали, які добре покривають частинки феромагнетиків і утворюють суцільну ізолюючу плівку. Така плівка повинна мати високу міцність, твердість, еластичність і захищати вироби від руйнування та деформації. Найбільш часто використовують штучні полімерні матеріали: полістирол, бакелітова (фенолформальдегідна) смола, рідке скло, епоксидна смола. Для виготовлення сердечників на основі високодисперсних порошоків карбонільного заліза з метою досягнення максимальної величини електромагнітних параметрів необхідно здійснювати подвійну ізоляцію феромагнітних частинок. В якості первинної ізоляції використовують рідке скло, яке має високу адгезію до частинок порошку, або порошок оброблений ортофосфорною кислотою, в результаті чого на частинках утворюється ізолююча плівка фосфату заліза. Феромагнітні частинки, покриті тонкою ізоляційною плівкою, в подальшому піддають вторинній ізоляції за допомогою бакелітової смоли.

Від концентрації діелектрика і ефективності захисту поверхні феромагнітних частинок залежить тимчасова стабільність сердечників. Магнітодіелектрики з фосфатового карбонільного заліза за концентрації діелектрика не менше 20 % змінюють проникність за рік не більше ніж на 0,2 %. Зі збільшенням концентрації діелектрика тимчасова стабільність підвищується, але при цьому знижується величина початкової проникності за одночасного зниження втрат. Тому вибір оптимальної концентрації діелектрика має визначатися конкретними умовами роботи сердечника.

Технологія виготовлення магнітодіелектриків передбачає ізоляцію феромагнітних частинок, отримання прес-порошку, його пресування у сердечники необхідної форми і їх термічну обробку. До діелектрика висувають такі вимоги: суцільність ізолюючої плівки, міцність її утримання на частинках порошку, відсутність хімічної взаємодії з феромагнетиком, достатня твердість, щоб уникнути протискування плівки частинками металевого порошку і еластичність, яка перешкоджає руйнуванню плівки під час деформації частинок феромагнетика, термостійкість у випадку роботи виробів за підвищених температур.

Під час змішування необхідно забезпечити надійну магнітну і електричну ізоляцію феромагнітних частинок. Тому змішування феромагнетика з рідким діелектриком проводять у спеціальних підігрівачих реакторах. Порошок засипають у лак, який представляє собою розчин ізоляційного матеріалу (смоли) у рідкому розчиннику. Суміш безперервно перемішують до повного випаровування розчинника і осадження ізоляційної плівки на частинки феромагнітного сплаву. Змішування порошку феромагнетика з твердим в'язучим порошком діелектрика здійснюється у звичайних змішувачах.

Пресування магнітодіелектриків проводять за тиску 400-2000 МПа. У процесі пресування магнітні частинки наближують одна з одною настільки, що наявність зазорів, заповнених немагнітною ізоляцією, незначно знижує магнітну проникність феромагнетика. Підвищення тиску пресування супроводжується збільшенням магнітної проникності, яка досягає 60-80 % магнітної проникності феромагнетика.

У деяких випадках, коли від магнітодіелектрика не потрібна висока магнітна проникність, а необхідно мати низькі витрати на вихрові струми, спресовані вироби термічній обробці не піддають. У всіх інших випадках вироби піддають низькотемпературній та високотемпературній термічній обробці.

Низькотемпературна обробка проводиться за 120-200 °С. Призначення її – тверднення діелектричної складової з метою підвищення міцності виробу. У більшості випадків операції пресування і полімеризації поєднують в одну шляхом пресування в пресс формах, які підігріті до температур полімеризації діелектрика.

Високотемпературна обробка проводиться за 500-600 °С, тобто трохи вище температури рекристалізації феромагнітного матеріалу. Мета даної обробки – зняття наклепу, отриманого під час пресування порошку, підвищення магнітної проникності. Після високотемпературної обробки у магнітодіелектриків на Fe основі магнітна проникність підвищується, а у пермалю і альсифера – знижується. Високотемпературна обробка проводиться у середовищі водню або в вакуумі. Під час такої обробки в результаті взаємодії за високої температури нерідко відбувається руйнування захисних ізолюючих плівок, що призводить до погіршення властивостей виробів. У зв'язку з цим необхідно підбирати такий в'язучий матеріал, наприклад, керамічну ізоляцію, який не руйнується за високої температури.

**Магнітодіелектрики для різних галузей техніки.** Сердечники з альсиферу (81-87 % Fe, 8-11 % Si, 5-8 % Al) виготовляють шляхом сплавлення металів з подальшим подрібненням отриманого сплаву в порошок з розміром частинок 1-5 мкм для високих частот і 40-50 мкм для низьких. Після подрібнення порошок витримують у вакуумі за 100 °С для підвищення магнітних властивостей.

Альсиферний порошок у зв'язку з низькою об'ємною концентрацією феромагнетика (50 %) ізолюється одним шаром полістиролового лаку. Компоненти перемішують у спеціальному змішувачі до повного випаровування розчинника. Напіврозчинена суміш підсушується на повітрі і пресується з підігрівом порошку до 130 °С протягом 5-10 хв під тиском 1000-1500 МПа або способом лиття під тиском 100 МПа. Термічна обробка за 130 °С (полімеризація смоли) може проводитися після холодного пресування.

**Магнітодіелектрики із залізного порошку.** Порошок карбонільного заліза, відрізняється більш високою дисперсністю, яка необхідна для сердечників подвійної ізоляції. В даний час в якості первинної ізоляції використовують рідке скло (0,2 %), а в'язучою речовиною є бакелітова смола (4 %). Шари діелектрика наносять на феромагнітні частинки по черзі. Для первинної ізоляції порошок в необхідній кількості засипають у змішувач і під час безперервного перемішування заливають розчин рідкого скла у дистильованій воді, що становить 10-12 % до маси порошку. Суміш перемішують протягом 30 хв за кімнатної температури, а потім, не припиняючи перемішування, нагрівають до 100 °С до повного її висихання, після чого суміш охолоджують. Для нанесення другого шару ізоляції у змішувач під час безперервного перемішування заливають бакелітовий лак і додають 15-20 % етилового спирту. Після висихання порошок просівають і пресують у сердечники потрібної форми за тиску 600-1600 МПа. Термічну обробку сердечників проводять з витримкою їх на повітрі за кімнатної температури протягом 4 год, нагріванням протягом 1 год до 130 °С, витримкою за даної температури протягом 4 год і повільному охолодженні.

В результаті використання в якості ізоляції термопластичних полімерів типу полістиролу пресування здійснюють литтям під тиском або гарячим пресуванням за температури 130-150 °С і тиску 100-200 МПа.

Фосфатування порошку карбонільного заліза забезпечує отримання сердечників з більш високими електролітними параметрами і більшою стабільністю, ніж з використанням рідкого скла. Для отримання на феромагнітних частинах фосфатної плівки у змішувач з порошком заливається розчин ортофосфорної кислоти в ацетоні. При цьому кількість кислоти складає 0,2 % від маси порошку, а ацетону – 20 %. Отриманий пресс порошок піддають обробці згідно розглянутих операцій.



Магнітодіелектрики отримують з електролітичного залізного порошку. Частинки порошку піддають обробці у кульових млинах кулями діаметром 15-20 мм. До порошку додають гранульований цинк, що оточує частинки і утворює первину ізоляційну оксидну плівку. Потім частинки покривають шаром лугу, який наноситься з спиртового розчину, і пресують під тиском 900-1000 МПа. Спресовані сердечники піддаються 72-годинному старіння за 100 °С для стабілізації магнітної проникливості.

**Магнітодіелектрики з пермалою.** Сердечники з пермалою мають високу стабільність і малі витрати. Пермалой зазвичай готують плавленням в електропечах з подальшим подрібненням в порошок. Після розмелювання порошок пермалою випалюють за 900 °С. При цьому він спікається у губку, яка знову розмелюють. Отриманий порошок змішують з теплостійкою ізоляцією і пресують.

Магнітодіелектрики на основі карбонільного заліза застосовують для виготовлення котушок індуктивності апаратури провідного зв'язку, до яких висувають підвищені вимоги по гістерезисних витратах, а також для виготовлення сердечників котушок індуктивності радіотехнічної апаратури. Такі магнітодіелектрики відрізняються хорошими властивостями завдяки низькому вмісту ізолюючої речовини і сферичній формі частинок порошку карбонільного заліза, що дозволяє зменшити товщину ізоляційної плівки. Магнітодіелектрики на основі пермалою характеризуються високою магнітною проникністю, високою стабільністю і малими втратами. Введення в пермалой близько 2 % Мо і деяких інших добавок підвищує його магнітні властивості. Молібденовий пермалой має дуже високу магнітну проникність, високий електроопір і малі втрати на гістерезис.

Властивості магнітодіелектриків наведені в табл. 6.17.

Таблиця 6.17. Властивості магнітоелектриків

Матеріал	Розмір зерен, мкм	Магнітна проникність $\mu \cdot 10^6$ , Гн/м	Питомий опір, Ом·мм <sup>2</sup> /м
Карбонільне залізо	0,5-20	18-72	0,1
Пермалой	5-100	90-102	0,05-0,25
Молібденовий пермалой	4-80	144-156	0,4-0,5
Альсифер	15-20	12-72	0,8

Сердечники з пермалою застосовують у котушках індуктивності у низькочастотній телефонній апаратурі та фільтрах. Сердечники з молібденового пермалою застосовують у котушках кварцових фільтрів.

## Частина 5. МАТЕРІАЛИ З ВІДНОВЛЮВАНИХ ДЖЕРЕЛ

### 5.1. Відновлювані і невідновлювальні сировини

#### 5.1.1. Класифікація і характеристики

Всі існуючі матеріали, в тому числі ті, які використовуються людьми (наприклад, для харчової, будівельної промисловості тощо), проходять певний життєвий цикл. Для інженерних матеріалів, як правило, життєвий цикл виглядає так (коротко): сировину збирають і переробляють в корисну форму (напівфабрикати і готова продукція), потім вони продаються замовнику і використовуються протягом певного періоду часу і в підсумку викидаються як відходи. Тим не менш, це не кінець циклу, тому що за весь цей час матеріал схильний до впливу зовнішніх факторів, які викликають структурні зміни, корозію та інші форми деградації. Цей процес може тривати значний період часу, але врешті-решт в цьому циклі ми повертаємося до початку циклу (отримуємо сировину, яку можна використовувати знову). З огляду на весь цей процес та точки зору сталого розвитку, ми повинні завжди враховувати:

- тривалість всього життєвого циклу (назвемо це: "від колиски до колиски") в кожному конкретному випадку продуктів;
- вплив – як саме всі фактори протягом життєвого циклу (збір необроблених матеріалів, обробка, використання, повторне використання відходів або утилізація) впливають на навколишнє середовище.

Проміжок часу матеріального життєвого циклу є вирішальним фактором для розуміння відновлюваних і невідновлювальних матеріалів. Ми зазвичай пов'язуємо ці терміни з джерелами енергії, але застосуємо ці ж матеріали для машинобудування та інших галузей..

Існують різні види природних ресурсів, які можуть бути використані безпосередньо для виготовлення конструкційних виробів. Це в основному:

➤ Руди, мінерали – ці два терміни взаємопов'язані. Для визначення руди необхідно почати з визначення мінералів. Різні природні неорганічні (зазвичай) мінерали – це тверді речовини з кристалічною структурою і визначеною хімічною формулою. Вони, як правило, поділяються на вісім основних груп:

- силікати, які складають більше 90% земної кори (наприклад, кварц, тальк, слюда);
- окиси (наприклад: корунд, гематит);
- нітрати, карбонати і борати (наприклад: кальцит, доломіт);
- фосфати, арсенати, ванадати (наприклад: апатит);
- сульфідні (наприклад: пірит, сфалерит, галеніт, халькозин);
- сульфати (наприклад: гіпсові);
- галогеніди - мінерали, що містять один з елементів галогену;
- основні елементи (наприклад: алмаз).

Всі руди є мінерали, але не всі мінерали відповідають тим вимогам, щоб називатися рудами. Рудами є ті мінерали, які зустрічаються в гірських породах, містять значну кількість необхідного елемента і готові для використання. Легкість видобутку є також ключовим фактором. Наприклад, під час добування заліза у виробництві, як основну сировину, часто використовують руди гематиту (оксиду тривалентного заліза  $Fe_2O_3$ ) і магнетиту ( $Fe_3O_4$ ). Окислення магнетиту в багатому киснем середовищі перетворює гематит в магнетит.

Процес збагачує вміст Fe у мінералі, але це призводить до втрати магнітних властивостей. Отже, гематит використовується як руда, так як він має високу концентрацію Fe (більше 60%), але магнетит добувають також, незважаючи на його більш низький вміст Fe (близько 30%) оскільки він має магнітні властивості, що покращують процеси екстракції (спосіб включає дроблення, шліфування і багатоступінчасту магнітну сепарацію). У виробництві конструкційних матеріалів, мінеральна руда є сировиною для різних металевих сплавів, а також для виробництва кераміки.

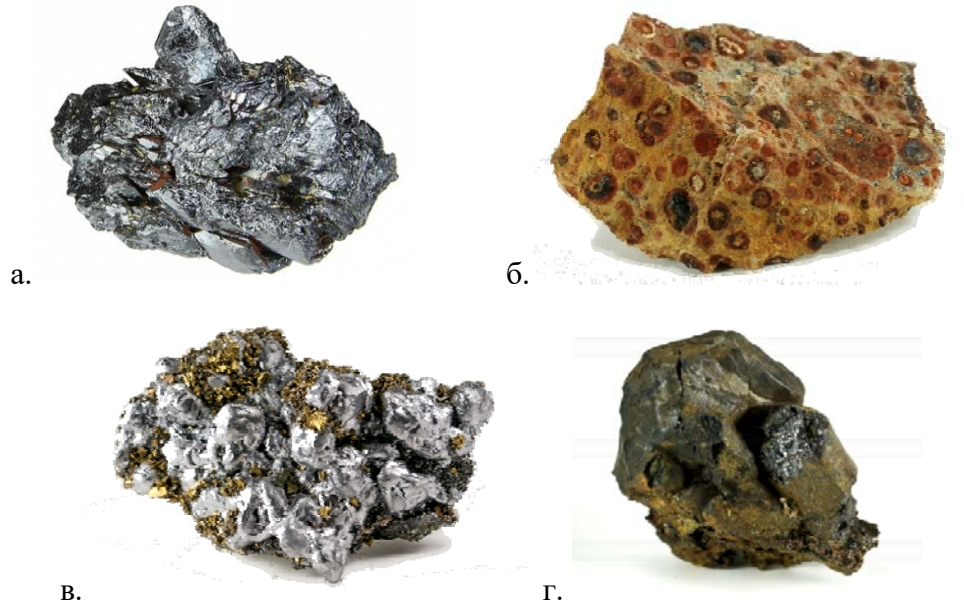


Рис. 5.1 – Приклади основних руд для найпоширеніших металів інженерного використання: а – гематит (залізна руда), б – боксит (алюмінієва руда), в – галенаг (свинцева руда) і халькопірит (мідна руда), г – ільменіт (титанова руда)

➤ Скам'янілі палива – це, як правило, вуглеводні, що утворюються в земній корі з решток померлих рослин і тварин. Вони, зазвичай, знаходяться на глибині нижче поверхні землі або океану (від десятків метрів до декількох кілометрів) і часто зустрічаються у великих агломераціях твердої, рідкої або газоподібної речовини:

➤ Вугілля – це осадова гірська порода органічних і неорганічних речовин, що складається в основному з вуглецю, та інших елементів в різних кількостях, таких як: водень, кисень, азот і сірка. Є кілька геологічних типів вугілля різного застосування (в основному, використовуються в якості палива) таких як: кам'яне вугілля, буре вугілля, торф, антрацит і графіт (останній не використовується як паливо, але є у вигляді порошку, його можна використовувати в якості мастила або полімерного наповнювача).

➤ Нафта – це жовто-чорна речовина, що складається з суміші рідких, газоподібних і твердих (бітум) вуглеводів з невеликою кількістю азоту, кисню, сірки та домішок. Нафта має принципове значення для світової економіки в якості сировини, особливо в якості найбільш важливих енергетичних ресурсів.

➤ Природний газ ("блакитне паливо") – це газ органічного походження, що скупчуються у вільному просторі земної кори, іноді при високому тиску. Родовища природного газу можуть бути знайдені в глибоких підземних кам'яних утвореннях, іноді супроводжуються з покладами нафти або вугілля. Хімічний склад природного газу є змінним і залежить від місця видобутку, але основний компонент, що становить понад 90% є метан (може бути також у невеликій кількості етан, пропан, бутан та інші органічні сполуки).

Загальновідомо, що на даний час більшість отриманого видобувного палива використовуються в якості енергетичних ресурсів (в основному в якості транспортного палива, палива для опалення і вироблення електроенергії), однак паливо також має вирішальне значення в якості вихідної сировини для синтезу різних хімічних речовин, у тому числі технічних, конструкційних матеріалів, а також полімерів. Світове виробництво пластмас щорічно використовує близько 4% світового виробництва нафти як сировини. Більшість полімерів отримують із зрідженого нафтового газу (ЗНГ), зрідженого природного газу (ЗПГ), і природного газу. ЗНГ – це продукція нафтопереробки і переробки природного газу, а ЗПГ видаляється з природного газу перед тим, як потрапити в трубопроводи. Як правило, співвідношення ціни нафти і природного газу визначає яка з цієї сировини економічно вигідна в якості полімерної сировини. Проте в Китаї є зростаючий інтерес до полімеру виробленого з вугілля. Процес переробки вугілля має негативний вплив на довкілля, але він привабливий для країн, де вугілля є дешевим ресурсом у виробництві.

Рослини, мікроорганізми, від відомих лісових і природних волокон до більш невідомих – полігідроксиалканоатів синтезованих бактерій – все це різні джерела біомас, які можуть бути використані як технічний матеріал. Слід зазначити, що більшість з цих матеріалів є полімерами, оскільки живі клітини і тканини в основному складаються з макромолекул (наприклад: целюлоза, крохмаль, калоген). До сировини, що здійснила «промислову революцію» відносять біомаси, які є джерелом більшості промислових матеріалів. Дерево є одним з кращих прикладів. Крім того, в перших пластмасах в якості вихідної сировини використовували рослини (наприклад: целюлоза для виготовлення термопластичного матеріалу, соя для терморективних матеріалів (застосовувала компанія Форд в автомобільних кузовах). В даний час, вони знову стають все більш і більш популярними. Про них додатково описано в розділі 5.4

Мінеральні руди і добувні види палива є невідновлювальними, вони можуть відновитися тільки протягом більш тривалого періоду, ніж життя людини і за умови, що вони більше не будуть видобуватись. Саме тому ми повинні звернути увагу на їх дослідження, застосування, споживання і переробку відходів, щоб не допустити їх зникнення для майбутніх поколінь, або є інший паралельний шлях – знайти заміну для них.

Внутрішні властивості будь-якого конкретного матеріалу строго пов'язані з його функціями, наприклад, електропровідність міді впливає на властивості майже всіх матеріалів, що містять цей хімічний елемент. Проте, інші матеріали можуть виконувати ці функції аналогічно в поєднанні з принципово різними технологіями. Мідні телефонні дроти широко використовуються для передачі інформації, але були замінені оптиковолоконними кабелями, синтезованими з діоксиду кремнію. Вони є більш дешеві ніж мідь.

Інший приклад, який підходить до теми заміни невідновлюваних матеріалів є використання натуральних волокон замість скловолокна в якості армуючих полімерних композитів. Хоча натуральні волокна мають абсолютно різний хімічний склад і структуру, різну морфологію, хімічні, фізичні та механічні властивості, вони можуть конкурувати зі скловолокнами з точки зору питомої міцності, вібрації або легкості спалювання. Цей приклад додатково обговорюється в розділі 5.3.2.

Очевидною перевагою невідновлюваних матеріалів, звичайно, є їх видобуток, вилучення та інші форми підготовки та обробки. Технології вже розроблені і властивості всіх продуктів, які виготовлені з такої сировини, були ретельно вивчені. Невідновлювані джерела продуктів вже добре відомі. Однак є кілька питань, які штовхають нас шукати інші рішення, ніж ті, які найбільш відомі і часто використовуються в даний час:

- Постає питання, скільки часу потрібно людям, щоб вичерпати всі ресурси на Землі, які у даний час мають вирішальне значення для їх відновлення. Зокрема, споживання викопних видів палива перевищили всі історичні показники в декілька останніх десятиліть, і тому передбачається серйозний дефіцит таких ресурсів.

- Крім того, найбільші родовища невідновлюваних джерел найчастіше розташовані в країнах політичної нестабільності і пов'язані з нею жорсткої економіки і низьким рівнем розвитку. Отже, слід очікувати зростання напруженості у відносинах між основними глобальними споживачами і регіонами, які грають роль простого постачальника сировини. Ця напруженість може легко вплинути на ринок.

- Переробка, яка зазвичай використовується для запобігання виснаження природних ресурсів має деякі обмеження. Є деякі види сировини, які під час використання перетворюються в іншу хімічну сполуку, отже, не можуть бути відновлені в первинному стані. Одним із прикладів є глина, яка використовується для виготовлення цегли або цементу, а потім бетону.

Цегла і бетон можуть бути перероблені в якості продуктів більш низького промислового значення, наприклад, в якості основної сировини для дорожніх робіт. Необхідно брати до уваги втрату якості матеріалів під час використання і утилізації.

У той час як дорогоцінні метали і мідь можуть бути перероблені без втрати якості, повторне використання деяких інших металів обмежене, в основному, за рахунок більш високої швидкості окислення під час переплавки і неможливістю рафінування. З іншого боку, переробка пластиків призводить до зниження продуктивності, оскільки такі матеріали схильні до розкладання під час циклів охолодження – нагрів.

Перероблений пластик, як правило, менш естетичний і має гірші механічні властивості (він менш жорсткий, менш міцний, менш пластичний і т.д.) в порівнянні з вихідним матеріалом. Що стосується термореактивних пластмас, вони не плавляться під час нагріву, тому вони не можуть бути перероблені за допомогою простої пластифікації і видозмінені в рідкому стані. Вагомий фактор, що перешкоджає практично кожному процесу переробки – суміші, композити, багатошарові і багатокомпонентні продукти повинні бути спочатку відокремлені один від одного, це створює значні труднощі і підвищує витрати.

- Використання і переробка деяких невідновлюваних ресурсів пов'язана з викидом значної кількості речовин, які негативно впливають на навколишнє середовище. Типовим прикладом є використання викопного палива на основі продуктів переробки, що зумовлює викиди вуглекислого газу.

Результати досліджень показують деякі недоліки невідновлюваних джерел сировини і переваги відновлюваної сировини. Основною причиною, чому в даний час відновлювані сировинні джерела не широко використовуються, є їх обробка (яка обумовлює вартість конструкційних матеріалів). В багатьох випадках вона є недостатньо розвинена з точки зору технічного прогресу у відповідності критеріям рентабельності, які необхідні для використання у виробництві.

Виробники повинні змінити свої традиційні підходи і прийняти деякі ризиковані фінансові рішення, ввести принципово нові методи синтезу і обробки, які б переконали своїх клієнтів, щоб використовувати нову продукцію.

Ще одним обмеженням у використанні відновлюваної сировини є те, що вона не адаптована до багатьох кліматичних і біологічних факторів, наприклад, нестійкої погоди, активності шкідників, температури, хвороб (проблеми які часто зустрічалися в сільському

господарстві). Однак недоліки, в значній мірі можуть бути виправлені, і взяті під контроль, вони не повинні перешкоджати використанню відновлюваних матеріалів.

Іншим важливим питанням є те, що споживачі, хоча вони стверджують, що вони зацікавлені в екологічно стійкому і екологічно чистому матеріалі і продукції, поведуться так, ніби їм це нецікаво.

Наприклад, в одному з досліджень США, понад 80% респондентів висловили стурбованість про вплив виробництва на навколишнє середовище, і сказали, що важливе значення мають рішення виробників виготовлення продукції з екологічно чистих матеріалів. У той же час, менше 10% споживачів будуть купувати стійкі, "зелені" продукти.

Також питання полягає в тому, чи вони насправді знають, що означають терміни "стійкий" або "екологічно чистий"?

### 5.1.2. Глобальний цикл вуглецю

Серед відновлюваних джерел сировини для будівельних матеріалів, розглянуті в попередньому розділі, органічні речовини є найбільш важливими. Вони можуть бути використані (шляхом модифікації або за допомогою синтезу) для отримання різних хімічних речовин і конструкційних матеріалів, переважно полімерів. В якості сировини вони є конкурентоспроможними до викопного палива - продукти, що використовуються для виробництва пластмас. Щоб підкреслити переваги органічних відновлюваних сировинних джерел, важливо, вміти порівнювати відновлювані і невідновлювані сировини органічного вуглецю в плані його вивченості, доступності, легкості вилучення і використання. Щоб це зробити, можна почати з вивчення глобального вуглецевого кругообігу з його основними компонентами.

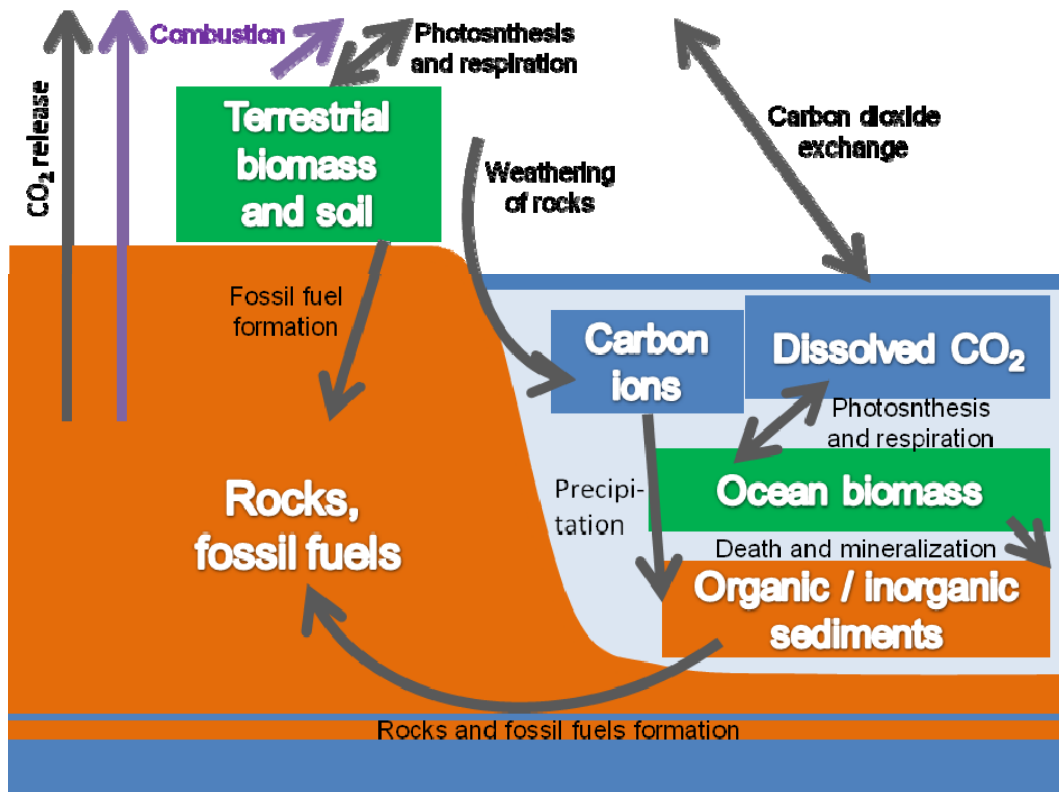


Рис. 5.2 – Спрощений кругообіг органічного і неорганічного вуглецю з основними його компонентами

Загальна ідея глобального вуглецевого циклу представлена на рис.5.2, де показано основні джерела вуглецю і оббіг вуглецю між ними. Найбільше вуглецю на Землі (понад 99%) є в гірських породах і в шарах вапняку (неорганічного вуглецю). Другий за вмістом вуглецю – це басейн Світового океану, де розчинені органічні і неорганічні сполуки вуглецю. Інші важливі джерела, які містять в собі вуглець: басейн копалин, ґрунту, рослин, тварин, мікробна біомаса (органічний вуглець) і атмосфера. Тут він стає вирішальним для визначення відновлювальної і невідновлювальної сировини, усвідомлюючи різницю між довго- і короткостроковими циклами вуглецю. Швидкість потоку вуглецю між різними басейнами, що перераховано вище, сильно відрізняються. Різні цикли вуглецю відбуваються протягом часових масштабів від хвилин до мільйонів років.

Довгостроковий цикл вуглецю припускає рух вуглецю між системами земної поверхні, що складається з біосфери, гідросфери, атмосфери і ґрунту. Одним з процесів, які наведені тут є погодні умови, які сприяють повільному розкладанню і розпаду породи, яка викликана дією води, повітря, хімічних речовин, рослин і т.д. Цей процес включає в себе поглинання  $\text{CO}_2$  в атмосфері і його реакції на іон бікарбонату ( $\text{HCO}_3$ ). Розчинені іони бікарбонату поряд з іншими елементами, такими як кальцій, який переноситься річками в моря і океани, де потім осідає (майже завжди за допомогою біологічного процесу), а  $\text{CaCO}_3$  випадає з опадами. Таким чином,  $\text{CO}_2$  випаровується з атмосфери і випадає, як вапняк. Протягом мільйонів років, процеси, які передбачають підвищення температури і тиску можуть змінити карбонатні мінерали в Землі.

Більш важливий довгостроковий цикл вуглецю, який стосується органічного вуглецю і утворення викопного палива. Точно так, як на прикладі карбонатних порід, цикл починається з процесу атмосферного поглинання  $\text{CO}_2$  - фотосинтезу. Рослини і водорості перетворюють атмосферний  $\text{CO}_2$  в органічні сполуки, щоб використати для створення своїх клітин, які також є джерелом їжі для різних організмів. Ця вся жива біомаса (в тому числі і фіто- і зоопланктони) вмирають і розпадаються за різних умов. Після цього, протягом певного циклу подальше формування викопного палива вимагає мільйони років. Органічні речовини, які відклалися піддаються величезному тиску з боку верхніх шарів земної кори і при підвищенні температури, в кінцевому рахунку перетворюється в керогени, нафту, газ і вугілля. Вугільні родовища в основному сформувалися в результаті розпаду наземних рослин, починаючи з кам'яновугільного періоду (більше 300 мільйонів років тому). На противагу цьому, багато нафтових родовищ отримані шляхом планктонного розпаду під тиском океану на рівні морського дна. Високі температури і тиск хімічно змінюють органічну речовину, а саме, спочатку у воскові вуглеводні з високою молекулярною масою під назвою керогени, а потім в рідкі і газоподібні вуглеводні, відомі як катагенез. Завершальний етап закінчується утворенням природного вуглецевого циклу, який включає окисне вивітрювання органічної речовини, яка піддається ерозії в поєднанні з термічним розкладанням органічної речовини до відновлених газів з наступним окисленням газів в атмосфері.

Видобуток, переробка і спалювання викопного палива призвело до різкого збільшення швидкості окислення органічної речовини в порівнянні з природним процесом вивітрювання. Фіолетові стрілки показують викиди  $\text{CO}_2$  пов'язані з діяльністю людини, в основному це спалювання викопного палива, біомаси та виробництво.

Тут описано формування та подальше природне розкладання викопного палива, гірських порід, мінералів, що представляють інтереси в якості конструкційних матеріалів, які відбувається протягом сотень тисяч або до мільйонів років.

У короткостроковому циклі вуглецю, вуглець швидко замінюється в покривній системі Землі за допомогою процесів, які включають: фотосинтез, дихання, біодеградації, повітряно-морського обміну вуглекислого газу і накопичення гумусу в ґрунтах. Ці процеси нерозривно пов'язані з живими організмами, наприклад, "Біомаса" термін на основі харчової мережі. Весь органічний цикл вуглецю (як для викопних видів палива і навпаки, для вапняку) діє протягом декількох годин, місяців або років.

На рис.5.3 показано довгий і короткий цикл вуглецю в порівнянні з використанням традиційних, широко використовуваних нафтохімічних полімерів і біоматеріалів.

Біорозкладні полімерні матеріали, як правило, виробляють із сировини відновлюваних джерел біомаси (процес біодеградації і біорозкладних полімерів, описані в розділі 5.2 більш детально). Час розкладання біорозкладних полімерів, короткий, і продукти розпаду можуть бути залучені в процес фотосинтезу і росту рослин і організмів. Біомаса сировини (полімери та інші хімічні речовини, що виробляються живими організмами) може бути використана для виробництва біорозкладного полімеру. З цієї причини, життєвий цикл біополімерів закритий. Цей цикл теоретично може тривати близько одного року – це є короткостроковий цикл вуглецю (див. рис.5.3 – зелені стрілки). Тому біодеградація є формою переробки і визначається в законодавстві ЄС в якості органічної утилізації. Подібний короткий цикл вуглецю також підходить для традиційних, природних інженерних матеріалів, таких як деревина або бамбук. Для порівняння, природна деградація традиційних нафтохімічних полімерів в навколишньому середовищі оцінюється в десятки, сотні і навіть тисячі років. Час формування викопних видів палива, які використовуються в синтезі звичайних полімерів мають понад мільйон років. Цей довгостроковий органічний цикл вуглецю за участю пластмас і викопного палива показаний на рис. 5.3 синіми стрілками.

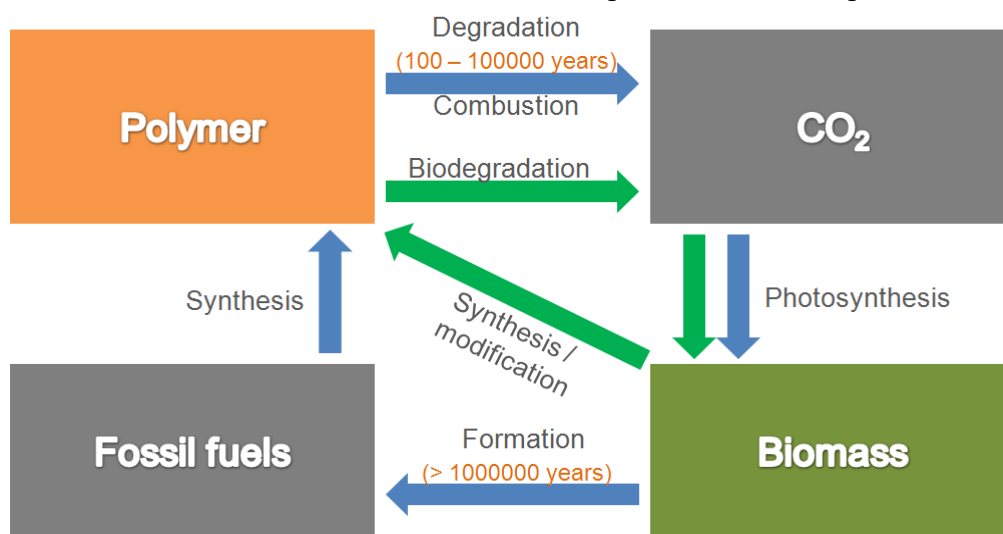


Рис. 5.3 – Спрощений органічний цикл вуглецю для інженерних полімерів: біоматеріалів і біорозкладних полімерів (зелені стрілки) і загальних нафтохімічних полімерів (сині стрілки). Кроки прямого зв'язку з утворенням і деградацією полімерів опущені

### 5.1.3. Аналіз життєвого циклу виробів та довготривалість

Вище ми навели матеріал про відновлювані та невідновлювані джерела, в тому числі компоненти промислового призначення. Але чи можемо ми сказати, що ці матеріали, в загальному, "кращі" чи "гірші", ніж матеріали на основі не відновлювальної сировини?



В кінці розділу 5.1.1 виникли сумніви про знання споживачами змісту терміна "довготривалий". Що це за термін і коли ми можемо насправді назвати матеріал або продукт, стійкий і екологічний? Це питання на яке ми повинні відповісти, якщо ми хочемо створити матеріал або продукт, який пов'язаний з технологією відновлювання, і нам важливо визначити його вплив на життя людини і навколишнє середовище. Короткостроковий і довгостроковий аналіз витрат вуглецю показав, що біологічні матеріали (матеріали, отримані з відновлюваних джерел) є важливими складовими.

Існують різні визначення стійкості. Всесвітня комісія з навколишнього середовища і розвитку визначає його як задоволення потреб нинішнього покоління без шкоди для майбутніх поколінь, задовольняючи свої власні потреби. За даними Союзу вчених охорони природи (МСОП), Програми Організації Об'єднаних Націй з навколишнього середовища (ЮНЕП) та Всесвітнього фонду дикої природи (WWF) визначено, що довготривалість – це поліпшення якості людського життя і підтримка еко-системи.

Для створення більш довготривалих матеріалів і виробів необхідно знайти матеріал і технологічні рішення, які допомагають підтримувати баланс між потребами людини і навколишнім середовищем, забезпечуючи довговічність, безпеку, комфорт, а також зведення до мінімуму енергії, витрати матеріалів і шкідливих викидів в атмосферу.

Протягом життєвого циклу техногенного (або) природного об'єкта чи матеріалу всі вони проходять через кожен етап фази видобутку, виробництва, використання та утилізації. Множинність і складність фізико-хімічних процесів в житті цього об'єкта роблять його важким або навіть неможливим для людей, щоб контролювати його повністю. Природа впоралася з цією складністю дуже вміло – підтримка та адаптація життя з самого початку за допомогою раніше описаних довгих і коротких циклів хімічних елементів (кисень, азот, вуглець і інші) по всій біотичній і абіотичній системі Землі. Неможливо передбачити всі наслідки виробничої діяльності людини протягом свого життя для навколишнього середовища. Проте, попередні дослідження і досвід допомогли нам зробити певні висновки та розробити певні методи, що покращують наші матеріали і технології (майбутнє покоління буде вирішувати, чи було це рішення істинним).

Існує кілька золотих правил для проектування "зелених", екологічно безпечних матеріалів і продуктів, наприклад:

- енергія, необхідна для синтезу та обробки (в основному в нагріві матеріалів і сировини та механічної енергії для їх формування) повинна бути оцінена і мінімізована;
- запобігання утворенню відходів доцільніше ніж наступне очищення від них. Безвідходна переробка, якщо це можливо, у використанні (це відноситься до мінімізації втрачених конструкційних матеріалів, теплоносіїв, зниження викидів). Вироби і матеріали тривалого використання, також обмежують загальну кількість відходів під час обробки та використання;
- варто вибрати метод синтезу та обробки, які не створюють або не використовують токсичні речовини. Використання розчинників та інших реагентів у виробництві повинне бути зведене до мінімуму;
- методи і процеси синтезу повинні збільшити частку відновлюваних сировинних матеріалів, що використовуються в кінцевому продукті, у випадку де це можливо для досягнення очікуваного результату (в той же час загальний обсяг сировини, що використовується в процесі, повинен бути мінімізований);

- у процесі використання продуктів або матеріалів необхідно враховувати скорочення терміну їх експлуатації, легкість переробки, повторне використання. Відходи повинні розпадатися на нешкідливі речовини і не зберігатися в навколишньому середовищі;

- якщо новий матеріал пропонується в якості заміни традиційного матеріалу, завжди необхідно розглянути і порівняти різні властивості (обробка, механічні, фізичні, електричні, теплові властивості і т. д.) обох матеріалів щодо конкретного застосування, а також і виробничі витрати та інші аспекти, перелічені вище.

Наведений вище матеріал є загального характеру і на практиці, оцінка стійкості продукту не проста справа, вона вимагає глибокого аналізу різних аспектів, пов'язаних з усіма етапами життєвого циклу продукту. Влучним прикладом є оцінка життєвого циклу (ОЖЦ). Оцінка життєвого циклу є одним з декількох методів управління навколишнім середовищем, яка використовується для вивчення екологічних аспектів і потенційних впливів на навколишнє середовище, пов'язане з певними продуктами або матеріалами. Методика використовувалася в основному для інженерних матеріалів і виробів з 1990 року. Метод призначений для ідентифікації, вимірювання та оцінки потоків енергії матеріалів у всіх етапах життєвого циклу продукту/матеріалу, як правило, починаючи від придбання сировини, виробництва, використання та її утилізації, і в тому числі різних під етапів, наприклад, транспортування. Отриманий аналіз дозволяє виявити критичні точки, в яких система управління навколишнім середовищем повинна поліпшити мінімізацію відходів, споживання енергії, а також в цілому вплив на навколишнє середовище продуктів або матеріалів. Як правило, використовується для порівняння конкурентоспроможності технологій і матеріалів з точки зору їх стійкості.

Використовуючи цей метод, слід вирішити, яким має бути діапазон аналізу для оцінки. Є кілька варіантів декларування граничних умов життєвого циклу, що визначають його етапи. Це в основному:

- виробничий цикл: включає в себе добування матеріалів (наприклад, з надр Землі), транспортування, переробку, обробку і виготовлення матеріалу або продукту.

- виробництво до споживача: аналіз аналогічний як і для першого варіанту, але він включає в себе також транспортування матеріалу або продукту, до місця використання.

- повний цикл: аналіз включає в себе дослідження викидів, пов'язаних з використанням матеріалу або товару з урахуванням кінцевої дії матеріалу (видобування, кількість енергії, повторне використання, переробка).

- відновлювальний цикл: це специфічний вид оцінки матеріалу, де в кінці стадії життя для продукту є процес переробки, що призводить до виробництва нового продукту.

- неповний цикл: це аналіз, що включає тільки один крок або тільки один процес у всьому життєвому циклі матеріалу, продукту.

Повний цикл – найбільш використовуваний метод серед інших перелічених вище. Етапи життєвого циклу, які зазвичай є найбільш дослідженими в цьому випадку представлені на рис. 5.4 і нижче перераховані деякі приклади:

- придбання сировини – видобуток потрібної сировини із земної кори (наприклад: видобуток руд; видобуток сирої нафти), біомаси (наприклад, збір рослин, рубка дерев).

- різні етапи обробки матеріалів (наприклад: з переробки глинозему з бокситів за допомогою процесу Байера, отримання полімеру шляхом створення мономерів і реагентів з наступним процесом полімеризації, сортування деревини, обрізка, сушка пиломатеріалів і т. д.).

- виготовлення та збирання (наприклад.: виробництво алюмінієвої частини автомобіля за допомогою лиття під тиском, обробка і установка частин на транспортному засобі; комплектування полімеру, гранулювання з подальшим литтям під тиском пластикового контейнера, монтаж).

- період експлуатації (використання продукту споживачем, в тому числі використання енергії для транспорту і наслідки його використання).

- кінцевий період – утилізація (переробка, спалення з/без рекуперації енергії, компостування, захоронення).

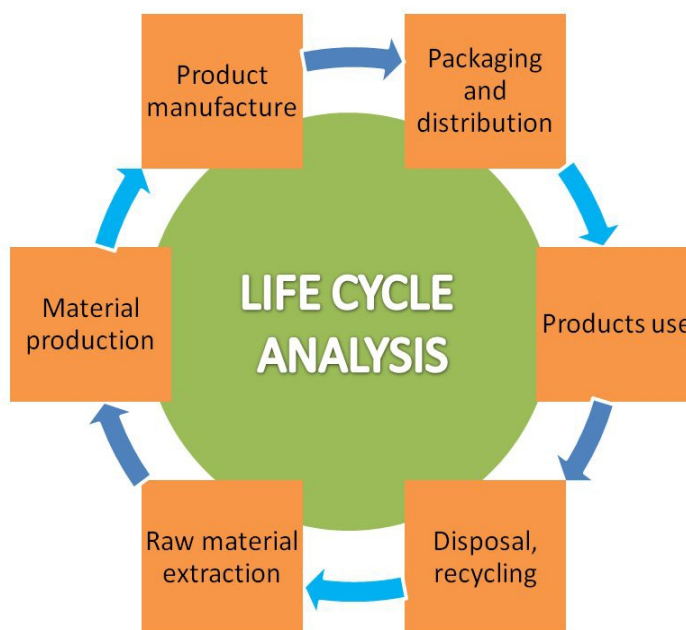


Рис. 5.4. Повний цикл компонентів ОЖЦ

Вирішивши, які граничні умови життєвого циклу повинні бути обрані для оцінки, настає більш складне завдання. Це визначення впливу на навколишнє середовище продукту чи процесу, тобто, які матеріали і процеси будуть включені або виключені на всіх етапах життєвого циклу матеріалу. У загальному підходить спосіб на основі ОЖЦ, який визначає ресурси (матеріальні та енергетичні) і виходи (відходи і викиди в навколишнє середовище) на конкретному етапі життєвого циклу продукту. Навіть для простого продукту, спосіб не може бути легкий. Взявши лист картону в якості прикладу, можна було б вказати матеріал з якого він виготовлений, а саме папір, клей, а також електроенергії для приведення в дію механізму для формування листа картону.

Для отримання більш широкого аналізу, варто також визначити витрати, такі як целюлоза, вода, барвники та техніка, щоб зробити папір, дерева і машини, щоб зробити пульпу, це все потік енергії і викидів у всіх процесах целюлозно-паперового виробництва, а також витрати для вирощування і збирання дерев. Можна було б і включити також витрати і доходи для упаковки листів для відвантаження в магазин, а також енерговитрати / доходи для самого відвантаження. Це все здається просто? І слід зазначити, що до сих пір цей широкий аналіз включав в себе тільки етапи видобутку, переробки і транспортування. А як щодо використання та утилізації? А як щодо відходів для самого виробництва клею? Як ми бачимо, навіть для простого продукту метод ОЖЦ, є достатньо складним методом аналізу. Уявіть цей же процес на основі ОЖЦ для літака.

Для складних продуктів (груп продуктів) та економічних процесів вхід-вихід моделі (ЕІО) допомагають у використанні ОЖЦ. ЕІО моделі вказують на те, що товари або послуги (вихід з галузі) споживаються іншими галузями, у тому числі в джерелах сировини, матеріалів, напівфабрикатів, готової продукції, устаткування, електроенергії і т. д. Ці моделі зазвичай представляються у вигляді матриці, де кожен рядок і кожен стовпець представляє одну галузь (ряди для продавців, колони для покупців), а перетин рядка і стовпця, визначає економічну цінність продукції з рядка сектора, який використовується в якості вхідних даних. Такі економічні моделі міжгалузевого балансу створюються у більшості країн з різним ступенем складності і різною частотою. Вони можуть бути надалі змінені і розширені з інформацією про викиди в навколишнє середовище. Моделі можуть використовуватися для спрощення вводу / виводу визначення в ОЖЦ та показати відносини між ними. Втім у основі моделі ЕІО спираються на середній рівень сектора, дані якого можуть не відповідати конкретній підмножині сектора, що відносяться до певної продукції.

Подальші кроки аналізу життєвого циклу включають в себе інвентаризацію життєвого циклу (ІЖЦ) і оцінку впливу життєвого циклу (ВЖЦ). ІЖЦ є процес збору даних і реалізації в моделі потоку – це означає відстеження всіх потоків (раніше обраних для аналізу) системи продукту. ВЖЦ є інтерпретація результатів потоку ІЖЦ з точки зору впливу на навколишнє середовище, використовуючи одну з багатьох можливих методик. Цей етап включає в себе визначення, характеристику, класифікацію впливів, а також оцінку їх значимості. Заключна інтерпретація результатів ОЖЦ узагальнює результати ІЖЦ і ВЖЦ і призводить до висновків і рекомендацій, які повинні допомогти поліпшити матеріали, продукцію, процеси або для порівняння різних матеріалів, продуктів, процесів з точки зору їх стійкості.

На жаль, ОЖЦ має свої обмеження. Наприклад, у виробництві пластмас зміну ціни, як правило, визначає, чи використовується полімер на основі природного газу, олії або сировини у виробництві поліолефінів. Ціни натуральних волокон, є ще одним прикладом, який залежить від їх якості, пов'язаних з умовами отримання. Крім того, ОЖЦ, як правило, не враховують доступність, цілісність та стабільність різних сировинних джерел. Навіть якщо ОЖЦ вказує певний біополімер, як найбільш стійкий вибір для продукту, його використання обмежене в необхідних обсягах. Іноді, ті чи інші чинники можуть давати серйозні розбіжності, конфлікти і звинувачення між авторами різних ОЖЦ для одного і тому ж матеріалу, продукту або процесу, особливо якщо результати аналізу можуть мати негативний вплив на певні компанії або галузі. У 2010 році американський виробник склотари випустив скляні контейнери, які мають більш сприятливий вплив на навколишнє середовище в порівнянні з ПЕТ. У відповідь на це, Національна асоціація ПЕТ для американського виробника контейнерів, протестували і поставили під сумнів ряд питань дослідників, і особливо про викиди CO<sub>2</sub> в навколишнє середовище.

Проте, аналіз життєвого циклу стає все більш і більш широко використовуваним методом з безсумнівними перевагами. Знаючи обмеження методу, маючи певний досвід і точні дані, ОЖЦ може бути використаний в якості методу для опису впливу виготовлення продукції на навколишнє середовище, або з метою удосконалити процеси, продукти, матеріали або порівнювати матеріали відповідно до заданих умов.

В кінці цього розділу ми можемо відповісти чи матеріали на основі відновлюваної сировини кращі, ніж матеріал, отриманий з невідновлюваних джерел? Ніякий аналіз не дасть загальну відповідь. Наприклад, ліс або біополімер краще для футерування печі, ніж кераміка? Або чи маємо право для отримання полімеру, що містить відновлювальні сировини, якщо їхній синтез вимагає використання великої кількості небезпечних речовин і зумовлює шкідливий вплив на навколишнє середовище? За допомогою аналізу ми можемо

вирішити, який матеріал є кращий, ніж інший на основі властивостей і порівняння результатів ОЖЦ. Ми повинні пам'ятати, що висновки для одних і тих же матеріалів можуть бути різними в різних країнах, компаніях тощо.

Важливо збільшити частку відновлюваних джерел сировини для матеріалів і виробів, але це повинно бути зроблено з використанням ефективних технологій з урахуванням специфічних вимог певної програми.

#### **5.1.4. Відновлювані сировинні джерела для конструкційних матеріалів**

Термін «біомаса», відповідно до директиви ЄС 2009/28 / WE, означає – біорозкладна фракція продуктів, відходів і залишків біологічного походження з сільського господарства (в тому числі рослинних і тваринних речовин), лісового господарства та суміжних галузей промисловості, включаючи області рибальства і аквакультури, а також як біорозкладна фракція промислових і побутових відходів. Це є основною сировиною для виробництва відновлюваних матеріалів. Його найбільша кількість може бути знайдена в рослинних речовинах, найбільше у вуглеводних. Однак інші організми (тварини, бактерії, водорості) можуть також містити цінні біоматеріали і використовуються також у виготовленні екологічно чистих продуктів. Найбільш важливі види сировини біомаси, які можуть бути використані для виготовлення конструкційних матеріалів і різних виробів наведені нижче.

Ця група з натуральних матеріалів, в даний час є найціннішим і найбагатшим відновлюваним джерелом у виробництві біополімерів, біокомпозитів та інших конструкційних матеріалів.

Вуглеводи вважаються дуже важливим відновлюваним джерелом макромолекул мономерів для отримання різноманітних полімерних матеріалів, так як вони є найбільш поширеними класом органічних сполук, виявлених в живих організмах. Загальний термін "вуглеводний" включає моносахариди (наприклад: глюкоза, фруктоза), олігосахариди і полісахариди (наприклад: целюлоза, крохмаль, глікоген, геміцелюлоза), а також речовини, отримані з моносахаридів. Наприклад, крохмаль є вуглевод, який використовуються в якості джерел метаболічної енергії у рослин і тварин, а целюлоза – вуглевод, який служить в якості конструкційного матеріалу. Переважна більшість вуглеводів, присутніх в природі є полісахариди, серед яких крохмаль і целюлоза є найбільш поширеними.

• Лігнін-целюлозні матеріали – це відновлювані ресурси, які потенційно можуть бути використані в зелених композитних матеріалах і виробництві різних видів біомолекул, промислових хімічних речовин. Лігнін-целюлозні матеріали, отримані з біомас в основному складаються з трьох основних компонентів: целюлози, геміцелюлози і лігніну. Кожен з них відіграє важливу роль у визначенні загальних властивостей матеріалів. Поряд з цими трьома основними компонентами, також містяться екстрактивні речовини, які являють собою органічні речовини з низькою молекулярною масою. Смоли, жири, воски, солі, мінеральні речовини, феноли, жирні кислоти та інші сполуки можуть бути приховані в якості основних компонентів. Целюлоза та інші речовини можуть бути використані для синтезу різних матеріалів (в паперовій або пластмасовій промисловості). Лігнін-целюлозні матеріали є основними будівельними блоками тканин рослин. Вони зустрічаються у бавовні (целюлозі), стеблах і листі рослин. Таким чином, рослинні волокна також називають лігнін-целюлозними волокнами. Деревина використовується як конструкційний матеріал. В даний час, вона також часто використовуються в якості арматури в полімерних матрицях (як з відновлюваних і невідновлюваних ресурсів), а також в якості армуючого матеріалу (наприклад, керамічні матеріали).

• Крохмаль є інший вуглевод і природний полімер, який виробляється і використовується рослинам. Найбільш поширеними рослинними джерелами крохмалю є: кукурудза, картопля, пшениця, цукрова тростина, рис, і т. д. Крохмаль зберігається в рослинних органелах у вигляді гранул діаметром 15...110 мкм. Розмір і морфологія амілози та амілопектину, механічні, термічні і реологічні властивості гранул є специфічними для конкретних видів рослин. Крохмальні рослини іноді використовуються в якості наповнювача полімерних матеріалів, як біорозкладні, які не піддаються біохімічному розкладанню. Для того, щоб отримати термопластичний крохмальний матеріал, структура гранул повинна бути знищена за допомогою екструзії (термічної і механічної обробки) з добавкою пластифікатора (води, гліцерину або інші). Крохмаль може бути також цінним джерелом мономерів або важливого реагенту в деяких етапах процесу полімеризації, що ведуть до створення різних полімерних матеріалів, як біорозкладні (наприклад, полілактид) і небіорозкладні (наприклад, біополіетелен).

Природні олії, які можуть бути отримані з рослинних і тваринних джерел, вважаються одним з найбільш важливих класів відновлюваних джерел внаслідок великого розмаїття можливостей для хімічних перетворень, доступності у всьому світі і відносно низької ціни. Рослинні олії, риб'ячий жир, а також олії з водоростей, можуть бути використані в якості сировини для синтезу полімерів. Рослинна олія є найкращим прикладом того, адже застосовується у хімічній промисловості (наприклад, для виробництва біополіамідів і біополіуретанів). Це тип ліпиду, який зберігається в органелах у вигляді тригліцеридів. Різні види рослин містять ліпиди з різним складом жирних. Рослинна олія являє собою суміш різних тригліцеридів. Один з гліцерину приєднується до трьох різних жирних кислот і з утворенням тригліцеридів. Деякі з жирних кислот можуть мати додаткові функціональні групи, такі як гідроксил (касторове олія), епоксид, оркетон (олія лікани). Тригліцеридні олії широко використовуються для виробництва покриттів, фарб, пластифікаторів, мастил і агрохімікатів. Тригліцериди містять активні ділянки, придатні для хімічної реакції. Прикладом полімерів, які вже виробляються з рослинних олій є деякі поліаміди та поліуретани.

Як і інші живі організми, бактерії акумулюють утворені речовини. Близько 300 видів мікроорганізмів виробляють поліоксиканоати (РНА), які синтезовані з жирів або цукру в якості резервного джерела живлення. РНА – це велика група (близько 150 видів мономерів) природного термопластика і еластомерних полімерів. Чистий РНА зберігається в цитоплазмі у вигляді зерен, яка може становити більш ніж 90% від сухої маси бактеріальних клітин. Всі ці матеріали є на біологічній основі.

Існують також деякі види бактерій, які здатні виробляти целюлозу. Бактеріальна целюлоза відрізняється від рослинної клітковини. Вона має менший поперечний переріз мікроцелюлозного волокна і характеризується високим ступенем кристалічності (прибл. 60%), яка має більшу чистоту. Виробництво бактеріальної целюлози не складне, але ще не дуже ефективно.

Водорості є еукаріотичними організмами, які здатні до фотосинтезу. Їх можна розглядати як дуже привабливе джерело біомаси, вони можуть конкурувати з іншими рослинними джерелами. Водорості поглинають більшу кількість CO<sub>2</sub>, виростають швидше, мають більш високу ефективність використання енергії, не мають особливих вимог і можуть жити в різних середовищах. Отримана біомаса з водоростей, що ростуть в контрольованих умовах, може бути використана для приготування субстратів, які беруть участь у виробництві полімерів, таких як етанол або целюлоза.

## 5.2. Традиційні матеріали з відновлюваних джерел

Серед традиційних біоматеріалів, які повинні розглядатися в якості важливих конструкційних інженерних матеріалів на першому місці деревина із натуральних волокон. Інженерна деревина і рослинні волокна, можуть бути визначені як складні природні композити з целюлозних волокон, впроваджені в поперечно-зшити матрицю лігніну і геміцелюлози – вони лігноцелюлозні матеріали (волокна тваринного походження, що не є лігноцелюлозними, мають менше промислове значення і не розглядаються в даному розділі). Сума цих трьох основних хімічних компонентів (целюлоза, лігнін і геміцелюлоза) варіюється в різних кількостях у волокнах деревини та різних рослинних волокон. У таблиці 5.1 наведені дані хімічного складу компонентів в різних натуральних волокнах інженерного використання.

Таблиця 5.1 – Хімічний склад поширених натуральних волокон в тому числі деревних волокон

Тип волокна	Волокно хімічний склад [%]				
	Целюлоза	Лігнін	Геміцелюлоза	Зола	Кремнезем
<b>Стеблові волокна</b>					
Рис	28 - 48	12 - 16	23 - 28	15 –	9 - 14
Пшениця	29 - 51	16 - 21	26 - 32	2 - 9	3 - 7
<b>Тростинні волокна</b>					
Жом	32 - 48	19 - 24	27 - 32	1.5 –	0.5 – 3.5
Бамбук	26 - 43	21 - 31	15 - 26	1.5 –	0.7
<b>Луб'яні волокна</b>					
Насіння	43 - 47	21 - 23	24 - 26	5	-
Канафа	44 - 57	15 - 19	22 - 23	2 - 5	-
Джут	45 - 63	21 - 26	18 - 21	0.5 –	-
Конопля	57 - 77	9 - 13	14 - 17	0.8	-
Кропива	89 - 91	-	5 - 8	-	-
<b>Серцевинні волокна</b>					
Канаф	37 - 48	15 - 21	18 - 24	2 - 4	-
Джут	41 - 48	21 - 24	18 - 22	0.8	-
<b>Листові волокна</b>					
Абака	56 - 63	7 - 9	15 - 17	1 - 3	-
Сизаль	43 - 62	7 - 9	21 - 24	0.5 –	-
<b>Зернові волокна</b>					
Бавовна	85 - 96	0.7 –	1 - 3	0.8 –	-
<b>Деревне волокно</b>					
М'яка	40 - 45	26 - 34	7 - 14	<1	-
Тверда	38 - 49	23 - 30	19 - 26	<1	-

Типова природна біомаса волокна містить 40 - 60% целюлози, 20 - 40% геміцелюлози, 10 - 25% лігніну. Частка лігніну в хімічному складі, як правило, вище для деревини та для інших натуральних волокон.

Целюлоза  $(C_6H_{10}O_5)_n$  являє собою полісахарид, макромолекула якого складається з декількох десятків до сотень тисяч одиниць глюкози, з'єднаних бета-1,4-глікозидних зв'язків, які утворюють нерозгалужені ланцюги. З біологічної точки зору целюлоза є основним біополімером, яка відповідає за складання стінок рослинної клітини.

Термін геміцелюлози позначає гетерогенну групу полімерів – цукрів (або їх похідних), що утворюють розгалужені ланцюги, пов'язані з бета-глікозидних зв'язків, вони є одним з

основних компонентів клітинних стінок рослин, наприклад, в дереві, соломі, насінні і висівках. Назва походить від того, що вони хімічно і структурно близькі до целюлози.

Наступним компонентом є лігнін, який поряд з целюлозою і геміцелюлозою є одним з основних компонентів деревини. Це речовина, яка діє в якості сполучної клітинної структури виробництва деревини, яка забезпечує міцність і жорсткість.

Лігнін являє собою полімер, який має зшиту структуру.

Лігноцелюлозні матеріали також містять й інші хімічні речовини, звані екстрактивні речовини (наприклад: смоли, фенольні смоли та інші), а також мінеральні речовини (наприклад: кальцій, магній, калій), які залишають попіл після спалювання біомаси.

Багато з натуральних матеріалів мають властивості, які є характерними для конструкційних матеріалів і використовуються в різних галузях промисловості, наприклад, для будівельних елементів.

На рис. 5.5 показано графік Ashby, який ілюструє модуль пружності і межу міцності під час розтягу традиційних конструкційних матеріалів і натуральних матеріалів. Ділянки Ashby допомагають у попередньому порівнянні матеріалів і відборі різних його типів, які будуть в подальшому використовуватися для біоматеріалів.

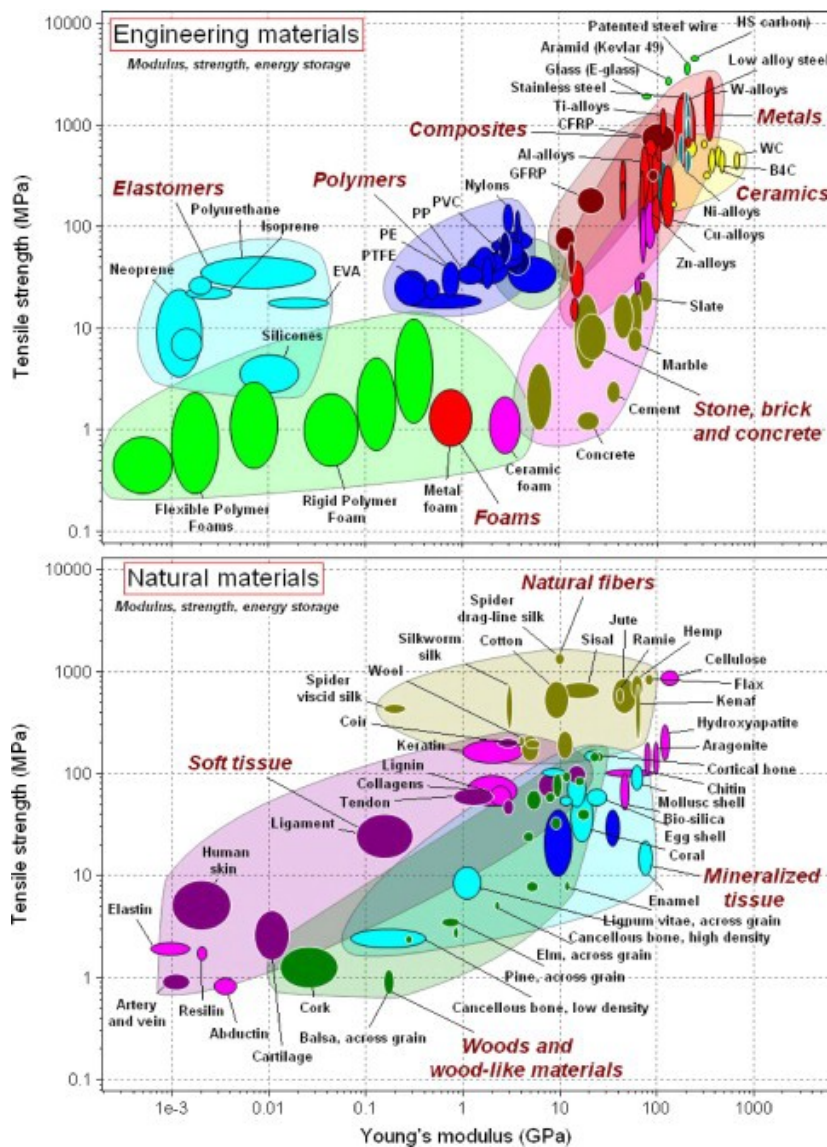


Рис. 5.5 – Порівняння ділянок Ешбі (Ashby) природних матеріалів та інших конструкційних матеріалів: міцність на розтяг і модуль пружності



### 5.2.1. Деревина

Деревина є добре відомим конструкційним матеріалом, який має різні технічні застосування протягом багатьох століть. Деревина, яка застосовується належним чином має дуже високу міцність. Вона може зберігати структурні функції до десятків або навіть сотень років не гірше, ніж інші матеріали, наприклад: сталь або бетон.

Вона має наступні переваги:

- висока питома міцність, низька густина;
- хороший баланс між міцністю і еластичністю;
- хороша тепло- і звукоізоляція;
- хороша стійкість до впливу хімічних речовин;
- легкість обробки.

#### 5.2.1.1 Структура деревини та основні ділянки

Щоб бути більш конкретним, деревина є тканиною, яка виникає з камбію (внутрішня кора) дерев. Він підтримує рослину і проводить воду і мінеральні речовини з коренів до листя.

Живі клітини деревини, які забезпечують всю рослину соком (водою і мінералами) розташовані в заболоні. Це зовнішня частина стовбура, яка лежить безпосередньо під корою. Такі клітини поступово втрачають свої життєві компоненти з часом, тверднуть і стають серцевиною.

Серцевина забезпечує міцність для підтримки дерева. Вона має зазвичай темніший колір, ніж заболонь - це особливо спостерігається в тропічних дерев, таких як чорне дерево. Молоді дерева містять тільки заболонь.

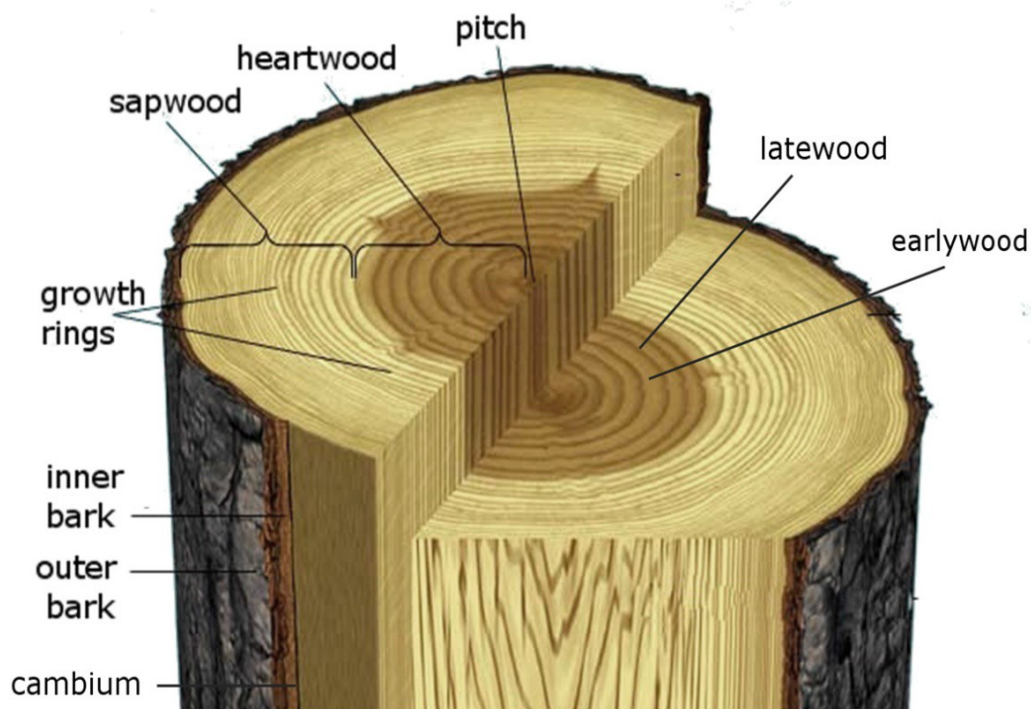


Рис. 5.6. Переріз дерева з описом

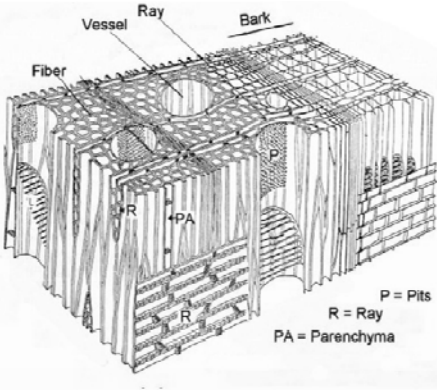
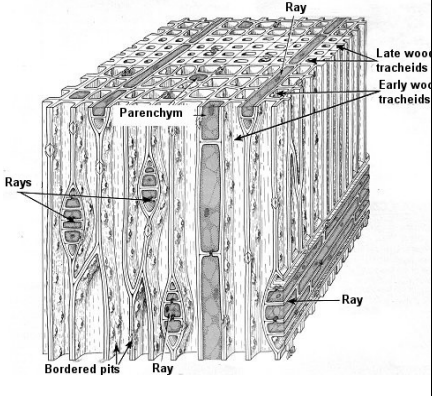
Час, необхідний для формування ядра залежить від виду, а також навколишнього середовища (грунту, клімату), і вона може варіюватися від 20 до 70 років. Вміст вологи в

заболоні високий, оскільки, живі клітини деревини, як правило, насичені водою, а у серцевині вміст вологи знижується.

Деякі дерева, такі як білі дуби утворюють тілозу в судинах в процесі формування ядра, що значно знижує гідропроникність деревини. З цієї причини, білі дуби непроникні і придатні, наприклад, для винних бочок, в той час як червоні дуби, які не здатні утворювати тілозу, непридатні для цього застосування.

Щороку дерево виробляє нові шари клітин – це річні кільця зростання. Вона містить ранню деревину (так звана весняна деревина), яка росте в першій половині вегетації (навесні і влітку) і характеризується великими клітинами з тонкими стінками клітин, і пізню деревину (зимова деревина), який має невеликі клітини і товсті клітинні стінки. Рання деревина є деревина низької щільності в той час як зимова деревина має високу густину, яка зміцнює і підтримує дерево.

Таблиця 5.2 – Порівняння листяних і хвойних порід

Особливості	Листяні породи	Хвойні породи
<p>Судини великого діаметра для транспортування води, деревні волокна високої міцності. Довгі, великі клітини для транспортування і підтримки води. Проста структура.</p>		
Густина	Висока	Низька
Механічні властивості	Кращі	Гірші
Вогнетривкість	Підвищена	Низька
Темп зростання	Повільне	Швидке

Вартість	Як правило, висока	Як правило, нижча
Приклади	Ясен, вільха, бук, червоне дерево, клен, дуб, тик, горіх	Кедр, ялина, сосна, червоне дерево, тис
Застосування	Інструменти, будівництво, човни, високоякісні меблі, підлоги, сходи...	Прибл. 80% світового виробництва деревини; конструктивні елементи, меблі, ПДФ, папір

Однією з найбільш важливих класифікацій дерев з інженерної точки зору, є поділ на листяні і хвойні породи дерев. Ці терміни не вказують на м'якість або твердість деревини, але вони стосуються походження, побудови і властивостей цих двох типів дерев.

Хвойні породи є голонасінні дерева хвойних дерев, які зберігають свої голки (листя) в зимовий період. Вони характеризуються, тим, що складається з 90-95% трахеїду, 5-10% променевих клітин, а також 0,5-1,0% смоляних клітин.

Трахеїди поздовжні клітини (довгі 2-10 мм) мають форму чотирикутника, порожні всередині, які транспортують воду і мінеральні речовини вгору.

Листяні породи є покритонасінні. Ці дерева втрачають своє листя в зимовий період. Структура твердих порід є більш складною, ніж хвойних порід. Вона включає в себе елементи судин (трахеї), які призначені для водопровідності, деревних волокон, паренхімних клітин (транспортування і зберігання клітин) і клітин променів. Трахеїди мають тонкі стінки клітин і їх механічні властивості є низькими.

Деревні волокна – це мертві клітини з подовженими загостреними формами. Поперечний переріз волокна має круглі або полігональні клітинні стінки, які є товсті.. Волокна листяних порід завдовжки 0,5-1,8 мм. Вони є основними компонентами деревини листяних порід, відповідальні за виконання навантаження.

Листяні породи складаються з 36-70% клітин волокна, 20- 55% судинних елементів, 6-20% променевих клітин, і близько 2% паренхіматозних тканин.

Листяні і хвойні породи використовуються в багатьох і тих же цілях, деякі листяні і хвойні породи мають аналогічні фізичні властивості. Проте, хвойні породи, як правило, дешевші і простіші в обробці ніж листяні породи (через довжини волокон).

Листяні породи в цілому більш стійкі до гниття, коли використовуються для зовнішнього застосування і більш щільніші, ніж хвойні породи.

### 5.2.1.2. Основні фізичні властивості

Основні фізичні властивості деревини найчастіше відрізняються за зовнішнім виглядом (колір і малюнок моделі)

- реакція на воду (вологість, набухання і усадка, провідність води),
- густина, визначається як маса одиниці об'єму деревини у вказаній вологості або в сухому стані
- ізоляція: теплова, електрична, акустична,
- довговічність.

Колір деревини залежить головним чином від кліматичних умов, в яких росте дерево. Слід пам'ятати, що колір деревини змінюється під дією вологи і світла, ці зміни можуть бути значними. (див. рис. 5.7). Він також може бути змінений за допомогою відповідних технологічних операцій, наприклад, просочення, лак, фарбування і т.д.

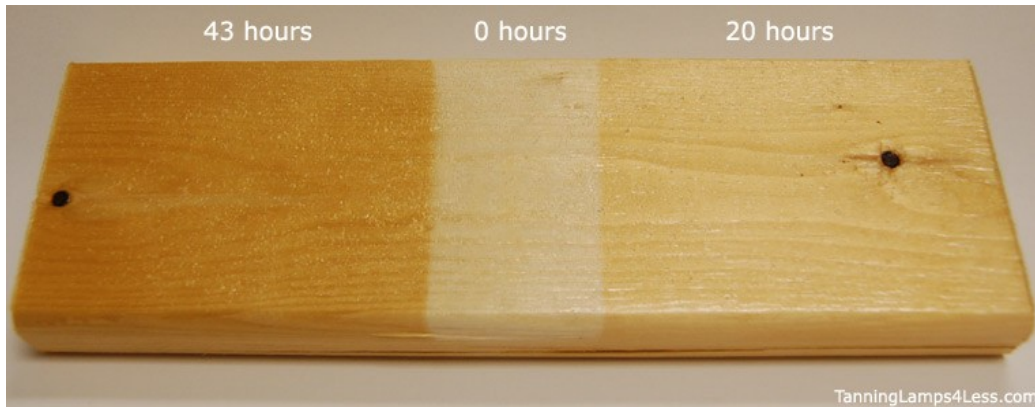
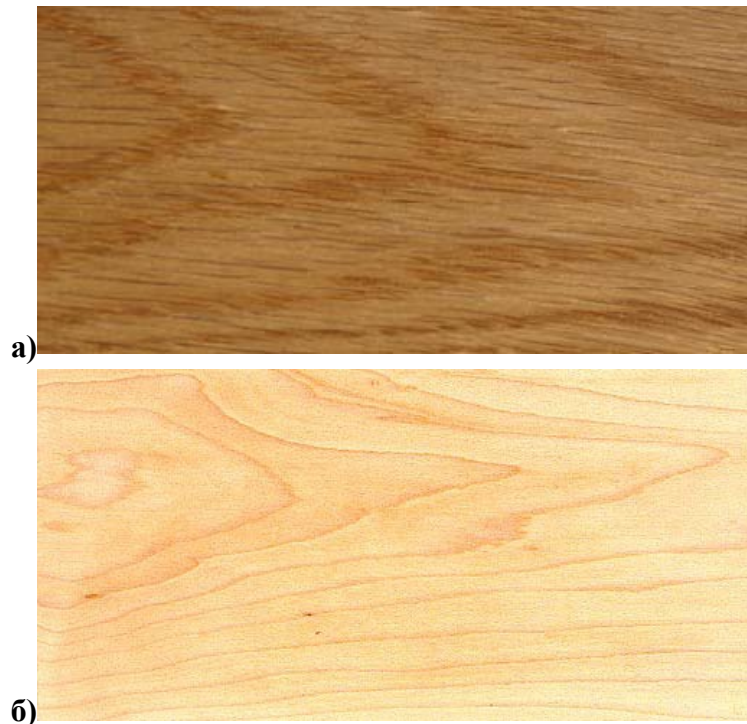


Рис. 5.7. Соснова дошка покрита смолою і витримана під ультрафіолетовими променями 20 годин (праворуч) і 43 години (ліворуч). Центр був захищений, щоб запобігти процесу старіння

Поперечний переріз деревини рис 5.8 (а) не має однорідний колір по всій поверхні. Вона варіюється в різних відтінках, створюючи візерунки дерева фігури, в залежності від породи деревини, що в свою чергу пов'язано з його структурою і напрямком поперечного перерізу.

Фігура моделі також залежить від ширини річних кілець, напрямків волокон і регулярності і кількості, розміру і розташування вузлів. Найбільш цікаві моделі можна зазвичай побачити на поздовжньому перерізі по дотичній до річних кілець. Хвойні породи деревини мають меншу різноманітність моделей, ніж деякі види листяних порід (рис. 5.8).



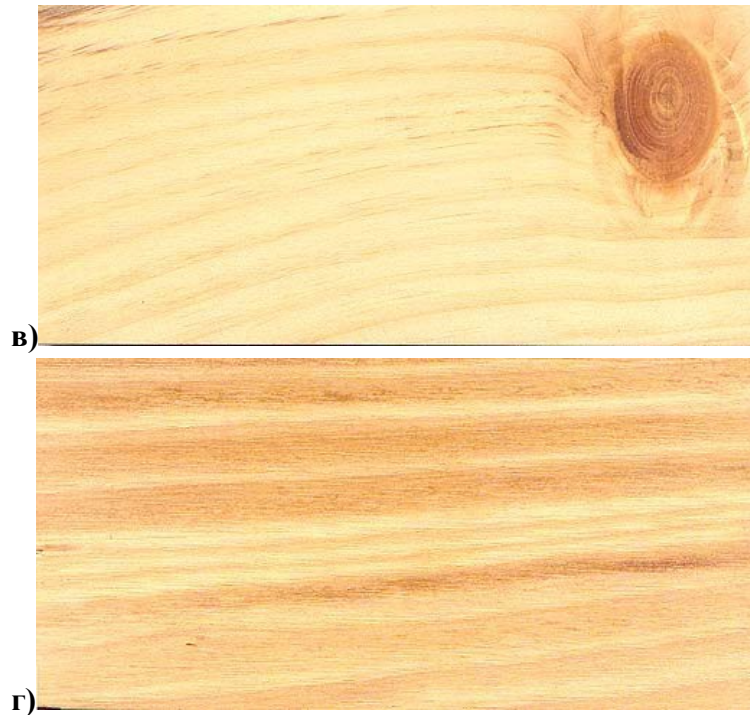


Рис. 5.8. Приклади різних моделей з твердих порід дерева: дуба (а), клена (б) і хвойних порід: сосна (в), ясен (д)

Вологість деревини являє собою відношення маси води, що міститься в деревині, до маси деревини в сухому стані. У разі свіжозпилених хвойних порід дерев вологість деревини може становити в середньому від 100 до 160%, а для твердих листяних порід від 50 до 130%. У свіжозрізаній деревині можна виділити такі фракції:

- вільна вода, яка заповнює клітини судин;
- зв'язана вода, яка насичена з клітинною мембраною;
- конституційна вода в складі з хімічними сполуками - вода не може бути вилучена за допомогою фізичних засобів, наприклад, шляхом сушки.

Сира деревина, яка зберігається протягом певного періоду часу, поступово втрачає вологу і її вологість досягає 10 - 20%. Природна сушка займає від шести місяців до кількох років, залежно від типу, розміру та вологості деревини після рубки дерева. Деревина, яка сушиться повинна бути захищена від дощу та сонця. Подальше зниження вмісту вологи можливе в результаті сушіння здійснюється в штучних умовах. Цей процес сушіння відбувається набагато швидше, ніж натуральним шляхом. Деревина з дуже високим вмістом вологи деформується в розмірах і може бути схильна до грибка. Слід пам'ятати, що якщо неправильно використовувати сушіння деревини, то вона поглинатиме вологу з навколишнього середовища, і набухатиме зазнаючи великих деформацій.

У процесі сушіння деревина стискається. Розбухання або усадка деревини за рахунок десорбції і абсорбції води змінюються в залежності від типу і щільності деревини. Це також суттєво відрізняється в залежності від анатомії деревини, а саме від напрямку волокон - найменше відбудеться змін в напрямку паралельному волокнам (менше 1%) і найбільше в тангенціальному напрямку (до кількох відсотків). Набухання і усадки викликає нерівномірний розподіл напружень в структурі деревини, що призводить до викривлення і розтріскування. Напрямок та величина усадки в процесі сушіння деревини в багатьох випадках може вирішити, як використовувати цей матеріал.

Теплоізоляційна функція найчастіше характеризується коефіцієнтом теплопровідності. Цей фактор залежить від виду дерева, його щільності, перенесення тепла по відношенню до

волокон, вологості і температури. Теплопровідність в напрямку, поперечному до волокон приблизно в два рази нижче, ніж уздовж волокон.

Міцність деревини визначається, як опір деревини до впливу зовнішніх факторів, що викликають руйнування. Міцність деревини залежить від багатьох внутрішніх і зовнішніх факторів. Наприклад, хвойні породи демонструють поліпшену стабільність, деревини, що містять дубильні речовини, смоли і олії. В рамках даного виду, деревина з гірських і північних районів є більш міцніша, а також деревина середнього віку і дерева зрізані в зимовий період. Деревина схильна до зносу за такими чинниками: клімат, хімічні речовини, навантаження і біологічний вплив мікроорганізмів та комах. Мікроби і комахи часто викликають в деревині і виробках дефекти.

Деревина схильна до грибків і плісняви, особливо у вологому і теплому навколишньому середовищі. Більшість таких організмів викликає розпад і різко знижує міцність деревини. Тертя, погодні умови, і високі температури також викликають погіршення виробів з деревини.

### 2.1.3 Основні механічні властивості

Одним з найбільш важливих параметрів деревини в якості конструкційного матеріалу є його механічні властивості. Аналізуючи ці властивості слід мати на увазі, що деревина є анізотропним матеріалом. Випробування механічних властивостей деревини вимагає врахування багатьох чинників, серед яких найбільш важливими є: анатомічний напрямок, велика кількість і розподіл структурних дефектів і вміст вологи. Найбільш важливі механічні випробування включають в себе статичні випробування на згин, стиск і розтяг.

Деревина має високу міцність на розтяг вздовж осі волокон, в той час як межа міцності під час розтягу перпендикулярно до волокон дуже мала і складає всього декілька відсотків міцності на розтяг вздовж волокон (таблиця 5.3). У разі випробувань на стиск, зниження міцності спостерігається, коли стискаюче зусилля діє під кутом 45° до осі волокна.

Таблиця 5.3 – Наближена межа міцності на розрив деяких порід дерева

Деревні породи	Міцність на розтяг [МПа]		
	Напрямок вздовж волокон	Поперек волокон	
Клен	189	10	6
Дуб	145	5.5	4
Вільха	140	3.5	2
Сосна	127	2.5	2
Ясен	111	2	4
Ялина	73,5	2	3

### 5.2.1.4 Приклади промислових порід дерев

#### *Листяні породи деревини*

**Ясен** включає бл. 60 видів дерев, що ростуть в помірних районах північної півкулі. Ясен є швидкозростаючим деревом, середнього розміру (висота 25-35 м, діаметр 100 см). Він вимагає родючого, пухкого, вологого ґрунту і він чутливий до морозу. Ясен нерівномірно зафарбований по довжині, є декоративним і дуже цінним деревом. Він є механічно легко оброблюваним, деревина низької міцності, особливо на відкритому повітрі; ясен не стійкий до впливу погодних умов. Він підходить для використання і виготовлення

меблів, плитки, дерев'яної підлоги, спортивного інвентаря, для будівництва човнів, автомобілів і літаків.

**Букова деревина** налічує близько 13 видів. Європейський бук дерево (*Fagus silvatica* L.) вимогливий до ґрунту і клімату. Він росте в Центральній і Західній Європі в умовах помірного клімату, на півдні Англії та Скандинавії, північній Бессарабії і на півдні Балкан (за винятком центральної і південної Греції), італійському півострові, Сицилії, Корсиці і півночі Іспанії. Його оптимальне середовище проживання розташоване у центральній частині Франції, Західній Німеччині, Югославії та Румунії. Він повільно зростає і досягає заввишки 40 м і діаметром 150 см. Деревина легко ріжеться і лушиться. Європейський бук має низьку міцність, схильний до дії грибків і комах, і не стійкий до впливу погодних умов. Бук застосовують для виробництва фанери, меблів і підлогових покриттів. Він також використовується для деревостружкової плити і деревоволокнистих плит, паперу та целюлози, спортивного інвентаря, бочок, ящиків, лавок, побутової техніки.

Деревина **клена** налічує близько 128 видів, більшість з яких росте в Азії. Вони також ростуть в Європі, Північній Африці та Північній Америці. Деревина клена є цінною деревиною, яка має хороші механічні властивості. Однак твердий клен важко обробляється через свою високу густину. Він використовується для шпону, меблів, музичних інструментів (це традиційна деревина для виготовлення скрипок, піаніно) для будівництва автомобільних, будівельних корпусів, деталей машин. Він також використовується для спортивного обладнання, наприклад: боулінгу, стрільбі з лука, бейсболі.

**Дуб**, як правило, повільно зростаюче дерево. Є близько 250 відомих видів дуба з яких 150 ростуть в Азії, 80 в Північній Америці і 20 в Європі. Деревина дуже популярна, яка має хорошу міцність і твердість, має серцевину стійку до комах, грибків і погодних умов, деревина довговічна також у воді. Він легко піддається механічній і поверхневій обробці. Типове застосування деревини дуба включають в себе: високоякісні меблі, облицювання, паркет, шпон. Дуб використовуються для наземного і підземного будування, гідротехніки, суднобудування, машинного обладнання і транспортних засобів, бочок та у виробництві деревоволокнистих плит, ДСП та панелей.

Деякі інші відомі листяні породи, в тому числі представники тропічних лісів, які мають високу міцність (чорне дерево, червоне дерево) використовуються для дорогих меблів та музичних інструментів.

#### Хвойні породи деревини

Сосна, ялиця, модрина всі вони належать до сімейства соснових.

**Ялиця** (близько 50 видів) росте тільки в північній півкулі, в основному в горах. Деревина має низьку довговічність, нестійка до комах та гниття і взагалі має невисоку якість. Вона використовується для виробів більш низького сорту, виробляють з неї фанери, стовпи, ящики, контейнери, гранули і т.д.

**Модрина** – це дерево, яке росте в горах у помірного північній півкулі. Швидкорослі дерева, які потребують багато світла. Деревина цінується за свою високу міцність і твердість, стійка до гниття. Вона підходить для оздоблювальних і будівельних цілей (як внутрішніх, так і зовнішніх). Вона використовується для будівництва яхт, катерів, для зовнішнього облицювання будівель, внутрішньої обшивки, меблів, фанери і деревинно-волокнистих плит.

**Сосна** – найбільший рід хвойних дерев, і найпоширеніший в північній півкулі. Вони добре пристосовуються до різних екологічних умов. Природний розподіл сосни коливається від арктичних і субарктичних регіонів Євразії і Північної Америки, на південь до субтропічних і тропічних районів Центральної Америки і Азії. Вона також росте в

помірних областях Південної півкулі. Велика розмаїтість середовища, в якій росте сосна, сприяє формуванню цього виду в багатьох формах і сортах. Довговічне дерево, що досягає зазвичай висоти 30 м, в більш сприятливих місцях сосна досягає більш 40 м (до 80 м) з діаметром понад 100 см. Сосновий ліс є одним з найбільш важливих в промисловості, оскільки, цінується за свою деревину і целюлозу. Сосна більш довговічна, ніж ялина. Вона широко використовується для виробництва вікон та дверей, покриття для підлоги, залізничних шпал, стовпів. Вона також використовується у художніх виробках з дерева, меблів, ДСП і ДВП, коробок, контейнерів.

**Ялина** швидко зростає; в залежності від того, де вона росте вона може досягти висоти 50 м і діаметром 200 см. Вона використовується для підлог і сходів; в гідротехнічному будівництві, для мостів, залізничних шпал, стовпів. Вона також використовується для шпону (внутрішня обробка), для облицювання, музичних інструментів, коробок; для виробництва целюлози і паперу та деревно-стружкової плити.

### **5.2.1.5 Основи деревні матеріали та їх застосування**

Природна тверда деревина використовується для технічного застосування після правильного сушіння, різання, формування та інших етапів обробки: просочення, фарбування, лакування.

Деревина може бути модифікована хімічним (наприклад, ацетилювання) або термічним способом – ці методи модифікації змінюють важливі властивості деревини, такі як поглинання вологи, стабільність розмірів, біологічна довговічність, міцність і колір, і, як правило, виникають зміни в хімічному складі деревини. Вони спрямовані на поліпшення типових недоліків деревини.

Термічно модифікована деревина (ТМД) – продукт м'якої породи деревини, які підходять для зовнішнього застосування, які мають підвищену стійкість до біологічної корозії, стабільність розмірів і зменшене поглинання води.

Деревина може бути також використовуватися у вигляді фанери, дерев'яної стружки, тирси або деревних волокон, а потім склеєних за допомогою клею або мінеральних в'язучих, часто під високим тиском і температури. Так виходять поширені відомі фанери.

Процеси, що ведуть до видобутку деревного волокна є більш складнішими, ніж виробництва тирси. Цей процес називається варінням і це включає в себе кілька різних процесів (хімічний, термомеханічний, механічний). Варка також є основним процесом у виробництві паперу і картону.

Основні деревні продукти описані нижче. Дивіться рис. 5.9 для ДСП, ДВП, фанери і деревинно-волокнистих та ізоляційних плит.

- ДСП - дошка виготовляється з деревної тирси, стружок лісопильних в поєднанні із в'язучим (смолою) шляхом стиснення і екструзії. Дешевий матеріал має високу густину.
- деревно-волокниста плита (ДВП) – складається з волокон твердої деревини або м'якої в поєднанні з воском і смолою, як в'язучим. Вона міцніша і щільніша ніж ДСП.
- дерево волокниста плита високої щільності (ДВПВ) – за аналогією є як ДВП, але більш щільніша і має більш високі механічні властивості, через високі рівні стиснення волокон.
- орієнтовно-стружкові плити (ОСП) – дошки, які виготовлені аналогічно деревно-волокнистим плитам, але замість деревних волокон нитки (пластівці), які застосовуються в процесі. Використання ниток забезпечує високі механічні властивості ОСП. ОСП може мати шорстку поверхню.



- фанера - деревні панелі виготовлені з деревного шпону – тонких шарів деревини. Вона може бути також отримана шляхом приклеювання шпону до ДСП. Використовується замість дорогої деревини, де є бажаний ефектний зовнішній вигляд дерев'яного продукту, а також хороша міцність і жорсткість. Це універсальний інженерний матеріал з високими механічними властивостями.

- деревно-волокнисті ізоляційні плити – ізоляційні матеріали з деревних волокон, які змішані зі смолою для тепло- і звукоізоляції. Їх теплопровідність прирівнюється до скловолокна.

Деревні матеріали також можуть бути додатково оброблені термопластами або іншими матеріалами. Деревно-полімерні композити (ДПК) з термопластичною матрицею додатково описані в наступному розділі.

Процес варіння може бути також застосований для отримання штучних целюлозних волокон і целюлози нанокристалів (ЦНК) з деревних відходів, таких як тріска і тирса. ЦНК представляють собою нові матеріали, які є міцнішими і жорсткішими, ніж вуглецеві волокна, їх основним недоліком є те, що вони мають високу гігроскопічність і вода може різко змінити їхні властивості. Матеріал в даний час є предметом широких досліджень.

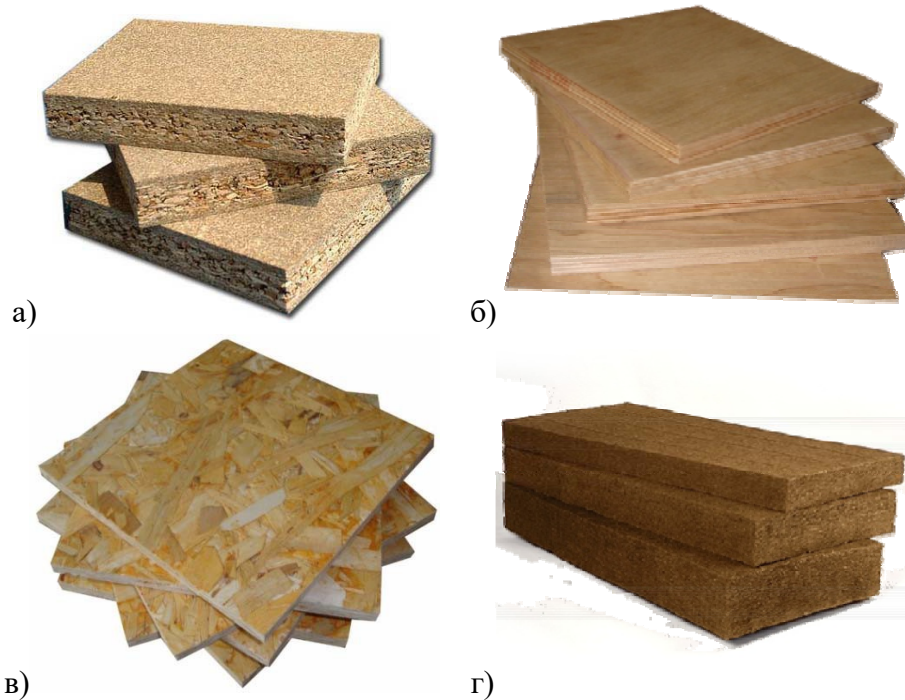


Рис.5.9 Приклади продуктів на основі деревини: ДСП (а), фанера (б), ОСП (в), деревно-волокнисті ізоляційні плити (г)

Інші і відносно нові підходи для поліпшення властивостей деревини, які застосовуються у будівництві є розробка технології (поперечний брус), де сконструйована дерев'яна панель, що складається з склеєних декількох шарів (зазвичай 3 - 7) деревини під прямим кутом один до одного. Вони, як правило, використовуються в якості готових будівельних елементів.

Структура панелі забезпечує його виняткову міцність, жорсткість і стабільність розмірів. Приклад застосування панелей показані на рис. 5.10



Рис. 5.10. Вітрова турбіна в Ганновері (проект Timber Tower)

## 5.2.2. Природні волокна

### 5.2.2.1. Природні волокна їх класифікація

Ліс, сільське господарство, текстильна промисловість – сьогодні більшість природних волокон, як і раніше, використовуються, щоб виробити одяг і утеплитися, прикрасити наші будинки, однак, вони також використовуються для промислових потреб і в якості компонентів композиційних матеріалів.

Термін «натуральні волокна» відноситься до волокон, які отримані в природі. Ми можемо розділити їх на рослинного, тваринного або мінерального походження (рис. 5.11). Рослинні і тваринні волокна є відновлюваними матеріалами і вони представляють найбільший інтерес для композитної промисловості. Якщо говорити про природні волокна в умовах виробництва композитних матеріалів, ми зазвичай маємо на увазі рослинні волокна. Нижче опис орієнтований на певну групу волокон.



Рис. 5.11. Класифікація натуральних волокон

Рослинні волокна можуть бути додатково розділені по тканині рослини або їхній частини. Якщо взяти волокна з абака (отримується з листя) і кокоса (видобувається тканин, оточуючих насіння кокосової пальми) вони з успіхом використовуються для технічних цілей. Тим не менш, незважаючи на велику різноманітність рослинних волокон, луб'яні волокна, що отримуються з рослини однорічні стебла, найбільш важливі для технічного застосування з точки зору їхніх механічних властивостей.

Найдавніші рослинні волокна, що використовується людством є льон і бавовна.

#### 5.2.2.2. Структура натуральних волокон та їх склад

Природні рослинні волокна являють собою багатоклітинні структури, що складаються з безлічі циліндричних клітин. Вони трохи схожі на сірники, але відрізняються один від одного за розмірами, формами і орієнтацією, в залежності від виду рослин.

Волокна можуть бути отримані у вигляді елементарних волокон або технічних волокон. Технічні волокна являють собою тисячі елементарних волокон, з'єднаних один з одним за допомогою так званих середніх пластин, які складаються в основному з пектину, лігніну і геміцелюлози. Елементарні волокна рослин складаються з целюлози, геміцелюлози і лігніну (хімічні компоненти були вже визначені на початку розділу 5.2).

Схема особливої елементарної рослинної клітини луб'яних волокон (так званий макрофібріл) показана на рис. 5.12. Вони складаються з порожнистої трубки, побудованої з декількома шарами первинної і вторинної стінки та просвіту клітин – порожнина в центрі макрофібріла. Просвіт розташований паралельно осі волокна по всій її довжині. Його присутність і наявність численних мікропор або капілярних пустот істотно впливає на здатність волокна поглинати і проводити воду. Первинна клітинна стінка утворена в початковій стадії розвитку самої клітини. Це зовнішня частина волокна, що складається в основному з пектину, геміцелюлози і лігніну. У первинній клітинній стінці мікрофібріл диспергує у вигляді аморфних речовин. Вторинна клітинна стінка є самим товстим шаром клітинного волокна, яка має вирішальне значення для його властивостей. Можна розділити на три різних групи, побудованих з мікрофібріла, що лежать паралельно один одному і розташованих по спіралі до осі волокна:

- вторинна стіна I виготовлена з целюлози, лігніну і геміцелюлози.
- вторинна стіна II виготовлена повністю з кристалічної і аморфної целюлози.
- вторинна стіна III виготовлена з целюлози, геміцелюлози і пектину.

Розмір мікрофібріла залежить від типу і розмірів зовнішнього волокна. Геометричні розміри цих волокон, особливо довжина волокна, залежить головним чином від розташування волокон всередині рослини. Як правило, волокна, які добували зі стебел і листя набагато більші ніж з фруктів і рослин насінневого походження.

Аморфні фази клітинного волокна присутні переважно в первинній клітинній стінці, що містить геміцелюлозу, лігнін і пектин, які пов'язують мікрофібріл і целюлозу разом, утворюючи мережу мікрофібрильної целюлози. Лігнін відіграє важливу роль гідрофобного сполучника, що підвищує жорсткості зв'язування целюлози і геміцелюлози.

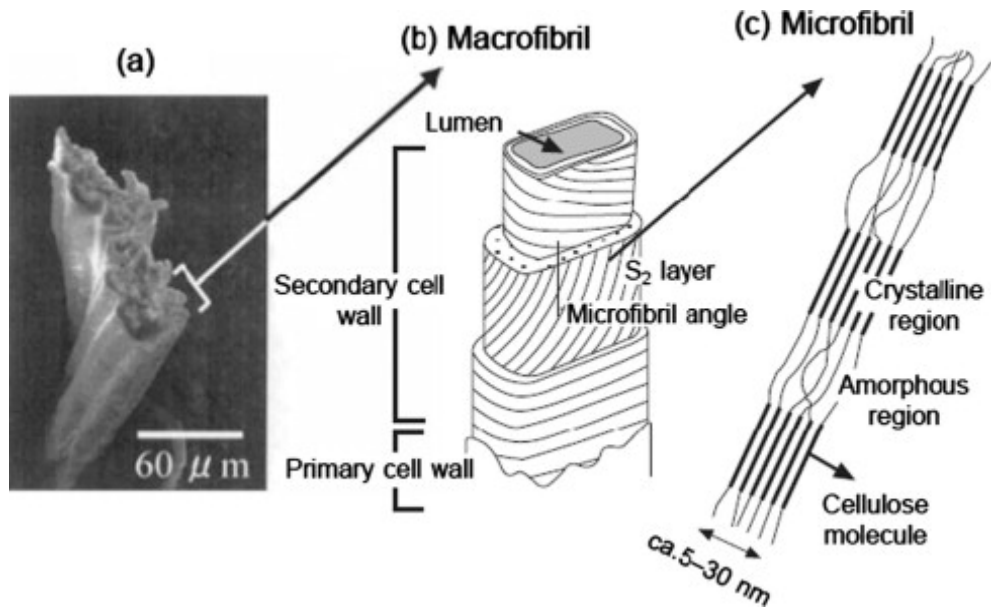


Рис. 5.12. Схема натурального волокна (Б, С) і мікрофотографія особливого кенафного волокна (а)

### 5.2.2.3. Природні властивості волокон

Як зазначалося раніше, лігноцелюлозні волокна виготовляються в основному з целюлози, геміцелюлози і лігніну. Склад впливає на фізико-механічні властивості, такі як густина, міцність на розтяг, модуль пружності, поглинання вологи і схильність до руйнування за різних умов (рис. 5.13). Властивості натуральних волокон залежать також від структури і дефектів присутніх в волокнах.

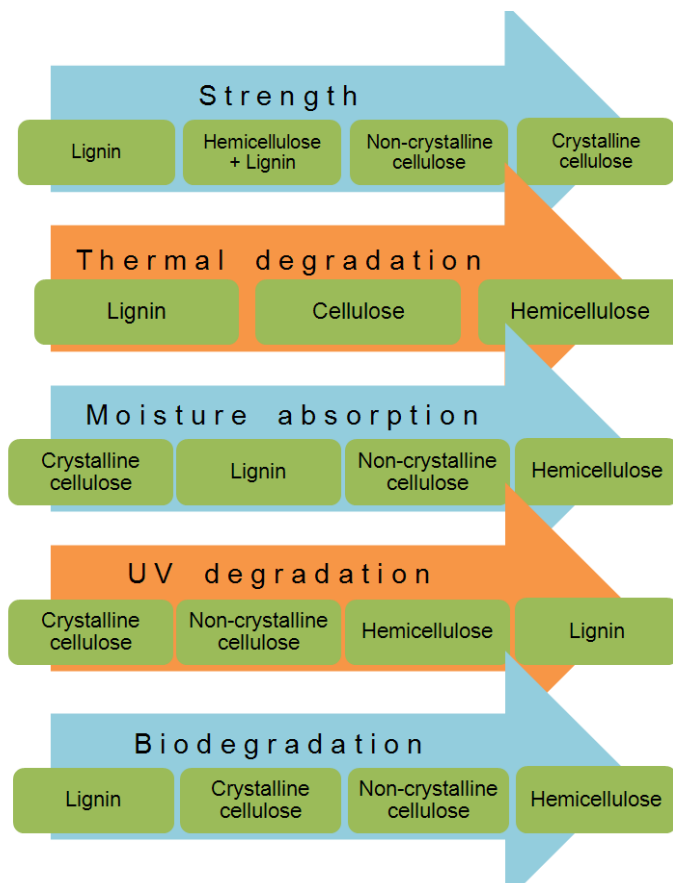


Рис. 5.12. Компоненти лігноцелюлозних матеріалів та їх властивості (від низьких до високих значень)

Рослинні волокна мають високу абсорбцію. Вода, яка може бути видалена (наприклад, під час сушіння) з волокон: гігроскопічна вода (адсорбована за допомогою молекулярної взаємодії), капілярна вода (утримується поверхневим натягом через в'язкість рідини). Здатність поглинати воду визначається структурою і хімічним складом волокна. Гігроскопічні речовини, такі як целюлози, геміцелюлози беруть участь у "полив" волокна шляхом утворення водневих зв'язків між молекулами води і доступних гідроксильних груп або  $-CH_2OH$  груп.

Рослинні волокна мають здатність поглинати вологу з навколишнього середовища в якому вміст вологи у волокні тісно пов'язаний з відносною вологістю повітря. Наприклад, вміст вологи у луб'яних волокнах, таких як льон або конопля при 60% відносній вологості приблизно дорівнює 9-11% і при 100% відносній вологості перевищує 20%.

Руйнування волокон під час розтягу відбувається в міжклітинних або внутрішньоклітинних ділянках. У волокнах з високим вмістом целюлози (див. таблицю 5.1), тріщини поширюються через слабкі межі між клітинами, тобто міжклітинно спричинивши перелом без виривання мікрволокон.

У волокнах з більш низьким вмістом целюлози тріщини поширюються через клітини, в результаті чого це призводить до внутрішньоклітинного перелому з вириванням мікрволокон. Максимальне подовження волокон залежить від ступеня кристалічності, орієнтації і кута нахилу мікрволокна до осі волокна.

Орієнтація мікрволокон целюлози визначає жорсткість волокна. Волокна стають жорсткими, негнучкими і мають високу міцність на розтяг, якщо мікрволокна паралельно орієнтовані до осі волокна. Рослинні волокна є більш пластичним, якщо мікрволокна орієнтовані перпендикулярно до осі волокна.

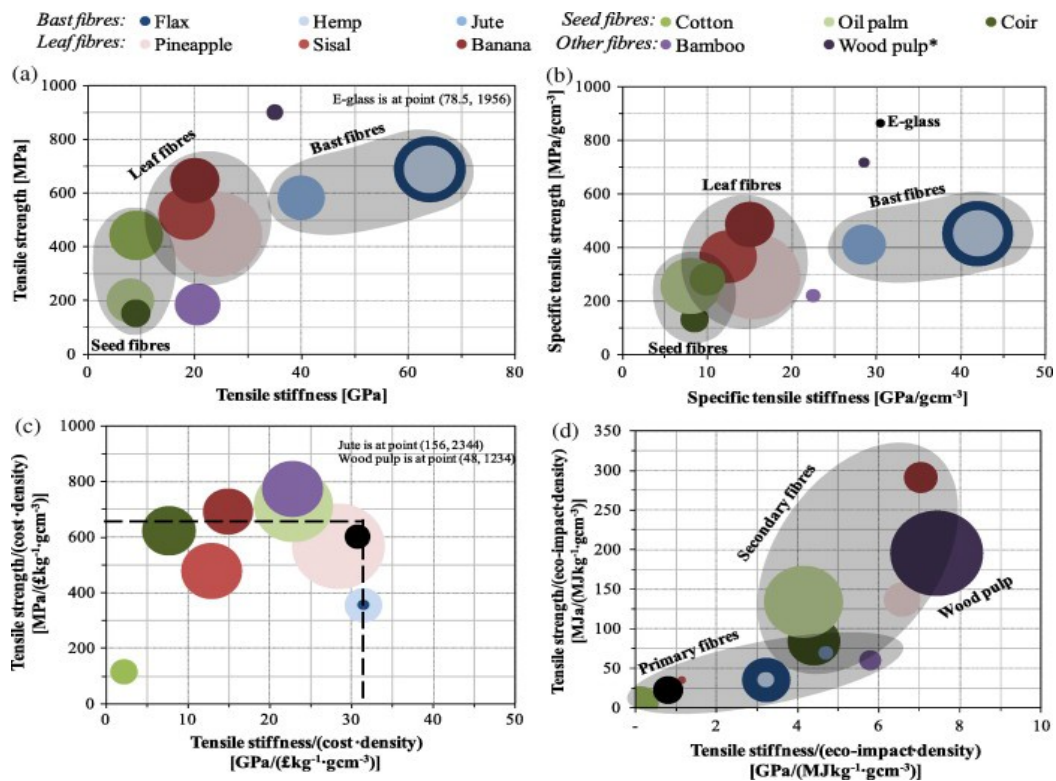


Рис. 5.14 Ешбі ділянки для різних рослинних волокон: абсолютні властивості при розтягу (а), механічні властивості при розтягу на одиницю щільності (б), межі міцності при розтягу в розрахунку на одиницю витрат (с), і міцнісні властивості на одиницю екологічного впливу (д)

На рисунку 5.14, ділянки Ешбі для найбільш важливих рослинних волокон, наведені для порівняння абсолютні властивості за розтягу, властивості при розтягу на одиницю щільності, властивості міцності при розтягу на одиницю вартості, а також властивості при розтягу на одиницю екологічного впливу, для різних категорій рослинних волокон.

Волокна поділяються на: луб'яні волокна (синій колір), волокна із листя (червоний колір) і насінніві волокна (зелений колір).

Стебла, листя і насіння мають різні функції в рослині і тому мають різний хімічний склад та структуру. Тому цілком виправдано, що волокна, отримані з цих частин рослини розрізняються за властивостями.

З точки зору абсолютних властивостей під час розтягу (рис. 5.14, а), луб'яні волокна мають високу міцність і твердість, що особливо актуально для рамі (китайської кропиви), льону і коноплі. Це відбувається через високий ступінь кристалічності целюлози (50-90%) і малі кути мікрволокон (2-10°) луб'яних волокон, які надають їм структурну цілісність необхідну для підтримки стебла. Також довжина волокна є ще однією з переваг (таблиця 5.4).

Листові волокна мають міцність від помірної до високої, але значно нижчу жорсткість ніж насінніві волокна, яка не має структурної ролі в рослині (вони мають низький ступінь кристалічності целюлози і великі кути мікрволокон) показують найнижчі властивості.

Таблиця 5.4. Морфологічні характеристики деяких волокнистих

Тип волокна	Довжина [мм]		Діаметр [мкм]
	Технічне волокно	Звичайне волокно	
Льон	300 - 900	13 - 60	12 - 20
Коноплі	1000 - 3000	5 - 55	16 - 50
Кенаф	900 - 1800	1.5 - 11	14 - 33
Джут	1500 - 3600	0.8 - 6	15 - 25
Рамі	<1900	>40	16 - 30

Густина всіх рослинних волокон приблизно однакова і в цілому значення знаходяться в діапазоні 1.3-1,6 г/см<sup>3</sup>. Саме тому аналіз спеціальних властивостей при розтягуванні волокон призводить до таких же висновків, що і для їх абсолютних властивостей під час розтягу. З урахуванням вартості волокон (рис. 5.14, б) джут і деревні волокна відрізняються серед інших волокон, що показують високі значення механічних властивостей під час розтягу на одиницю вартості. Проте, слід пам'ятати, що ціни можуть істотно відрізнятися в різних регіонах світу і вони залежать від вартості транспорту.

Аналізуючи таблицю 5.5 і рис. 5.14 слід враховувати, що зміна значень фізико-механічних властивостей волокон може бути досить значною. Це може бути пов'язано з різними сезонами і регіонами вирощування рослин. Властивості волокон, сильно залежать від умов зростання. Також вони залежать від ступеня зрілості рослини, способу, яким збирають волокна, способу отримання і обробки.

Таблиця 5.5 Фізико-механічні властивості натуральних і синтетичних волокон

Тип волокна	Густина [г/см <sup>3</sup> ]	Міцність на розтяг [МПа]	Модуль пружності [ГПа]	Видовження при розриві [%]
Льон	1,45	500–900	50–70	1,5–4,0
Коноплі	1,48	350–800	30–60	1,6–4,0
Кенаф	1,3	400–700	25–50	1,7–2,1
Джут	1,3	300–700	20–50	1,2–3,0
Бамбук	1,4	500–740	30–50	2
Луб'яне	1,5	300–500	10–30	2–5
Кокос	1,2	150–180	4–6	20–40
Е-скло	2,5	120–1800	72	2,5
Вуглець	1,4	4000	235	2
Кевлар 49	1,44	3600–4100	130	2,8

#### 5.2.2.4. Коротка характеристика окремих рослинних волокон та їх застосування

Волокна **льону** були отримані ще в доісторичні часи. Рослина, з якої її отримують (*Linum usitatissimum*) краще всього росте в північних помірних і помірно вологих широтах (рис. 5.15). Волокна льону виготовляються довжиною до 90 см і приблизно 12 - 16 мкм у діаметрі.

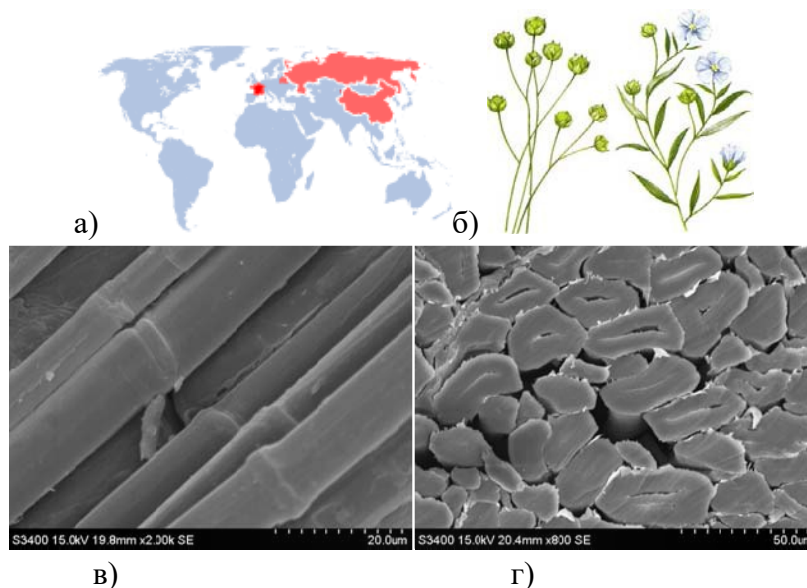


Рис. 5.15 Льон: (а) карта виробництва, (б) зображення рослини і (в) мікро-зображення волокон і їх перерізів

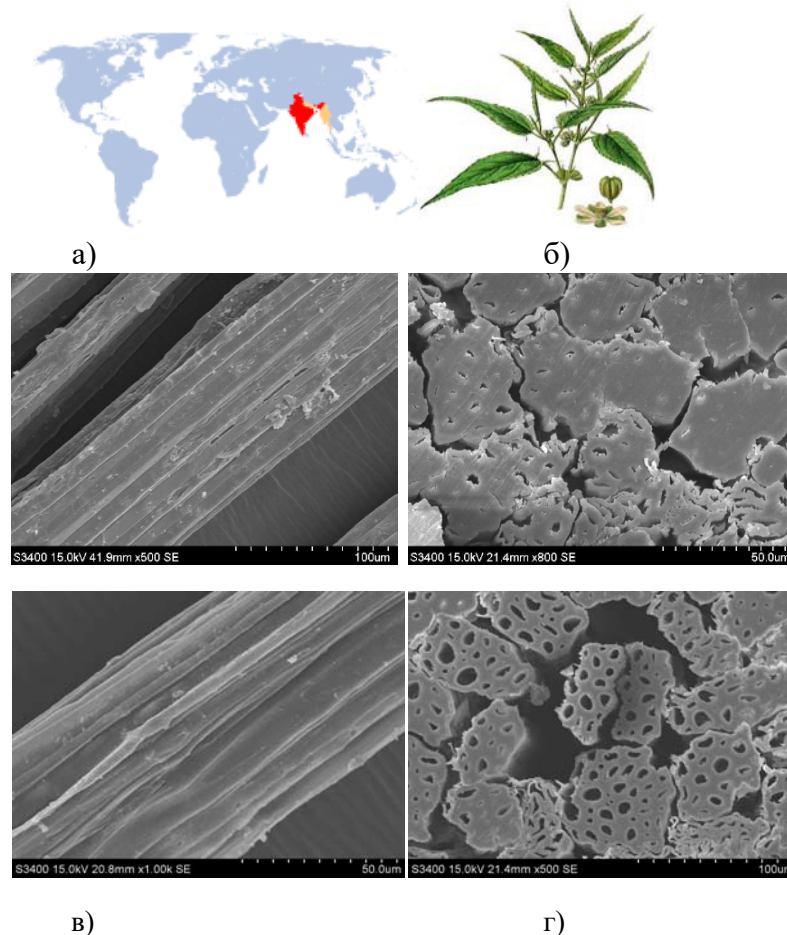


Рис. 5.16. Джут: а) карта виробництва, (б) зображення рослини, (в) мікро-зображення волокон і їх перерізів, (г) мікро-зображення волокна кенафу для порівняння

У текстильній промисловості вони використовуються для виробництва постільної білизни. Європейський Союз є найбільшим у світі виробником льону, за ним слідує Китай.

Крім того, Китай є основним покупцем сировини для переробки льону. Провідними виробниками льоноволокна є Франція, Бельгія і Нідерланди. Іншими великими виробниками є Китай, Білорусь та Російська Федерація.

**Джут** видобувається з кори білого джуту (*Corchorus capsularis*) і меншою мірою із джуту Тосса (*C. olitorius*). Рослини ростуть в тропічних низинних ділянках з вологістю 60 - 90%. Довжина волокна становить від 1 до 4 м і діаметром 15 - 25 мкм. З точки зору обсягу виробництва натуральних волокон вони поступаються лише бавовні.

Джут має високі ізоляційні і антистатичні властивості і є одним з найміцніших рослинних волокон. Більшість джутового волокна виробляють в Індії (близько 60%) і Бангладеші. Бангладеш є найбільшим експортером джуту (сирі волокна і джутові вироби). Джут використовується для виготовлення мішків (в основному), канатів, килимів, штор і т.д. Він також все частіше використовується для армування біокомпозитів та для заміни деревини в целюлозно-паперовій промисловості.

Аналогічні волокна, **кенаф**, отримують з рослини гібіскус, яка росте в тих же регіонах, що і джут в тропіках і субтропіках. Рослину культивують в Китаї, Індонезії та деяких інших країнах та регіонах на зразок Індії, Бангладеш, США, Малайзії, Південній Африці. Волокна видобуваються також з луб'яних рослин.

Як правило, джут, кенаф та інші натуральні волокна зі Східної Азії та Латинської Америки називають джут і суміжні волокна і виділяють як групу серед інших натуральних



волокон, якщо йдеться про якусь глобальну статистику ринку. Це друге найбільш важливе природне волокно поруч з бавовною на світовому ринку природного волокна.

Технічні волокна кенафу довгі, довжиною більше 2 м. Зазвичай з волокон кенафу і джуту виготовляють: мотузки, шпагати, грубі тканини, утеплювачі, панелі, мати, папір та будівельні композити.

Міцні **конопляні волокна**, отримують з лубу конопель рослини *sativa* L., яка є не дуже вимогливою рослиною і швидко росте. Діаметр волокна становить 16 - 50 мкм. Провідним у світі виробником конопель є Китай (рис. 5.16). Також це волокно виробляють в Європі (переважно у Франції, Німеччині і Великобританії та Україні), Чилі та КНДР. Китай є найбільшим експортером конопляного текстилю, він також експортує коноплі. Протягом багатьох століть коноплі використовувалися для виготовлення мотузок, полотна і паперу.

Довгі волокна конопель використовують у виробництві одягу та інших текстильних виробів. Короткі волокна конопель можна застосовують в ізоляції, ДВП. Змішані з вапном, піском, водою та іншими компонентами конопляні волокна утворюють цікавий будівельний матеріал (наприклад, Hempcrete), який може бути заміною для звичайного бетону. В даний час волокна також використовується в якості армування біокомпозитів.

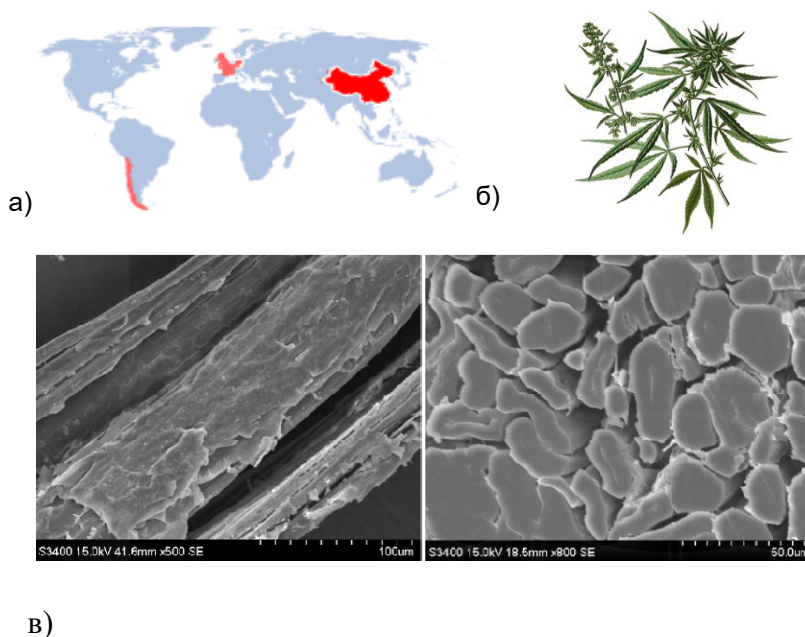


Рис. 5.16. Коноплі: (а) карта виробництва, (б) зображення рослини і (в) мікро-зображення волокон і їх перерізів

**Рамі** (*Boehmeria Nivea*) – це рослина з сімейства кропив'яних (рис. 5.17). Її волокна використовували протягом тисячоліть щоб робити тканину ("китайська білизна").

Волокна рамі є найдовшими і одними з найміцніших тонких текстильних волокон. Численними дослідження підтверджено хороші механічні властивості волокон рамі в діапазоні до 190 см в довжину, діаметр волокна становить 25-30 мкм. Недоліком є складна і трудомістка екстракція та очищення волокна. Волокно виготовляється в основному в Китаї, також іншими виробниками є: Бразилія і Філіппіни.

Невеликі кількості волокон імпортується в основному в Японію, Німеччину, Францію та Великобританію. Волокна використовуються для канатів, сітки, одягу. Вони розглядаються як цінний компонент біокомпозитних полімерів.

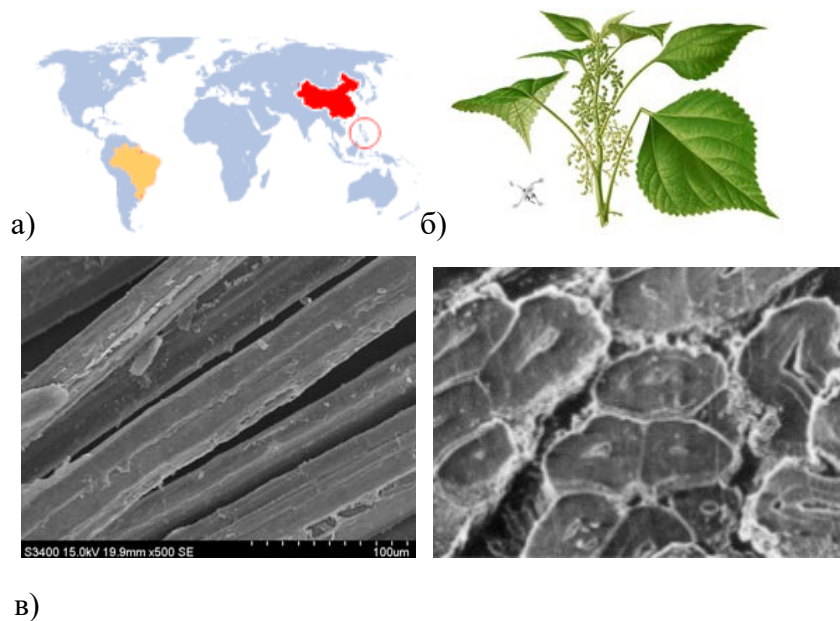


Рис. 5.17. Рамі: (а) карта виробництва, (б) зображення рослини і (в) мікро-зображення волокон і їх перерізів

**Абака** являє собою волокна з листя, витягнуті з абаки рослини (*Musa textilis*), яка являється близьким родичем банана, що росте у вологих тропіках. Волокна підтримують структуру листя і мають високі механічні властивості. Їх ще одна перевага в тому, що вони довгі, до 3 м, а також стійкі до солоної води.

Провідним в світі виробником абаки є Філіппіни. Абака також вирощується в Еквадорі та деяких країнах Південно-Східної Азії (рис. 5.18). Волокна використовуються для виготовлення мотузок, шпагатів, рибальських сіток, мішків.

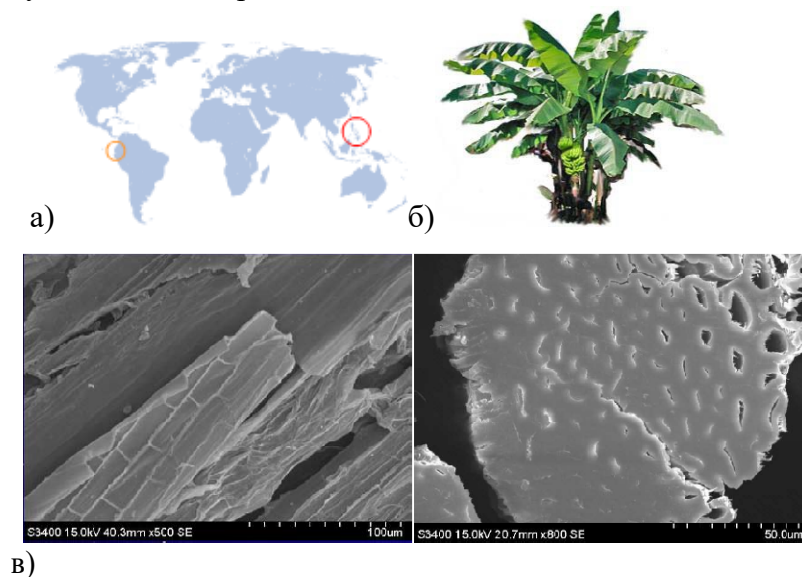


Рис. 5.18 Абака: (а) карта виробництва, (б) зображення рослини і (в) мікро-зображення волокон і їх перерізів

У деяких країнах м'якоть абаки також використовується для виробництва паперу сигаретних фільтрів, чайних мішків або паперових грошей. Крім того, це високоміцне

волокно використовується в якості армуючого термопластичного полімерного композиційного матеріалу, наприклад в запчастинах автомобіля Mercedes Benz.

**Луб'яне волокно (сизаль)** (рис. 5.19) отримують з листя агави *sisalana*, яка добре росте в жаркому кліматі, у тому числі в сухих приміщеннях. Волокна сизалю до 1 м в довжину, діаметром 200 - 400 мкм. Володіють високими механічними властивостями стійкі до дії багатьох несприятливих екологічних умов, але вони складні в експлуатації і не підходять для текстилю або тканини. Основними виробниками і експортерами волокна сизалю є: Бразилія, Танзанія та Кенія. Волокно сизаль традиційно використовується для виготовлення мотузок і канатів. Інші нові області застосування включають в себе мішені, спеціальний папір, фільтри, матраци, настінні покриття, килими або геотекстилі. Волокно може бути застосоване в біокомпозитах., гальмівних колодках (замінник азбесту), а також бути в якості будівельного матеріалу.

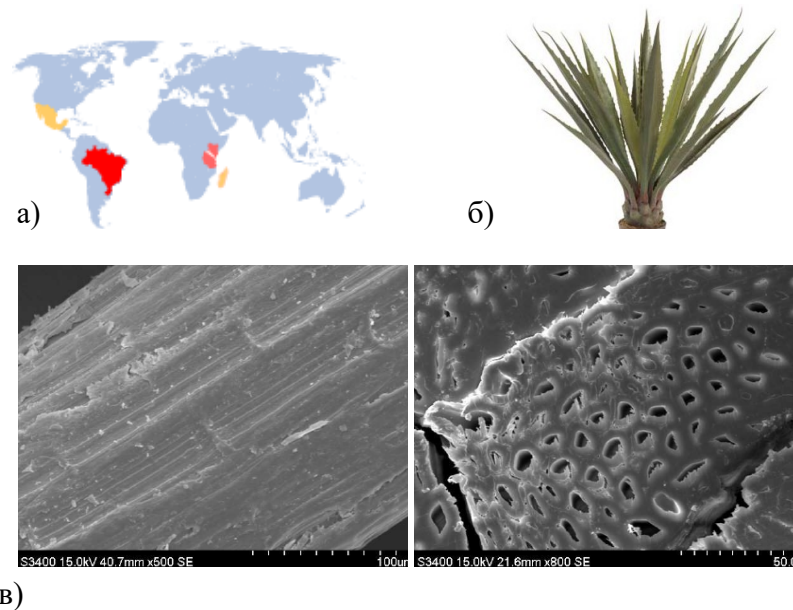


Рис. 5.19. Сизаль: (а) карта виробництва, (б) зображення рослини і (в) мікро- зображення волокон і їх перерізів

**Кокосове волокно** (рис. 5.20) видобувається з тканин, які оточують насіння кокосової пальми (*Cocosnucifera*). Існує два види кокосового волокна: коричневі волокна, отримані з дозрілих кокосових горіхів, і білі волокна, витягнуті з незрілих зелених кокосів. Довжина кокосового волокна досягає 35 см, а її діаметр становить від 12 до 25 мкм. Кокосове волокно містить велику кількість лігніну. Волокно має помірні механічні властивості, але проявляє хорошу антимікробну стійкість. Кокосове волокно виробляється в основному в Індії і Шрі-Ланці. Ці країни є головними експортерами, за якими слідують Таїланд, В'єтнам, Філіппіни та Індонезія. Біле кокосове волокно, як правило, використовується для виробництва мотузок і рибальських сіток. Коричнєве кокосове волокно використовується для виробництва матраців, мішковини, щіток, ізоляції і упаковок. В поєднанні з латексом застосовується також для автомобільних килимків.

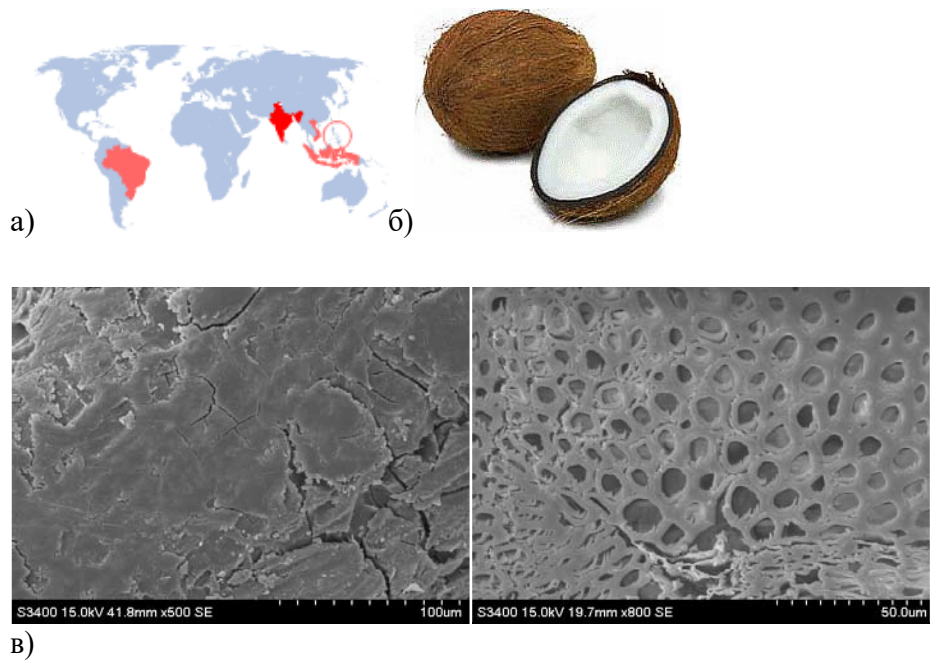


Рис. 5.20. Кокосове волокно: (а) карта виробництва, (б) зображення насіння рослини і (в) мікро-зображення волокон і їх перерізів

Вище наведені волокна відрізняються технологічним процесом їх одержання, з листя або насіння волокон (за винятком бавовни, дерева або бамбука). Застосування волокон в різних сферах представлено на рис. 5.21.

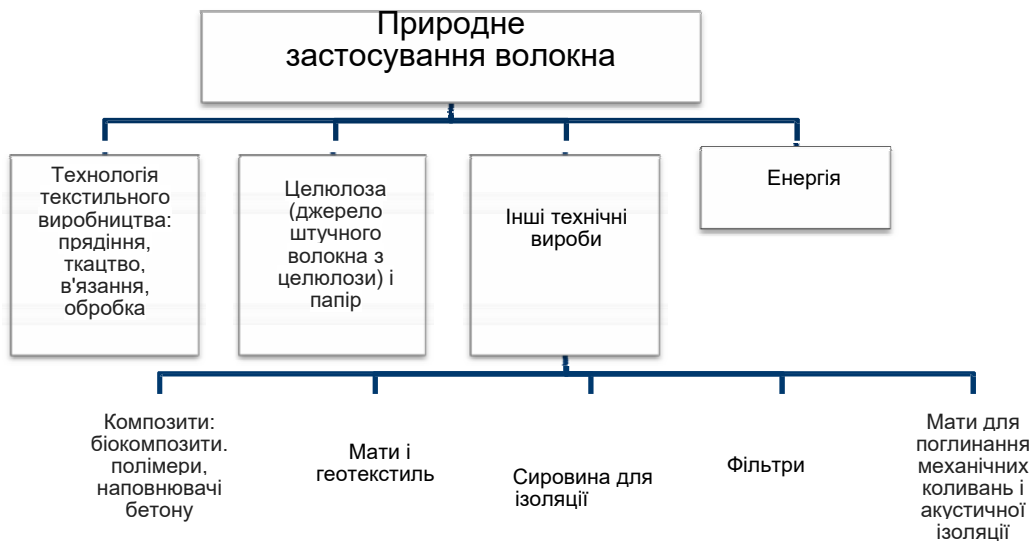


Рис. 5.21. Основні сфери застосування натуральних волокон

Довгі й короткі натуральні волокна, а також натуральні циновки волокна і тканин стають все більш і більш широко використовувані як компоненти вискоєфективних конструкційних матеріалів, а саме в якості армування біокомпозитів. У біокомпозитів є «зелені» композити з полімерної матриці (термопластичної або термореактивної).

## 5.3 Нові біоматеріали

### 5.3.1. Біодеградабельні матеріали

Існує кілька способів утилізації відходів. В даний час пропонується і практикується спалювання, оскільки воно є одним з найпростіших. Однак, цей процес продукує продукти отруйних речовин у навколишнє середовище, що у значній мірі впливає на здоров'я людини.

Ще одне рішення для утилізації синтетичних полімерів, особливо термопластів, є переробка. Проте цей метод не завжди є успішним, так як властивості продуктів, що переробляються, особливо механічні, не є такими ж, як вихідних продуктів. Крім того, деякі матеріали, які наявні в даний час на ринку, взагалі ніяк не утилізуються.

Матеріали біологічного походження, особливо ті, що ґрунтуються на біомасі, в багатьох випадках можуть бути легко розкладені – за допомогою ферментативного впливу бактерій, грибів, водоростей і інших живих організмів на вуглекислий газ, метан, воду і різні неорганічні сполуки, саме тому вони не залишаються в навколишньому середовищі. Цей процес називається біодеструкцією або біодеградацією.

#### 5.3.1.1 Процес біодеструкції

На сьогодні терміни "біодеструктивний" і "біодеградабельний" широко використовують як взаємозамінні і це неправильно. Тому важливо повернутися до визначень, зазначених у стандартах міжнародних організацій, тим паче, що у багатьох країнах існує система сертифікації таких матеріалів. Найважливіші з цих стандартів: ASTM-6400-99, EN13432, DIN V49000, ISO14855. Останній з них строго відноситься до терміну біодеградації.

Відповідно до рішення Європейської Комісії європейський стандарт EN 13432: 2000 був визнаний відповідним до Директиви 94/62 / EC про упаковку та відходи упаковки. Відповідно до цього стандарту, біодеструкцією є розкладання полімеру в двоокисі вуглецю, води і біомаси, викликане дією мікроорганізмів. Оцінка здатності до біологічного розкладання (як властивість матеріалу) заснована на вимірі кількості виділеного діоксиду вуглецю в певний момент часу процесу біодеструкції (EN 14046). Полімер буде визначений як повністю біорозкладний, якщо (в контрольованих умовах розкладання) він деградує на 90% менше як за шість місяців.

Для того, щоб матеріал був визначений як біодеструктивний або біодеградабельний він також повинен відповідати наступним критеріям:

- він не може створювати токсичні продукти розкладання (оцінка на основі вмісту важких металів);
- він не може негативно впливати на процес розкладу;
- він повинен пройти дезінтеграцію, а це означає, що матеріал повинен розкладатись на не розпізнані частинки в готовій розкладеній масі (без видимих забруднень - вимір відповідно до EN 14045).

Логотип, яка використовується для матеріалів, що класифікуються як розкладні показана на рис. 5.22.



Рис. 5.22. Етикетка для матеріалів сертифікованих як розкладні

Біодеструкція обумовлена ферментативною взаємодією між біоматеріалом та такими мікроорганізмами як бактерії, грибки, цвіль або дріжджі. Для того, аби цей процес активувався, необхідна наявність цих мікроорганізмів, а також ряд факторів, що стимулюють їх зростання, наприклад, відповідна температура (20-60°C в залежності від типу бактерій), потрібний кисень та вологість, відповідне рН-середовище (нейтральне або слабокисле).

Весь процес не є рівномірним і виконується в два етапи, як схематично зображено на рис. 5.23.

На першому етапі відбувається деполімеризація, на другому етапі проводиться процес мінералізації. Оскільки макромолекули полімерів мають досить великий розмір і нерозчинні у воді, мікроорганізми не можуть переносити їх безпосередньо в живих клітинах.

Таким чином, перший етап біодеструкції вимагає впливу позаклітинних ферментів поза організмом бактерій і грибів.

Дія ферментів викликає випадковий розрив зв'язків в основному ланцюзі полімеру і його розпад на більш дрібні частини та подальше відділення наступних мономерів від хребта.

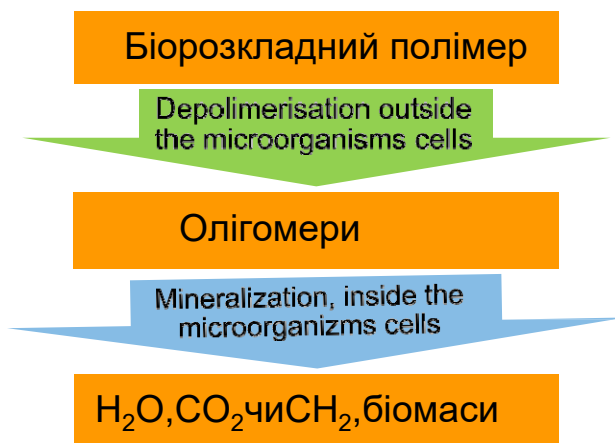


Рис. 5.23. Процес біодеструкції

Після того, як матеріал розклався, мономерні частини транспортуються в клітини мікроорганізмів, де відбувається мінералізація. Клітини мікробів отримують енергію від цього процесу. Продуктами процесу мінералізації є газ, вода, солі, мінерали і біомаса.

Деградація полімерів в навколишньому середовищі залежить від багатьох факторів. Деякі з цих факторів є безпечними для навколишнього середовища, наприклад, такі як тип і кількість мікроорганізмів, волога, рН-грунту, вплив ультрафіолетового випромінювання, в той же час існують фізико-хімічні фактори, наприклад, розміри і властивості зразків

(хімічна структура полімеру, його структура). Бічні розгалуження полімерного ланцюга можуть серйозно ускладнити процес біодеструкції, тому що чим більше є лінійних макромолекул, тим забезпечується більш легкий доступ ферментів. Крім того, в полімерному ланцюзі повинні бути присутні хімічні групи (складний ефір групи, гідроксильні) сприятливі для дії мікробів. Полімери з неврегульованою структурою, з низьким ступенем кристалічності, низькою молекулярною масою і низьким ступенем полімеризації характеризуються підвищеним біорозкладом. Також адсорбція води полімером стимулює процес біодеструкції, так як вона сприяє перенесенню ферментів з середини композиту до внутрішнього шару.

### 5.3.1.2. Визначення характеристик і приклади біодеструктивних полімерів

Біорозкладні матеріали можуть бути на біологічній основі (більшість) або на нафтохімічній. Ці два терміни: "на біологічній основі" і "біорозкладний" слід відрізняти один від одного. На рис. 5.24 показаний поділ полімерних матеріалів за їх здатністю до біодеградації і основною сировиною, яка використовується для їх виробництва. Далі приклади біорозкладних полімерів включають тільки біо-технології, оскільки вони більш важливі і частіше знаходять практичне застосування.

Біодеструкція	Так	PBSPCL	Суміші на основі біологічних і нафтохімічних пластмас, які піддаються біодеструкції (наприклад, PLA/PCL)	TPS, PLAPHA CA, CAP, CAB
	Ні	Традиційні пластмаси (наприклад: PE, PP, PET,PVC, PA6, ABS, Епоксидна смола)	Суміші крохмалю з поліолефінами, частково поліаміди на біологічній основі PVC біооснови (наприклад, PA 6,10)	На біооснові поліолефінів, поліуретанів, поліамідів (наприклад, PA 11, PA10,10)
		Нафтохімічні	Змішані	На біооснові
Сировини				

Рис. 5.24. Поділ полімерів і їх приклади

Біорозкладні полімерні матеріали зустрічаються в природі у вигляді тканин і клітин тварин, мікроорганізмів, водоростей. Деякі з цих природних полімерів модифіковані

(наприклад, за допомогою хімічних реакцій або фізичних процесів з використанням високого тиску, тепла, пластифікаторів і т.д.) та призначені для використання в якості конструкційних матеріалів. Біорозкладні полімери також можуть бути синтезовані з використанням низької молекулярної маси субстратів (наприклад, з глюкози). Поділ біорозкладних полімерів, де взято до уваги походження матеріалу представлено на рис. 5.25

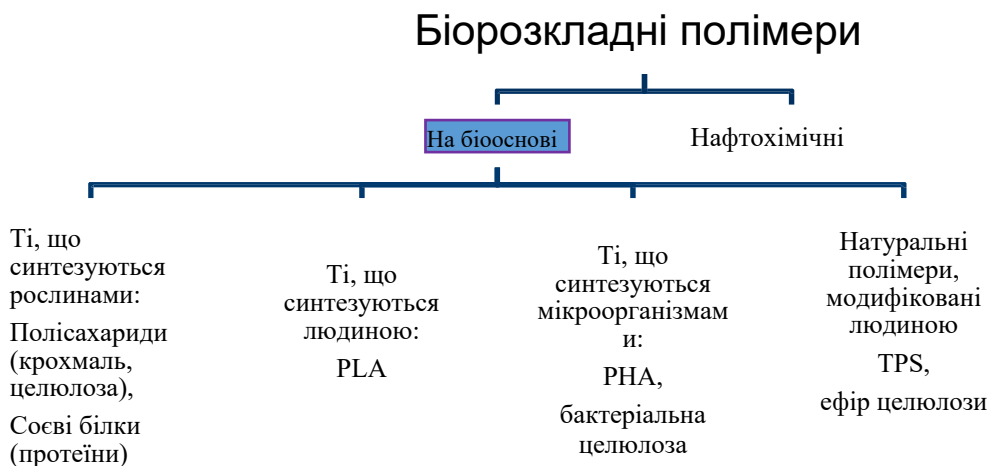


Рис. 5.25. Поділ біорозкладних полімерів з наведеними прикладами

Біорозкладні полімери – це широка група матеріалів з дуже різними властивостями. Проте, вони мають деякі спільні риси. Більшість з них характеризуються:

- густина в діапазоні 1.2-1.35 г / см<sup>3</sup> вище, ніж в поліолефіну, полістиролу, поліаміду;
- середні механічні властивості (низька міцність і жорсткість);
- низька температура плавлення, як правило, нижче 200 °С, дає можливість заповнити їх з натуральними волокнами;
- низький тепловий опір і низька термічна стабільність;
- порівняно високе поглинання води;
- антистатичні властивості, легкість фарбування;
- приємний запах нових продуктів і нагрітого пластику;
- біосумісність – це вирішальна властивість для розвитку біорозкладних полімерів, які використовуються в імплантатах і в носіях лікарських засобів в організмі, а також елементи медичного та реабілітаційного обладнання

Серед інших біооснов, які включають в себе біорозкладні матеріали, в природі зустрічаються такі полісахариди як крохмаль і целюлоза, що згадувалися раніше. Незважаючи на те, що целюлоза і крохмаль побудовані з повторюваних ланок глюкози, присутність інших хімічних зв'язків і різної фізичної структури роблять виділення крохмалю з рослини і його подальшу обробку значно простішою та дешевшою.

Властивості термопластичного крохмалю (ТПК) можна регулювати за допомогою вибору типу і кількості пластифікатора, умов обробки і вибору відповідного типу крохмалю (наприклад, з картоплі, пшениці, кукурудзи). ТПК має відносно низьку міцність на розрив і жорсткість. Що стосується властивостей при розтягуванні, деякі сорти ТПК можуть бути схожі на поліетилен. В умовах компостування інтегровані ТПК дуже швидко



розкладаються. У порівнянні з полімерами нафтохімічного походження, і навіть з іншими біорозкладними полімерами, ТПК є гідрофільним і чутливим до гідролізу. Через його низькі механічні властивості і низьку термостабільність, ТПК часто змішується з пластмасами для виробництва сумішей на біологічній основі і біорозкладних сумішей.

Глюкоза, отримана з крохмалю може бути використана в синтезі полілактиду (PLA) - його хімічна формула представлена на рис. 5.26. PLA є одним з найбільш перспективних і найпопулярніших біополімерів. Властивості PLA можуть змінюватись. Залежно від його структури і добавок, він може бути жорстким і крихким, жорстким і гнучким, прозорим або непрозорим. Полілактид і його суміші можуть бути заміниками широкого спектра нафтохімічних матеріалів (наприклад, PS, ABS, PP, HDPE, PET). Для того щоб полілактид розклався, його потрібно помістити в контрольовані умови компостування за температури близько 60 °C і відносній вологості повітря наближеній до 95%.

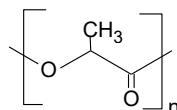


Рис. 5.26. Хімічна формула полілактиду PLA

Інші природні біорозкладні полімери, що використовують у виробництві товарів народного споживання виробляються бактеріями. Це полігідроксиалканоат (ПГА), як полілактиди, вони класифікуються як аліфатичні поліефіри. Різні види ПГА розрізняються по довжині аксильної групи в мономері (рис. 5.27).

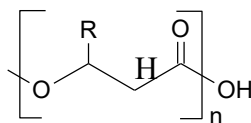


Рис. 5.27. Загальна формула PGA. «R» – алкільна група

Чим більше вона розвинена, тим менший ступінь кристалічності полімеру. Довгий ланцюг PGA є гумоподібним матеріалом з низькою температурою розм'якшення і низькою температурою склеювання. Найбільш відомі представники групи PGA: полі-3-гідроксибутират (PHB) і полі (3-гідроксибутират-со-3-гідроксивалер'ян) (PHV) – рис. 5.28. PHV може бути класифікований як короткий ланцюг PGA. Він має високу ступінь кристалічності і його механічні властивості аналогічні таким з PP, але більш крихким і термічно нестійким. У порівнянні з іншими біополімерами має хороші бар'єрні властивості. Сополімер PHV має вищу деформованість і гнучкість, поліпшену технологічність і поліпшену термічну стійкість в порівнянні з немодифікованим PHB-полімером.

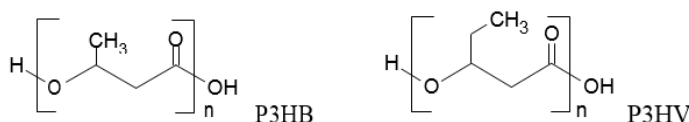


Рис. 5.28. Хімічна формула PHB і PHV

### 5.3.1.3. Область застосування біодеградабельних полімерів

Біорозкладні полімери в основному використовуються для виготовлення виробів коротких життєвих циклів. На сьогоднішній день ці полімери широко використовуються в пакувальній промисловості (сумки, пляшки, чашки, упаковки). Вони також використовуються для виробництва відер, одноразові столові прилади, підгузників або навіть для урн і шкатулок. У сільському господарстві та садівництві вони можуть бути

використані для феромонних пасток. Волокно полілактиду також використовуються і в текстильній промисловості.

Через зростання попиту на "екологічно чисті продукти", все більше спектр продуктів з біорозкладних полімерів застосовують у сфері споживчої електроніки, наприклад: гучномовці, клавіатури і комп'ютерної миші, мобільні корпуси, сенсорні екрани комп'ютерних корпусів, вакуум-засоби для чищення. У меншій мірі, біорозкладні полімери також використовуються в автомобільній промисловості або для спортивних товарів – приклади наведені на рис. 5.29.



Рис. 5.29. Приклади сучасних виробів з біорозкладних матеріалів: PLA корпус сенсорного екрану комп'ютера (а), PLA, використовуваний для повітряного фільтра Röchling Automotive (б), спінення PLA дошка для серфінгу (в)

Окремий і зростаючий ринок для біорозкладних полімерів в медицині. Важливе застосування включає в себе імплантати і скелети тканин, для яких використовують дані біополімери (такі як, PLA, PHAs, PCL, PGA), які забезпечують достатні механічні властивості і без шкоди організму деградує з часом в організмі людини, перед заміною їх біологічними тканинами немає необхідності додаткової операції з видалення цих біополімерів. Біорозкладні полімери також використовуються для безпечної доставки лікарських засобів і для виробництва хірургічних шовних матеріалів, хірургічних пов'язок, мембран.

Через їх низьку температуру обробки біорозкладні полімери також можуть бути хорошим вибором для матриць з натуральних волокон армованих композитів. Для покращення механічні властивості біорозкладних полімерів є потреба у армуванні біодеструктивними наповнювачами. Використання традиційних небіодеструктивних наповнювачів, таких як скловолокно, робить весь композиційний матеріал непридатним для компостування і значно знижує їх екологічне значення.

### 5.3.2. Небіодеградабельних матеріали

#### 5.3.2.1. Причини вибору небіодеградабельних матеріалів

Дехто може сказати, що небіорозкладні полімери є менш привабливими, ніж біорозкладні матеріали на основі живих організмів, оскільки вони не забруднюють навколишнє середовище і не потребують вичерпної сировини-нафти або газу. Однак, швидка деструкція не завжди є бажаною або важливим питанням.

На сьогодні біодеградація має сенс для обмеженого застосування, особливо для продуктів з коротким життєвим циклом, наприклад, упаковка продукції і деяких інших товарів народного споживання.

Для отримання міцних структурних довгострокових виробів і продуктів, які зазнають впливу зміни атмосферних умов, підвищених або змінюючих температур, необхідні більш стабільні матеріали.

Після виходу з ладу ці матеріали можуть бути зібрані в якості відходів і надалі їх перероблюють або піддають спалюванню для генерування енергії.

Виробництво біоматеріалів гарної якості може бути конкурентоспроможним для традиційних пластмас щодо механічних, термічних або інших фізико-хімічних властивостей, оскільки воно є однією з головних цілей так званої "зеленої хімії".

На даний час існують різноманітні полімери, тому вони утворюють різноманітні сімейства. Вони включають в себе модифіковані природні полімери (крохмаль, целюлоза, лігнін) або штучні матеріали, отримані за допомогою біологічного, хімічного або термохімічної конверсії біомаси та подальшої полімеризації. Вони можуть бути розділені на такі групи як: складні полієфіри, полісахариди, поліаміди, поліолефіни. Деякі з них дуже чутливі до деструкції, а інші навпаки стійкі.

Таблиця 5.6. Порівняння деяких біорозкладних і біодеструктивних полімерів (L – низький, M – середній, H – високий)

Властивість матеріалу	TPS	PLA	PHA	bio-PE	bio-PA
<b>Фізичні властивості</b>					
Щільність	H	M	M	L	L
Міцність і жорсткість	L	M – H	L – M	L M	M – H
Тепловий опір	L	L – M	M	M	M – H
Водопоглинання	H	M	M	L	L
<b>Кінець життєвого циклу</b>					
Повторне використання	L	L	L	H	M
Біорозклад	H	M	H	L	L
<b>Проблеми ринку</b>					
Ціна	M	M	H	L – M	H
Наявність	H	H	L	M	M

Важко порівнювати їх, так як навіть у межах одного типу полімеру, вони можуть мати дуже різні властивості (наприклад, полігідроксикарбонати можуть бути одночасно жорсткими і крихкими, а також гумоподібними).

### 5.3.2.2. Приклади небіодegradабельних біоматеріалів

Біоматеріали на основі полімерів, які за своєю хімічною структурою і властивостями відповідають традиційним широко вживаним пластмасам на основі нафтопродуктів. Найвідомішим і найбільш широко використовуваним серед них є біополіетилен. Він виготовляється шляхом ферментації біомас. На першій стадії крохмаль (який є в цукровій тростині або інших рослинах, таких як кукурудза або картопля) зазнає перетворення на етанол, який потім переганяють і піддають дегідратації для отримання етилену, який в кінцевому рахунку полімеризується. Етилен, отриманий з біоетанолу також може бути використаний для виробництва полівінілхлориду. Останній добре відомий і широко

використовуваний нафтохімічний полімер, який може бути отриманий з біомаси поліетилен терефталату (ПЕТ).

На відміну від раніше розглянутих біорозкладних матеріалів, багато небіорозкладних біополімерів мають свої хімічні аналоги серед нафтохімічних полімерів. Вже раніше згадані поліолефін, ПЕТ і PVC пластики отримують з рослинної сировини таким чином, щоб з точки зору структури і властивостей вони були наближені до матеріалів, отриманих з нафтопродуктів. Водночас існують матеріали на основі біомаси, які не мають аналогів серед поширених пластиків. Такими є деякі з дволанцюгові біополіаміди (РА 1010 РА 11, РА 610, РА 1012), виготовлені частково або повністю з рослинних олій. Властивості цих матеріалів можуть бути наближені до відомих нафтохімічних продуктів РА 6 і РА 12.

Також поліуретани (пінополіуретани або термопластичні поліуретани) можуть бути отримані з використанням похідних рослинних олій, таких як природні олії поліоли (ПМП) або біополіоли. Наукові дослідження показують, що за фізико-механічними властивостями поліуретани на основі біоматеріалів є подібними до поліуретанів, які виготовляються із сирової нафти.

### **5.3.2.3. Застосування небіорозкладних полімерів**

Небіорозкладні полімерні матеріали на основі біомас є цікавою альтернативою для часто використовуваних пластмас. Такі біополімери, як поліолефіни з цукрової тростини або деякі біоматеріали ПЕТ можуть знайти ті ж застосування, що і їх аналоги з нафтохімічних продуктів. На сьогодні біополіетилен сортують за призначенням: для надувних подушок, вилитих подушок та для упаковок (в основному). Новий біополіетилен привернув увагу таких великих компаній, як: Coca-Cola, Danone, P&G, Johnson & Johnson та інших, які випустили свої продукти в нових упаковках з біополіетилену. Біополіетилен також був використаний для виробництва сидінь на стадіоні (так звані «солодкі» місця) замість «звичайних» сидінь на стадіоні «Амстердам Арена» в Нідерландах. Нові дві тисячі сидінь вже встановлені і тепер керівництво стадіону має наміри замінити інші 52 тис. місць на сидіння із «зелені».

Біоматеріали biopolyamides ( з поновлюваним вмістом від 20% до 100%) і їх композитів можуть бути використані в якості заміни нафтохімічних поліамідів, таких як РА 6 або РА 12, а також для інших конструкційних пластмас. Вони призначені в основному для автомобільної промисловості (гідравлічних систем зчеплення, пневматичних гальмівних систем, паливних мереж і інших додатків (наприклад резервуар кінця радіатора Toyota Camry виготовлений з використанням РА 6, 10 композиту), ІТ галузі (наприклад, корпуси для портативних електронних пристроїв ), спортивне обладнання, а також для текстильних виробів і покриттів. Нажаль, їх ціна все ще значно вище, ніж для традиційних поліамідів.

### **5.3.3. Біокомпозити**

Термін «*біокомпозити*» має широке значення і відноситься до композитів, де щонайменше один з компонентів є або на біологічній основі або біорозкладний. Це визначення охоплює широкий спектр матеріалів. Однак на практиці тільки ті біокомпозити, які містять матрицю з біоматеріалів або заповнених рослинних волокон мають важливе значення. Далі біокомпозитна характеристика фокусується на композиційних матеріалах з різними матрицями, наповнених натуральними волокнами, які найбільш широко використовуються серед біокомпозитної групи матеріалів.

Натуральні волокна армовані композитами (НВАК або НВК є найбільш популярним видом біокомпозитів, як в наукових дослідженнях, так і користуються попитом на ринку). Довгі або короткі промислові рослинні волокна, як правило, використовуються в якості армування біокомпозитів. Тут тільки луб'яні волокна (крім бавовни) є доступними за ціною в усьому світі у вигляді безперервних ниток і текстильних тканин, які можуть бути використані для виробництва композитів, що мають покращені властивості. Слід зазначити, що рослинні наповнювачі в інших формах, таких як деревна тирса, деревні стружки, подрібнене лушпиння рису, кукурудзи, горіхів, також часто вводять в полімерну матрицю. Деревне борошно, деревна тирса є популярними і широко використовуються в усьому світі у виробленні технічних волокон, а джут, кенаф, сизаль, коноплі, бамбук найбільш часто використовуються в якості біокомпозитних наповнювачів. Композити, що складаються з термопластичної матриці і деревного наповнювача (наприклад, деревної муки) називають *дервно-полімерними композитами* (ДПК).

### **5.3.3.1. Переробка природних волокнистих композитів**

Для біокомпозитів, армованих натуральними волокнами, можуть бути використані як термопластичні і термореактивні смоли. Проте, термореактивні смоли роблять виріб з біокомпозиту не придатним для вторинної переробки. З іншого боку, термопластичні смоли мають обмеження по обробці через більш високу в'язкість розплаву і більш високі температури обробки, які можуть перевищувати температуру термічної стабільності натурального волокна, що сягає 200-210 °С.

Таким чином, поліпропілен (PP), полівінілхлорид (ПВХ) і поліетилен високої щільності (PE) в основному використовуються в якості матриць композиційних матеріалів, так як вони можуть оброблятися нижче температури термічного розкладання рослинного волокна. Навіть були успішні спроби використання полістиролів (ПС), поліамідів (ПА) і біорозкладних біополімерів (в основному термопластичний крохмаль і полілактид). Вибір підходящої матриці для композиційного матеріалу залежить від характеристик застосування продукту і дизайну. ПВХ має хороші механічні властивості, але більш є крихким ніж поліолефіл; PE і PP мають більш високу пластичність, гарну міцність і еластичність, однак вони зменшуються при низьких температурах. З іншого боку, додавання рослинних волокон до біорозкладної матриці призводить до повністю біорозкладного композиційного матеріалу, але, водночас, схильного до швидкого старіння.

Домінуючу роль в обробці ДПК грає екструзія, яка є відносно простою в разі продуктів, що містять приблизно 40-50% наповнювача рослин. Це може бути організовано з використанням звичайних екструзійних ліній, тобто екструдерами з одним гвинтом або двошнековими екструдерами з відповідним гравіметричним дозатором. Можна використовувати більш високу кількість наповнювача, до 95%, але це вимагає використання спеціалізованої екструзійної лінії, що збільшує витрати на виробництво. В процесі екструзії різних видів біокомпозити будівельних профілів і панелей можуть бути виготовлені такі, які характеризуються високою жорсткістю, міцністю і більш високою стійкістю до впливу вологи в порівнянні з виробами з деревини. Основний метод обробки використовується для лубів або листів рослинних волокон композитів. Зокрема, для великорозмірних панелей та інших виробів, а також для шаруватих композитів корисним є метод компресійного формування. Процес є популярним для біокомпозитів термопластичних і термореактивних матриць. Це дозволяє виробляти високоякісні композити, армовані довгими волокнами матів і тканини. Дуже популярний метод для виготовлення НКЦ, що містять до 50% коротких натуральних волокон є лиття під тиском. Цей процес при високому вмісті

наповнювача вимагає попередньої підготовки гранул із суміші полімеру і наповнювача. Залежно від технології прийнятої обробки композити виходять з різними властивостями. Інші методи, які можуть бути використані для виготовлення НВК включають в себе такі види: для термореактивних шаруватих композитів, для ручної витримки, процесу RTM або вакуумної інфузії.

### 5.3.3.2. Властивості біокомпозитів та їх переваги

З точки зору абсолютних властивостей при розтягуванні в залежності між різними біокомпозитами армованими волокном, вони схожими до традиційних пластмас. Композити з довгими, спрямованими в одному напрямку волокнами демонструють найвищі міцнісні властивості (міцність, а також жорсткість) за навантаження паралельно напрямку орієнтації волокон. Мультиаксальне армування забезпечує високу жорсткість і міцність, навіть якщо навантаження передається об'єктом біокомпозиту в різних напрямках. Короткі, армовані литтям під тиском композити демонструють відносно низьку ефективність по армуванню (процес вприскування запобігає введенню волокон з довжиною, що перевищує критичне значення для ефективною передачі навантаження), також важко заповнити матеріал з високим вмістом рослинних волокон (які схильні до теплового подразнення) під час процесу лиття розплавленого пластику, змішаного з наповнювачем. На рис. 5.30 наведено приклади мікроструктур різних коротколанцюгових армованих полімерів, отриманих методом лиття під тиском і які підлягають випробуванням на розтяг – волокна частково витягують з матриці і пустот. Неткані NFC показують проміжні властивості між характерними для коротких пластмас та матеріалами армованими волокном. Проте, неткані біокомпозити випереджають односпрямовані і багатовісні НВК з точки зору власності на одиницю вартості, в той час як лите формування композитів можна порівняти з односпрямованим до них.

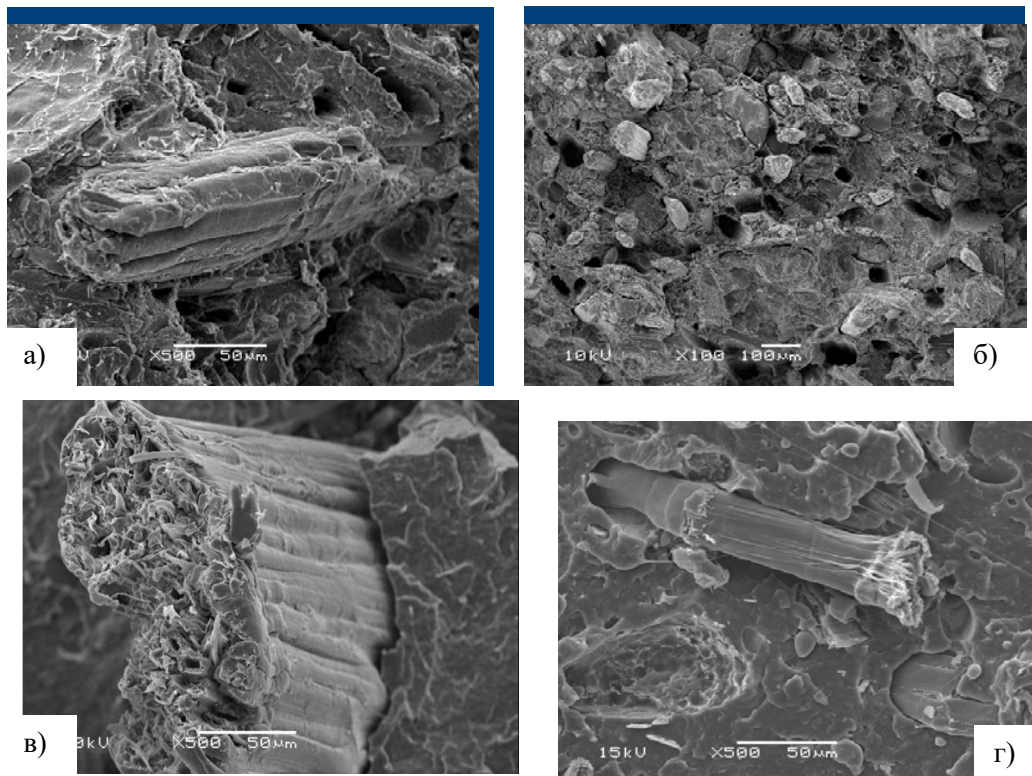


Рис. 5.30. Розтягування поверхонь руйнування різних ливарних НВК короткого волокна: PLA / деревне борошно (а), TPS / волокно кенафу (б), PP / волокно сизалю (в), біоматеріал PA / лляне волокно (г)

На рис. 5.31 показані діаграми вибору матеріалів (Ешбі ділянок) для обраних термопластів або реактопластів армованих випадковими короткими або довгими вирівняними рослинними волокнами.

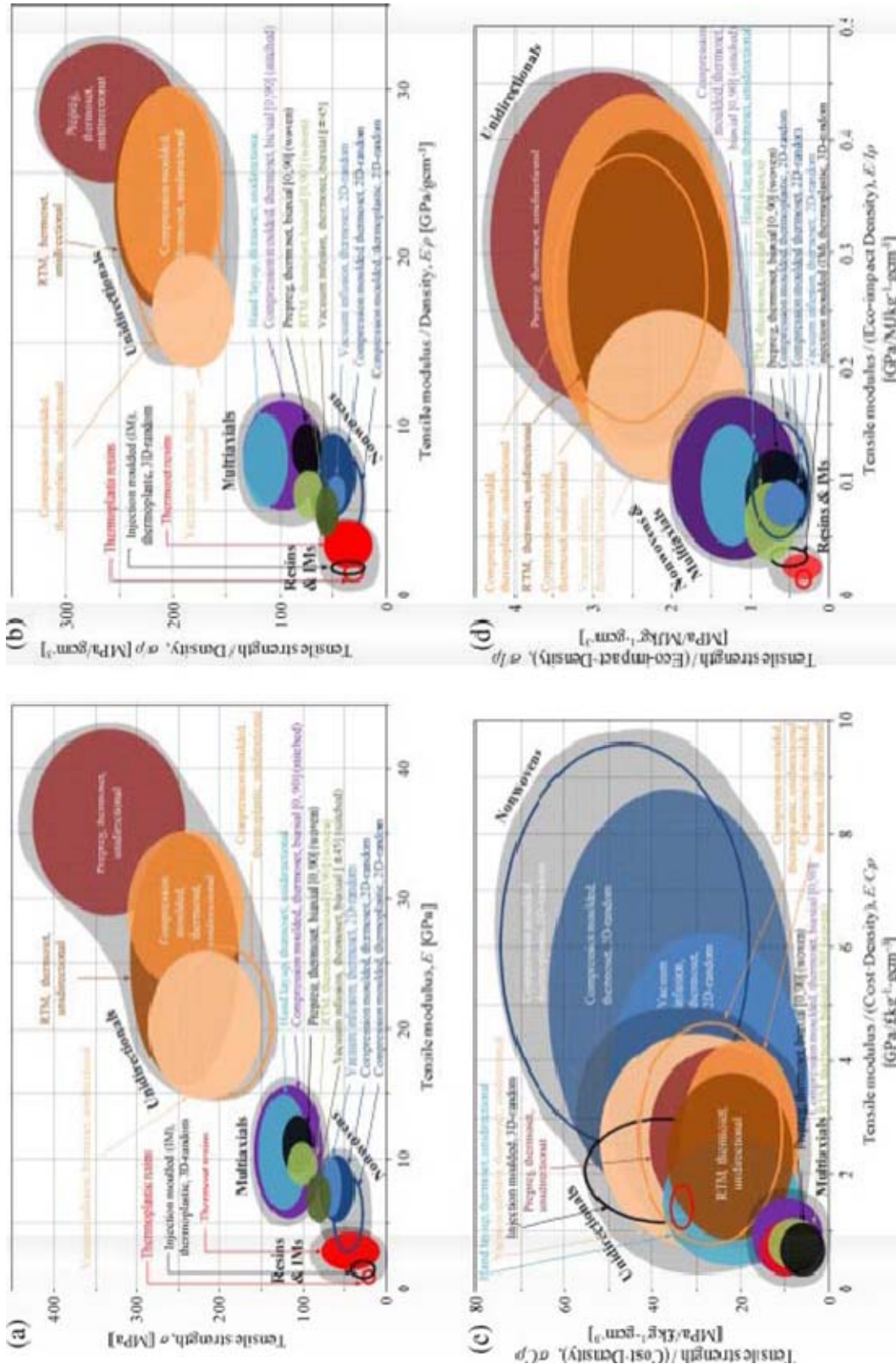


Рис. 5.31. Ешбі ділянки для популярних біокомпозитів з термопластичних (незаповнених повітряних куль) або термореактивних (заповнені повітряними кулями) матриць: (а) абсолютні властивості, (б) специфічні властивості, (с) властивості на одиницю вартості, (г) властивості на одиницю екологічного впливу

У порівнянні з іншими інженерними матеріалами, пластмасами і полімерними композитами, НВК мають нижчу абсолютну жорсткість і міцність, ніж вуглецеві сталі і композиційні матеріали. Металеві сплави цинку, міді і алюмінію також демонструють більш високу міцність. Традиційні матеріали з властивостями, аналогічними НВК, це деревина і деревні матеріали та інші будівельні матеріали (такі як цегла і бетон). Проте, полімерні композити в цілому і, зокрема, НВК, мають низьку густину, їх специфічні властивості при розтягу більш цікаві у порівнянні з іншими інженерними матеріалами, ніж абсолютні властивості (рис. 5.32). Тобто багато з НВК матеріалів можуть показати аналогічні або навіть кращі властивості в порівнянні з деякими металами та їх сплавами, у зв'язку з набагато нижчою питомою густиною. Сталь, яка має дуже високий модуль пружності при розтягу має нижчі властивості з точки зору жорсткості, в той час як НВК важко конкурувати з точки зору міцності з алюмінієвими сплавами низької щільності.

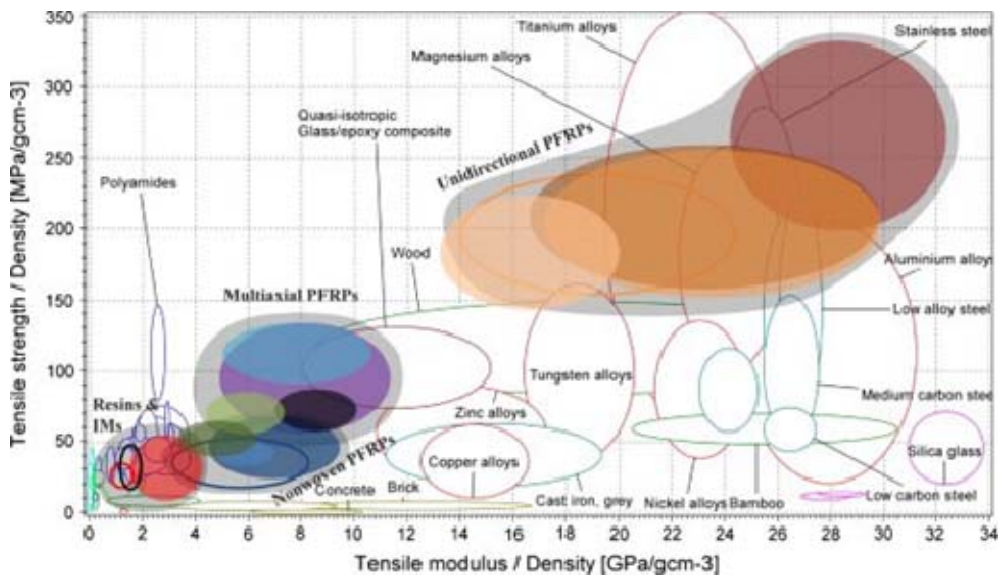


Рис. 5.32. Ешбі ділянки порівняння питомого модуля пружності при розтягуванні і питомої міцності на розтяг обраних біокомпозитів з іншими інженерними матеріалами

Натуральні біокомпозитні волокна часто порівнюють з скловолоконними композитами, і вони можуть конкурувати між собою. У порівнянні зі скловолокном, натуральні волокна:

- мають набагато нижчу густину (густина натуральних волокон, як це було показано в таблиці 5.4, як правило, в діапазоні 1,3 - 1,6 г/см<sup>3</sup>, в той час як густина скловолокна складає приблизно дорівнює 2,5 г/см<sup>3</sup>) і, таким чином, можна порівняти специфічні властивості під час розтягу,
- легкозаймисті (скловолокно лише плавиться під час спалювання відходів),
- піддаються біологічному розкладанню, компостуванню, складаються з біорозкладної матриці (наприклад, PLA), вони мають біорозкладний композитний матеріал,
- отримані з відновлюваних джерел (навіть в один рік життя рослин),



- не є крихкими і не виробляють небезпечний пил при механічній обробці (механічна обробка скловолокна є небезпечною для здоров'я людини, так як скляний пил може бути легко поширений в легені та інші частини тіла і тканин),
- біокомпозити не мають гострих країв,
- пропонують більш високі значення поглинання коливань, згасання звуку,
- кращі теплові та електричні ізолятори,
- можуть використовуватися в естетичних цілях: біокомпозити, заповнені деревом або натуральним волокном наповнювача, можуть мати «природний» зовнішній вигляд, древоподібний погляд, цікаві текстури.

Основний фактор, що натуральні волокна можна назвати більш екологічно чистими, ніж для скловолокна. Більшість досліджень, проведених на НВК і АСП (армовані скловолокном пластмаси), в яких використовували метод аналізу життєвого циклу (АЖЦ), щоб оцінити вплив на навколишнє середовище цих матеріалів і порівняти їх, показали, що НВК як екологічно чистий продукт переверщує АСП за більшістю показників продуктивності – переваги з натуральних волокон в порівнянні зі скловолокном найвиразніше видно на стадії виробництва і в кінці життя.

Але чи можуть НВК насправді конкурувати із композитами зі скловолокна з точки зору механічних властивостей в реальних виробках? Збільшення числа НВК в автомобільній промисловості показує, що це можливо. Рис. 5.33 допомагає нам порівняти абсолютні і специфічні властивості при розтягуванні НВК з АСП аналогічної фракції волокон. Тут різні складові типи були розглянуті на основі матричного типу (термопластичного або терморезактивного) і форми арматури (коротких волокон, нетканих матеріалів, мультиаксіальних і односпрямованих волокон).

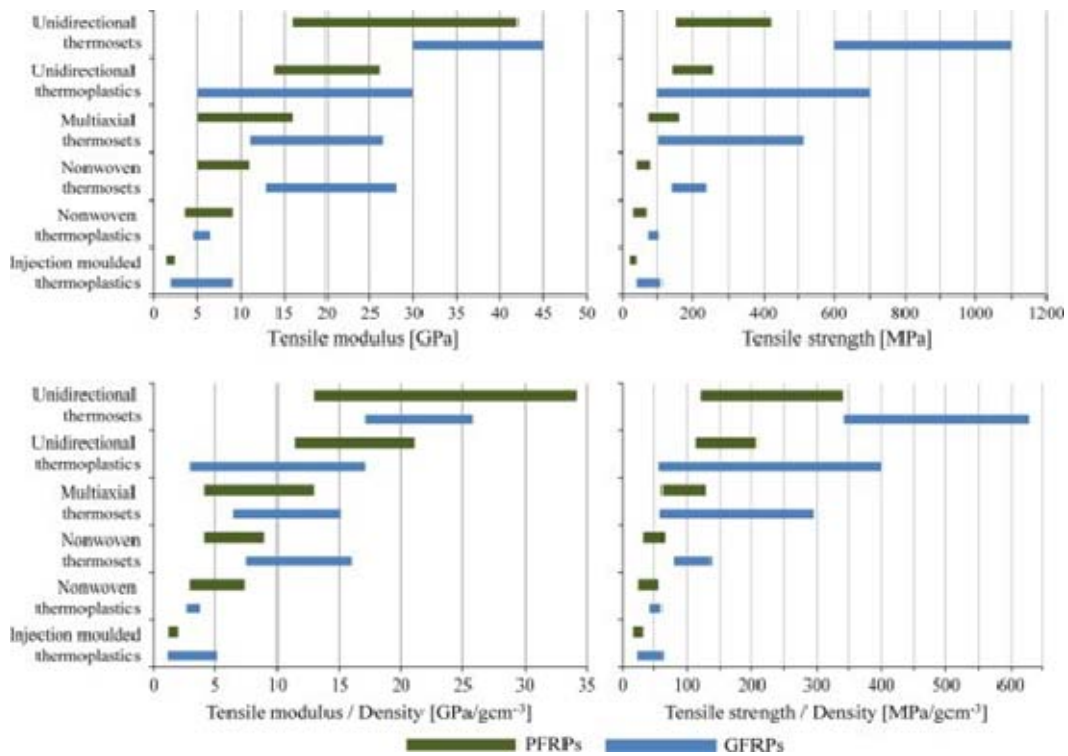


Рис. 5.33. Порівняння рослинних пластмас армованих волокном (НВК) пластмас армованих скловолокном з точки зору абсолютних і спеціальних властивостей при розтягуванні

Як можна побачити, НВК дуже добре працюють проти подібних АСП з точки зору як абсолютної так і питомої жорсткості, що особливо актуально для односпрямованих реактопластів і термопластів, а також нетканих термопластів. Однак у багатьох випадках, абсолютна і питома міцність на розтягнення НВК є нижчою, ніж у АСП. Отже, підсумовуючи, НВК можуть бути потенційними альтернативами АСП.

Необхідно пам'ятати, що не лише армування, форма і тип матриці можуть впливати на властивості композиту, а й спосіб виготовлення і параметри обробки, підготовка волокна (видобуток, сушка, різання, фізична або хімічна модифікація), тип волокна і зміни матриці можуть привести до різних дефектів композитів. Вплив цих факторів для різних матриць або волокон композицій та технологій все ще знаходиться у процесі дослідженням в науковому світі.

У розділі 5.2 приведено найважливіші природні волокна з точки зору їх механічних властивостей. Графіки Ейшбі, зображені на рис. 5.14 можуть використовуватись для біокомпозитних конструкції і правильного вибору волокна для армування, оскільки волокна, як правило, додають для збільшення міцності і жорсткості полімерних матриць. Як вже було сказано раніше, луб'яні волокна, такі як, льон, джут, кенаф та рамі вважаються найбільш цінними "зеленими" армуючими НКВ серед інших натуральних волокон через їх виняткові механічні властивості. Абака, сизаль і курауа (волокна з листя) також привертають велику увагу в якості наповнювачів високої міцності. Навіть біокомпозити, вилиті в форму, з короткими втиснутими волокнами із їх вмістом в межах 20-30% можуть значно збільшити механічні властивості при розтягуванні та вигині. Крім того, волокна, перераховані вище, довговічні і можуть бути використані для виробництва довгого волокна односпрямованих композитів або використані для сплетення 2D або 3D тканин.

Для зміни властивостей пластмас у якості рослинних наповнювачів, крім волокон, можуть використовуватись інші рослинні наповнювачі. Найбільш поширеним прикладом таких наповнювачів є деревина, яка є ще більш популярною у виробництві, ніж біокомпозитні волокна (джут, коноплі, льон та інші технічні волокна). Причиною цього є низька ціна наповнювача, він є більш наявним та доступним, той факт, що деревина може бути повторно використана в якості відходів переробки деревини, відносно проста в дозуванні для методів обробки, характерних для термопластичних матеріалів (екструзія і лиття під тиском). Деревне борошно являє собою порошок мікрочастинок, які забезпечують збільшення жорсткості, але, як правило, не викликають збільшення міцності пластмас. Багато досліджень показали, що такі термопластичні матеріали як поліолефіни, наповнені деревною мукою, мають навіть зниження міцність на розрив в порівнянні з незаповненою матрицею.

Однак, у багатьох випадках ДПК використовуються не в якості заміни для пластмас, а для традиційних дерев'яних продуктів обробленого дерева або на його основі (деревно-волокнисті плити, фанери).

### **5.3.3.3. Обмеження у використанні натуральних волокнистих композитів**

Незважаючи на багато переваг, які були вже перераховані, є деякі проблеми, що обмежують використання натуральних волокон в якості армуючого матеріалу біокомпозитів. Зазвичай, основні проблеми розглядаються в багатьох наукових роботах, а в реальному житті та практиці полягають в наступному:

- нестабільна якість натуральних волокон;
- несумісність між волокнами і полімерними матрицями;

- обмежена термостійкість натуральних волокон;
- високе поглинання води рослинними волокнами;
- для повністю біорозкладних композиційних матеріалів – низькі механічні властивості і термостійкість матриць біополімерів в порівнянні з традиційними пластмасами.

В першу чергу властивості натуральних волокон залежать від виду рослини та регіону її росту. Вони в значній мірі залежать від клімату, розташування, пори року і погодних умов, характеристик ґрунту, зрілості рослини, методів екстракції, сушки та інших стадій підготовки волокна. Крім того, цілі райони вирощування рослин з яких витягуються волокна можуть бути пошкоджені в результаті сильних дощів, граду, посухи та інших ймовірних стихійних лих, після чого виробник НВК повинен знайти іншого постачальника волокон, у яких будуть уже інші характеристики. І, нарешті, тестування властивостей (проведення випробувань на розтяг з необхідною точністю, вимірювання щільності) натуральних волокон є складним і, як правило, виробники волокна не в змозі скласти достовірні паспорти якості матеріалу, типові для скляних або вуглецевих волокон.

Істотним обмеженням застосування натуральних волокон є їх низька термічна стабільність. Натуральні волокна не можуть бути оброблені з пластмасами або використовуватись вище 200-210 °С, бо тоді вони будуть піддаватися термічному розкладанню, а за цим буде відбуватись зміна зовнішнього вигляду і механічних властивостей композиційного матеріалу. Ця особливість перешкоджає змішуванню натуральних волокон з багатьма технічними термопластами, які обробляються за більш високих температурах. Крім того, оскільки натуральні волокна є горючими, то вони обмежені у використанні в деяких областях, наприклад в літакобудуванні.

Крім того, гігроскопічні натуральні волокна повинні бути висушені перед обробкою з термопластичними або термостатичними смолами. Наприклад, під час лиття під тиском термопластичних НВК, наявність води, яка перетворюється на пару всередині прес-форми, може викликати серйозні дефекти виробництва елементів, які, в свою чергу, можуть впливати на міцність готової деталі. Поглинена вода також може погіршити адгезію між натуральними волокнами і термореактивною смолою. Інша проблема полягає в тому, що натуральні волокна будуть поглинати деяку кількість рідини у смолі і набухатимуть під час композитного виробництва. Ще однією великою проблемою для виробників та вчених, що працюють з НВК, є питання як поліпшити погану сумісність натуральних волокон з полімерними матрицями. Оскільки більшість полімерів, особливо термопласти, є гідрофобними, змочуваність гідрофільних наповнювачів із лігноцелюлозною матрицею є малою і адгезія між компонентами недостатня. Це не дозволяє створити ефективну передачу навантаження від фази матриці до волокон під час навантаження і це призводить до витягнення і розшарування композитного волокна. Це також може привести до нерівномірної дисперсії волокон в матриці. Для того, щоб поліпшити спорідненість і адгезію між рослинними наповнювачами та полімерними матрицями, можуть бути використані хімічні зв'язувальні речовини або компатибілізатори (під час стадії отримання волокна в якості модифікатору волокна або безпосередньо в процесі обробки), але це збільшує вартість виробництва і вплив на навколишнє середовище.

Серед проблем, зазначених вище, зміна якості і теплові нестійкості є внутрішніми проблемами пов'язаними із застосуванням натуральних волокон, так як їм важко запобігти за допомогою фізичної або хімічної модифікації волокон або матриць. Однак, ймовірніше всього, найбільш значимими факторами, які обмежили широке використання НВК, досі є відсутність знань в сфері освіти і небажання до змін. Провал НВК у виробничому

середовищі, як правило, пов'язаний з відсутністю розуміння про поглинання води і характеристик теплової чутливості натуральних волокон. Якщо ці умови зрозуміти, то багато видів біокомпозитів із задовільними властивостями можуть бути успішно виготовлені з використанням традиційних технологій переробки пластмас і обладнання.

#### **5.3.3.4 Области застосування біокомпозитів**

Біокомпозити являють собою реальну альтернативу для традиційних і композиційних конструкційних матеріалів. На сьогодні вони в основному використовуються в будівництві та автомобільній промисловості. Деревно-полімерні композити (ДПК) займають найбільшу частку ринку біокомпозитів. Вони, як правило, виготовлені за допомогою процесу екструзії з поліолефіну, гранул полівінілхлориду і деревного борошна. Таким чином можуть бути виготовлені різні види продукції, але найбільш поширеними є профілі для будівництва: настили, збірні конструкції, стінові панелі та інші. Первинні біокомпозити є цікавими матеріалами для дизайнерів інтер'єрів і арт-дизайнерів, які шукають нові, екологічно чисті матеріали з привабливою текстурою і естетичною цінністю.

Великий розвиток НКВ присутній і в автомобільній промисловості. Будучи екологічно чистими, з низькою вагою і з аналогічною ціною як на скляні волокна, поновлювані рослинні волокна все частіше використовуються в якості армуючих в композитах внутрішніх деталей для ряду легкових і вантажних автомобілів. Практично всі великі виробники автомобілів в Німеччині (Daimler Chrysler, Mercedes, Volkswagen, Audi Group, BMW, Ford, Opel) використовують їх все більше і більше, в першу чергу для виготовлення внутрішніх вкладишів, приладових панелей, дверних панелей, подушок, спинок та інших внутрішніх панелей.

Більше прикладів біокомпозитів, що застосовуються в автомобільній промисловості можна знайти в розділі 5.4.4. Біокомпозити також використовуються в меншій мірі для зовнішніх частин автомобіля, хоча робота із зовнішньої сторони набагато складніша в порівнянні з внутрішніми частинами, які захищені від погодних умов.

Перший випуск екстер'єрів з біокомпозитами з'явився в 2000 році, коли корпус двигуна і трансмісія автомобіля Mercedes-Benz Travego були оснащені льоноармованим поліестером для звукоізоляції. У 2004 році Daimler Chrysler AG почав використовувати волокна абаки замість скловолокна для виробництва запасних покришок в Mercedes-Benz A-Class. Пізніше, в 2008 році Лотос запустила свій ECO Elise концепт-кар, де використали армовані коноплями композити для панелей кузова, фіксованого жорсткого верху і спойлера.

У меншій мірі біокомпозити також використовуються в електронній галузі. Існує також обмежена кількість спортивних товарів з НКВ, в основному це тенісні ракетки, велосипедні рами або сноуборди.

Дуже перспективний сектор для застосувань біокомпозитів в медицині, особливо для повністю біорозкладних імплантатів і тканинної інженерії, де композит повинен бути всмоктаним природним чином всередині людського тіла і замінюватись видужуючими зростаючими тканинами. Однак, тут використовуються волокна тваринного походження замість рослинних волокон, які не сумісні з навколишніми тканинами. Використання відповідних біокомпозитів для біомедицини та біоінженерії диктують кілька важливих функцій застосування: біорозклад, біовсмоктування, біосумісність, стерильність, технологічність, механічні і термічні властивості.

## 5.4. Сьогодення та майбутнє ринку відновлювальних матеріалів

Матеріали біологічного походження, як це було сказано раніше, включають в себе широку групу матеріалів (в основному полімерних), які мають різноманітні властивості. Окремі групи цих матеріалів використовуються в різних галузях промисловості. Традиційні матеріали, для яких деревина є найкращим прикладом, були використані для конструкцій як різного роду конструкційний матеріал або в якості наповнювача / основного матеріалу протягом тисяч років. Нові біоматеріали, такі як біопластик або біокомпозити розвиваються дуже швидко і вони використовуються на ринках все у більшій кількості – від упаковки продуктів харчування, побутової електроніки, автомобільної промисловості, сільського господарства садівництва від іграшок до текстилю та інших сферах.

### 5.4.1. Ринок деревини

Дві основні категорії деревини (кругляк) споживання включають в себе промисловий лісоматеріал і паливну деревину (більше половини зрубаної деревини використовується для виробництва енергії). Кругляк є всеохоплюючим терміном, що використовується для опису різних видів деревини в якості сировини, яка призначена для подальшої обробки і застосування. Промисловий круглий ліс означає, що весь круглий ліс використовується для будь-яких цілей, крім виробництва енергії (визначення ПСО – Продовольчої і Сільськогосподарської Організації Об'єднаних Націй). У 2013 році обсяг світового виробництва промислового круглого лісу склав 1737 млн м<sup>3</sup>. Європа, в тому числі і РФ, є основним виробником круглого лісу (32% частки ринку), далі йдуть Азіатсько-Тихоокеанський регіон (25%), Північна Америка: США і Канада (25%), Латинська Америка і Карибський басейн (14%) і Африка (4%) – рис. 5.34. Попит на промисловий круглий ліс як і раніше зростає.

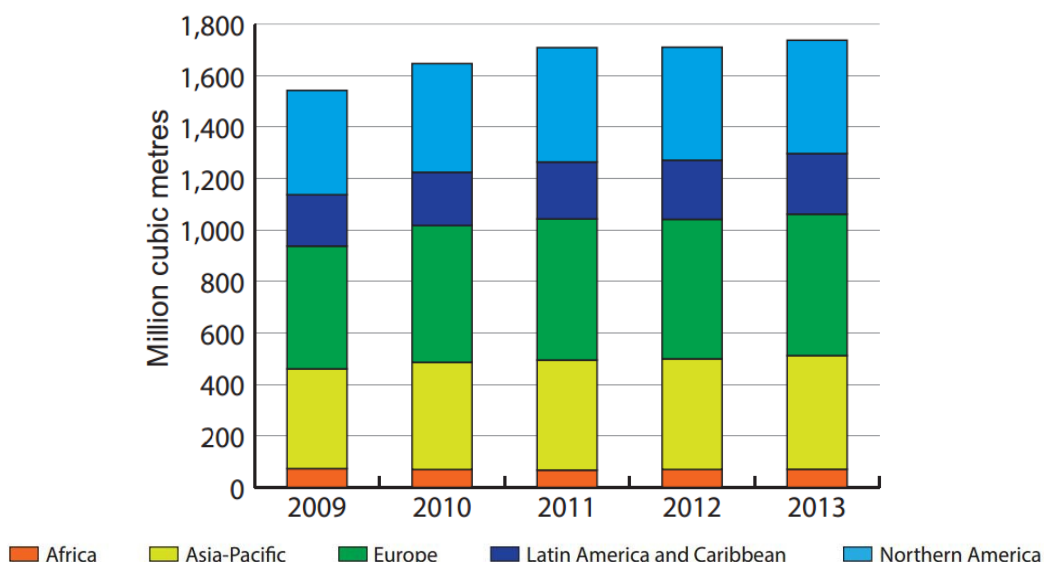


Рис. 5.34. Промислове виробництво круглого лісу 2009 - 2013 (статистичні дані ПСО)

У світі є п'ять найбільших виробників промислового круглого лісу: США, Російська Федерація, Китай, Бразилія та Канада. Разом ці країни в 2013 р. заготовили 939 мільйонів кубометрів (54%) від загального світового виробництва промислового круглого лісу. Через відносно невеликий обсяг міжнародної торгівлі, п'ятірка найбільших виробників одночасно є п'ятіркою найбільших споживачів деревини. Але Китай є другим за величиною споживачем (Російська Федерація знаходиться на третьому місці).

Промисловий кругляк використовується в основному для пиломатеріалів і деревних плит, а також для целюлозно-паперового виробництва. Основні пиломатеріали з кругляку, такі як дошки, балки, рейки, і т.д., які можуть бути струганими, неструганими, рифленими, скошеними, гранульованими і т.д. П'ятіркою найбільших світових виробників пиломатеріалів є: США, Китай, Канада, Росія і Німеччина. Разом ці п'ять країн виготовили більше половини (55%) пиломатеріалу в світі в 2013 р. Троє з найбільших виробників пиломатеріалів також є великими експортерами (Канада, Російська Федерація і Німеччина), також основними експортерами є Швеція і Фінляндія. Інша категорія промислового кругляку теж важлива, так як вона використовується для виробів і включає в себе листові деревні матеріали (шпон, фанера, ДСП і ДВП). У 2013 році виробництво деревини досягло 358 мільйонів кубометрів. Шпон та фанера (включаючи столярні плити) є домінуючим типом панелей на основі деревини. ДСП і ОСБ мають другу позицію на ринку. ДВП з третьою позицією розвивається екстенсивно. Деревні плити є єдиною категорією продукту, який ніколи не спадав і його виробництво неухильно зростає.

До деревини існує постійний інтерес як до конструкційного матеріалу, в основному для будівництва, обробки і виготовлення меблів. На даний час вона має величезну роль в сучасному, екологічному будівництві та дозволяє інженерам створювати красиві, сучасні, екологічно чисті сімейні будинки (рис. 5.35), промислові будівлі і громадські приміщення (рис. 5.36), мости (рис. 5.37), і т.д.



Рис. 5.35. Табір Стоун-Крік, Bigfork, МТ (зліва) і будинок-вежа, Austin TX(праворуч)



Рис. 5.36. Автомобільний міст в Снеці, провінція Фрісландія, Нідерланди



Рис. 5.37. Метрополь Парасолька, Перепланування Пласа-де-ла-Енкарнасьон, Севілья, Іспанія

#### 5.4.2. Ринок натуральних волокон

В останні десятиліття частина ринку природного волокна показала стійке зниження, незважаючи на відновлення інтересу до використання продуктів і хімічних речовин біоматеріалів. Штучні синтетичні волокна складають сильну конкуренцію для натуральних волокон, тому що вони є економнішими і характеризуються стабільними властивостями. Тим не менше, кілька нових матеріалів на основі натуральних волокон (в основному луб'яних волокон) були розроблені в останні роки, власне в автомобільній і будівельній промисловості. Нові матеріали відкривають нові ринки для існуючих, а також абсолютно нових продуктів.

Найважливішою нехарчовою сільськогосподарською культурою у світі текстильних волокон є бавовна (таблиця 5.7). Вона забезпечує майже 50% світового текстильного волокна. У порівнянні з бавовняними тканинами обсяг виробництва джутових тканин (<5%) і лляних тканин (<1%) є менш скромним, однак для конструкційних матеріалів джут, льон та інші волокна мають набагато більше значення через їх хороші механічні властивості.

Давно встановлений ринок текстильних виробів з луб'яних волокон включає в себе: пряжа, тканини, домашній текстиль, меблі і настінні покриття, а також промислові та технічні текстилі. Ще один важливий ринок – ринок мотузок і шпагатного виробництва, однак в цьому секторі в даний час домінують штучні волокна, такі як нейлон або поліпропілен.

Таблиця 5.7. Глобальні обсяги виробництва луб'яних культур у 2010 році (статистика ПСО)

Тип волокна	Обсяг виробництва, 10 <sup>3</sup> тонн / рік	Відсоток ринку	Основні виробники
Бавовна	23500	80.1%	Китай, Бразилія, Індія, Пакистан, США
Джут	3055	10.4%	Бангладеш, Індія
Кокосове волокно	1100	3.7%	Індія, В'єтнам, Шрі-Ланка
Льон	620	2.1%	ЄС, Китай
Кенаф	390	1.3%	Китай, Індія, Таїланд
Сизаль	350	1.2%	Бразилія, Кенія, Танзанія
Рамі	120	0.4%	Китай, Лаос, Філіппіни
Капок	100	0.3%	Індонезія, Таїланд
Коноплі	100	0.2%	Китай, Корея
Луб'яне волокно	34	0.1%	Колумбія, Південна

Давно встановлений ринок текстильних виробів з луб'яних волокон включає в себе: пряжу, тканини, домашній текстиль, меблі і настінні покриття, а також промислові та технічні текстилі. Ще один важливий ринок – ринок мотузок і шпагатного виробництва, однак в цьому секторі в даний час домінують штучні волокна, такі як нейлон або поліпропілен.

Інший натуральний продукт з волокна, активно поширюється в різних галузях промисловості – випадково орієнтовані волокнисті неткані матеріали, які отримують з додаванням, або без додавання хімічних сполучних і можуть бути використані як покриття сільськогосподарських угідь, геотекстиль, фільтри і поглиначі або як ізолюючі мати.

Як було сказано раніше, килимки і текстильні вироби з натуральних волокон також використовуються для термопластичного композитного виробництва, головним чином, в автомобільній промисловості. Килимки і тканини з природних волокон також використовуються для виготовлення термореактивних композиційних матеріалів. І, нарешті, луб'яні волокна використовуються для виробництва паперу, проте займають лише незначну частину целюлозно-паперової промисловості.

#### 5.4.3. Ринок біопластмас

Зростаючий попит на більш екологічно безпечні матеріали і технології знаходить своє відображення в зростанні виробництва полімерних матеріалів на біологічній основі. Це наочно видно на рис. 5.38, який включає в себе також прогноз на 2017 р. Нові біопластичні матеріали і з'єднання з'являються кожного дня, і все більша кількість виробничих потужностей йде на потік.

Глобальна частка ринку біополімерів основних біопластиків в 2010 році представлена на рис. 5.39. На додаток до відомих біорозкладних термопластичних полімерів відносять ще поліактат (ПЛА), полігидроксилбутират (ПГБ), полігидроксилбутиратвалерат (ПГБВ) і термопластичний крохмаль (ТПК), як перспективні на ринку біодеструктивних полімерів.



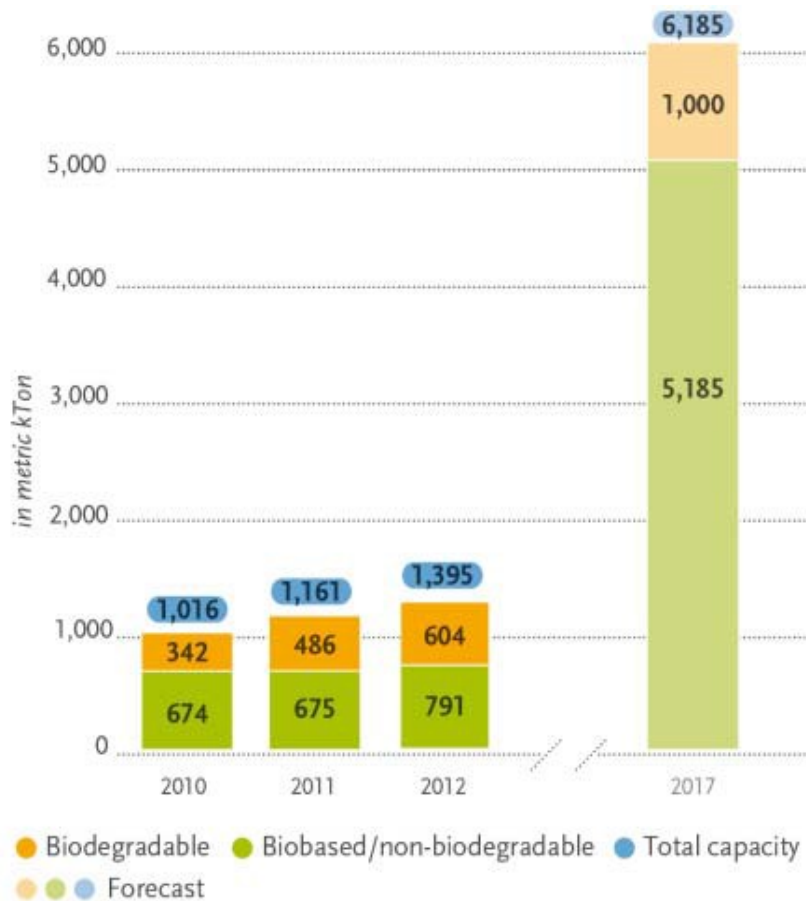


Рис. 5.38. Глобальне виробництво біопластику (європейські біопластики і RuBP дані ринку)

Очікується, що попит на небіорозкладні біополімери значно буде перевищувати попит на біорозкладні, в основному через високу механічну і термічну стабільність, подібність з традиційними пластмасами. Зростання виробництва таких біополімерів, як поліетилен, поліпропілен і поліетилентерефталат обумовлене попитом на зелений брендинг основних видів продукції і інвестицій визнаних у всьому світі компаній.

Ймовірно, зростання попиту буде істотним. Наприклад, середньорічні темпи зростання на 83% до 2020 року прогнозують біо-ПЕТ. Біо-ПЕТ тепер доступні з декількох джерел, а також придатні для широкого спектру застосувань, починаючи від упаковки і контакту з харчовими продуктами, для побутових приладів. Вже розроблені і виходять на ринок високопродуктивні біополімери, такі як біополіаміди, що характеризуються більш високими максимальними робочими температурами, високою міцністю, жорсткістю і твердістю, в порівнянні зі звичайними біополімерами, що робить їх придатними для заміни традиційних пластмас в інженерному застосуванні. Інтенсивно розробляються термореактивні біополімери і вони є цікавими, особливо для сектора композитів.

Однак, біорозкладні і небіорозкладні біополімери, отримані з біомаси, як і раніше дорогі через вкрай малі масштаби їх виробництва, недостатній технологічний розвиток і недостатньо великі зусилля, необхідні для забезпечення достатньої кількості енергії, води і добрив для розвитку сировини рослин. Це відноситься в основному до таких біополімерів як: поліоксилактонату, біополіаміду і термостійкого полілактиду.

- Біополімери
- ТПК і суміш крохмалю
- PLA
- PHA
- Біодеструктивні поліестери
- Біо-ПЕТ
- Регенеруюча целюлоза
- Біо-РА
- Інші

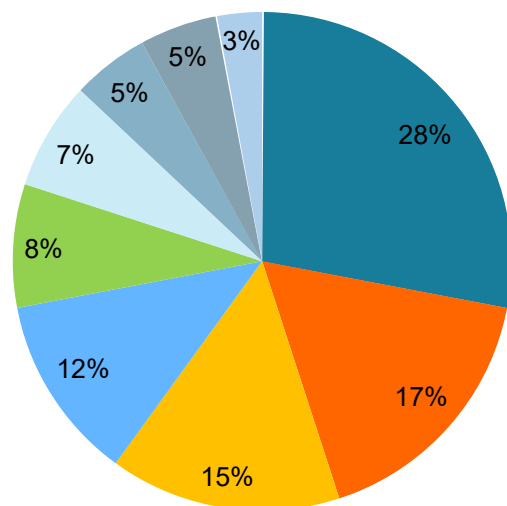


Рис. 5.39. Частка ринку біополімерів в 2010 році

Однак, біорозкладні і небіорозкладні біополімери, отримані з біомаси, як і раніше дорогі через вкрай малі масштаби їх виробництва, недостатній технологічний розвиток і недостатньо великі зусилля, необхідні для забезпечення достатньої кількості енергії, води і добрив для розвитку сировини рослин. Це відноситься в основному до таких біополімерів як: поліоксилактонату, біополіаміду і термостійкого полілактиду.

#### 5.4.4. Ринок біокомпозитів

Ринок природних волокнистих композитів розвивається дуже швидко, особливо в двох основних галузях промисловості. Недавні дослідження ринку показували, що в 2010 році загальний обсяг ринку волокнистих композитів склав 2,1 млрд доларів США, а до 2019 року, як очікується, досягне \$ 5,83 млрд та сукупні темпи річного зростання на 11,2% протягом 2014-2019 рр. В Європейському Союзі в 2012 році обсяг виробництва біокомпозитів склав 350 тис. т: загальний обсяг виробництва ДПК (дерево-полімерний композит) склав 260000 т плюс 92000 т інших натуральних волокнистих композитів. Це покриває 10-15% від композитного ринку пластику в Європі. Рис. 5.40 показує світовий ринок виробництва ДВП в 2010 і 2012 роках і прогноз на 2015 р. Варто відзначити, що ринок біокомпозитів Північної Америки є найбільшим для дерево-пластикового поділу в той час як Європейський регіон в даний час є лідером в розробці автомобільних сегментів. Проте, нові дослідження ринку показують, що найбільш швидко зростаючими регіонами ринку натуральних волокнистих композитів є Азіатсько-Тихоокеанський регіон і Океанія.

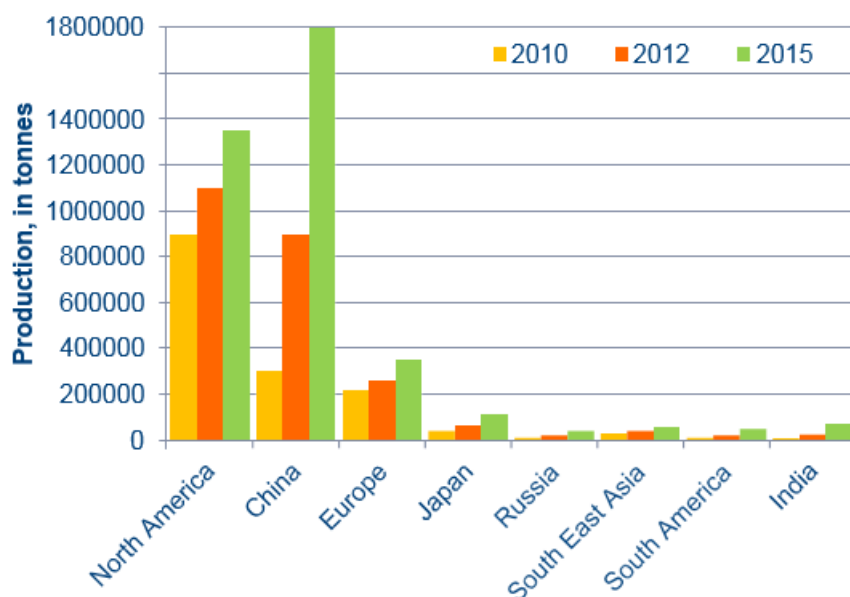


Рис. 5.40. Світове виробництво деревно-полімерних композитів 2010, 2012 і 2015 прогноз (Nova Institute and Asta Eder composite Consulting data)

Світовий ринок біокомпозитів сегментований на наступних основних галузях промисловості: автомобільній, будівельній, електротехніці та електроніці і товарах широкого вжитку. Декілька прикладів застосування біокомпозитів в спортивному обладнанні можна вже знайти на ринку. Основними перевагами НВК на ринку є легка вага, рециркуляція, звукоізоляція, а також дотримання вимог законодавства та поліпшення екологічних показників. У таблиці 5.8 наведені приклади моделей автомобілів, де НВК вже успішно застосовуються.

Таблиця 5.8. Приклади моделей автомобілів з деталями із біокомпозитів

Виробник, модель	Частини автомобіля
<b>Audi</b> A3,A4,A4, A6,A8, Roadster,Coupe	Спинки сидіння, панель бічних і задніх дверей, підкладка кришки багажника, підкладка запасного колеса
<b>BMW</b> 3,5,7 серій та інші	Дверні панелі, панель обшивки в салоні, підкладка кришки багажника, спинка сидіння
<b>Daimler Chrysler</b> A.C. E. S серій	Дверні панелі, вітрове скло, пральна дошка, бізнес стіл, стійка кришка панелі
<b>Ford</b> Mondeo.Focus.Freestar	Дверні панелі, стійки, вкладиш кришки багажника
<b>Opel</b> Astra,Vectra,Zafira	Панель обшивки в салоні, дверні панелі, стійка захисна панель, панель приладів
<b>Volkswagen</b> Golf 4, Passat Variant, Bora	Дверні панелі, спинка сидіння, покриття кришки багажника, кришки панелі, вкладиш кришки багажника

Збільшення попиту з боку машинобудування та будівництва, а також електричної та електронної промисловості також є рушійною силою на ринку. НВК, як очікується, будуть використовуватися частіше для корпусів електронних пристроїв задля сприяння їх екобезпеки і для естетичних цілей.

Слід підкреслити те, що в даний час в будівництві застосовується ДПК, а не інші типи НВК, у той час як луб'яні волокна, такі як льон і джут вибираються в основному для внутрішніх частин автомобіля. Будівництво та автомобілебудування на сьогоднішній день є найбільшими серед всіх сегментів ринку біокомпозитів.. Діаграми зображені на рис. 5.41 та 5.42 для ЄС.



Рис. 5.41. Области застосування композитів в ЄС, 2012 р: (а) ринок ДПК, (б) НВК виключаючи ДПК

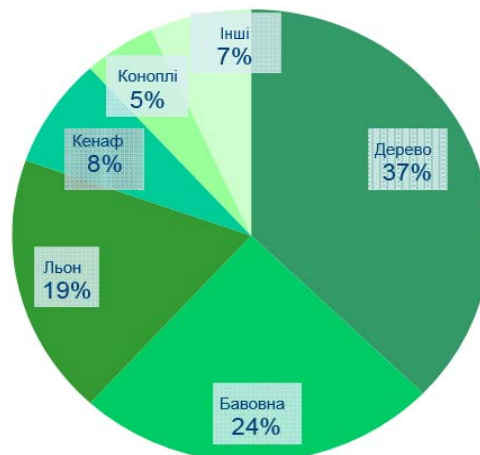


Рис. 5.42. Використання деревини і натуральних волокон для композитів в європейській автомобільній промисловості в 2012 році, «Інші» включають в себе в основному джут, сизаль і абаку (Новий інститут, 2014 р)

Рис. 5.42 показує частку різних порід дерева і натуральних волокон, зокрема 150000 т композитів в легкових і вантажних автомобілях, вироблених в Європі в 2012 році (90000 т – композити натуральних волокон та 60000 т – ДПК). Цікаво, що, незважаючи на низькі властивості при розтягуванні на одиницю вартості, бавовняні волокна на даний час є другими за виробництвом армуючих натуральних волокон для виробництва пластмас в ЄС. Наявність сировинної бази волокна і буде відігравати важливу роль в його використанні в якості композитної арматури.

Подальші дослідження з розробки вогнетривких натуральних волокон армованих полімерними композитами повинні дати нам нові біокомпозити та технології переробки НВК для застосовувати їх в якості компонентів інтер'єру літаків.

<p>Компанія UPM ForMi® - ручне целюлозне волокно пластику, армованого композиційним матеріалом з високим (до 50%) вмістом відновлюваних матеріалів</p>	
<p>Теснаго Arboform® - виготовлені з 100% відновлюваних матеріалів (лігнін, натуральні волокна і добавки), Abroblends® (містить біополімери, наприклад, поліестер, Ingeo TM, лігнін, крохмаль, целюлоза, органічні добавки, природні смоли чи воски та природні армуючі волокна)</p>	
<p>Kareline® - натуральне волокно, армоване композиційним гранулятом на основі наявних ПП, ABS, PS, POM і ПЛА матриць</p>	
<p>Beologic - утилізовані, готові до застосування сполуки заповнені від 25 до 85% деревними волокнами в ПВХ, PP, або матриці PLA</p>	
<p>Greencore Ncell™ - ПП або ПЕ матриця укріплена до 40% природними целюлозними мікрволокнами</p>	
<p>Fibrolon®, FKUR – PP, суміші поліолефінів або ПЛА заповнені деревною мукою</p>	

Рис. 5.43. Готові до використання біокомпозитні суміші з наведеними виробами

Вироби з біокомпозитів можуть бути виготовлені шляхом змішування або пресування натуральних волокон в різній формі з пластиками самим виробником продукції, проте все більше і більше біокомпозитних матеріалів хорошої якості, виходять на ринок готовими до використання. Добре відомі приклади термопластичних НВК з'єднань, призначених для лиття під тиском або екструзійного формування, перераховані нижче на рис. 5.43 з прикладами їх застосування.

Крім того, натуральні волокнисті компоненти, спеціально розроблені для композитного виробництва пропонуються різними компаніями. Наприклад, J. Rettenmaier & Söhne пропонує деревне борошно і волокна з хімічно модифікованою поверхнею для змішування з поліолефінових матриць, в той час як Flexform Technologies виробляє неткані композитні мати або плити (комбінування натуральних і синтетичних поліпропіленових волокон) для подальшої обробки (дивись приклад в рис. 5.44), Procotex Belgium SA пропонує односпрямовані волокна льону для термореактивних або термопластичних застосувань.



Рис. 5.44. Схема виготовлення дверної панелі з конопляних волокон

З ростом знань і постійним розвитком нових біоматеріалів їх використання стає все більш і більш вигідним. Деякі споживачі готові платити більше за продукт, що розглядається як екологічно чистий. Крім того, через обмеження на викиди CO<sub>2</sub>, часткове заміщення невідновлюваної нафтохімічної сировини в процесі виробництва приносить прибуток. Можливість отримання конструкційних матеріалів з біомаси має особливе значення в сільськогосподарських країнах, що мають великими запасами біомаси. Для того, щоб отримати вигоду з виробництва і використання матеріалів на біооснові, ми повинні добре знати діючі обмеження на матеріали, отримані з поновлюваної сировини, грамотно вибирати їх для конкретних виробів та просувати ідею їх використання серед людей.

## НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Композитні та порошкові матеріали: навчальний посібник / П.П. Савчук,  
В.П. Кашицький, М.Д. Мельничук, О.Л. Садова; за заг. ред. П.П. Савчука. [Рукопис] –  
Луцьк: Видавець: ФОП Теліцин О.В., 2017. – 368 с.

Комп'ютерний набір і верства: Садова О.Л.

Підп. до друку 27.07.2017. Формат 60x84/16.Папір офс. Гарн. Таймс.  
Ум. друк. арк. 23,35.  
Тираж 250 прим. Зам. 420.

Видавець: ФОП Теліцин О.В., 43020, м. Луцьк, вул. Рівненська, 76а  
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 4448 від 04.12.2012 р.  
тел. (0332) 78 36 48  
e-mail:info@apelsin.lutsk.ua, www.apelsin.lutsk.ua