

Міністерство освіти і науки України  
Вінницький національний технічний університет

**Конспект лекцій  
з дисципліни  
«Нові матеріали та композити»  
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю  
131 –Прикладна механіка**

**Частина 1**



Co-funded by the  
Erasmus+ Programme  
of the European Union



Розроблено в рамках проекту “Erasmus+ (CBHE) BioArt “Інноваційна мультидисциплінарна освітня програма зі штучних імплантів для біоінженерії для бакалаврів та магістрів

”Developed in the frame of project “Erasmus+ (CBHE) BioArt “Innovative Multidisciplinary Curriculum in Artificial Implants for Bio-Engineering BSc / MSc Degrees” (586114-EPP-1-2017-1-ES-EPPKA2-CBHE-JP).

Вінниця  
ВНТУ  
2020 рік

Рекомендовано кафедрою технологій та автоматизації машинобудування Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол засідання кафедри ТАМ 2 від 10.09.2019 р.)

Конспект лекцій з вивчення дисципліни «Нові матеріали та композити» для студентів спеціальності 131 -Прикладна механіка освітня програма Комп'ютеризовані технології та механотронні системи в машинобудуванні / Уклад. С.І. Сухоруков. –Вінниця: ВНТУ, 2020.

Конспект лекцій призначений для студентів старших курсів машинобудівних спеціальностей. Вважається, що студенти ознайомлені з курсами технології металів, матеріалознавства, математичного аналізу, опору матеріалів та термодинаміки, а також знайомі з елементами теорії ймовірності і тензорного аналізу.

## ВСТУП

Композиційні матеріали (КМ) – це матеріали, які складаються із двох або більше компонентів (дискретних елементів і матриці, що їх зв'язує), мають специфічні властивості, відмінні від суми властивостей елементів, що їх складають. Дискретні елементи можуть виконувати пасивну роль – служити наповнювачем, або активну – використовуватись як армувальні (зміцнювальні елементи). Інертні наповнювачі найчастіше використовуються для зменшення вартості композита або для заповнення об'єму. Активні наповнювачі використовуються для модифікації механічних або експлуатаційних властивостей (міцність, електропровідність, теплопровідність та ін.).

Композиційні матеріали мають цілий ряд специфічних властивостей, які мало характерні для традиційних конструкційних матеріалів, наприклад, для КМ характерна значна анізотропія механічних і фізичних характеристик, умови руйнування КМ значно відрізняються від умов руйнування металів. Композиційні матеріали використовують як для заміни традиційних конструкційних матеріалів, так і як спеціально створені матеріали, які мають деякі спеціальні властивості, заради яких вони і створюються, – теплозахисні, електрофізичні, оптичні, антикорозійні, радіопрозорі та ін.

Розвиток техніки, з одного боку, породжує необхідність розробки нових конструкційних матеріалів, а з іншого – в значній мірі залежить від результатів цих розробок. Тому нові матеріали, які з'являються в зв'язку з необхідністю вдосконалення існуючих конструкцій, відкривають можливості для реалізації нових конструктивних рішень і розробки нових технологічних процесів.

Відомі конструкційні матеріали вже не можуть задовольнити зростаючі до них експлуатаційні вимоги. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є створення матеріалів з комплексом необхідних характеристик, які можна забезпечити лише розробкою відповідних композицій, в яких об'єднані кращі якості окремих складових. За рахунок вибору компонентів, їх концентрації, розмірів, форми, орієнтації та міцності з'єднання один з одним, фізико-механічні властивості композиційних матеріалів можна регулювати в дуже широких межах. Використання композиційних матеріалів дозволяє значно підвищити міцність і одночасно зменшити масу літаків, ракет, автомобілів, суден; збільшити потужність двигунів, створити нові конструкції, працездатність яких раніше обмежувалась відсутністю необхідних матеріалів.

В даному навчальному посібнику головна увага приділена армованим композиційним матеріалам – композиціям, в яких матриця зміцнена елементами ниткоподібної форми. Саме в таких матеріалах можливе широке варіювання властивостей, зміцнення композиційних матеріалів в

найбільш навантажених напрямках, пристосування їх до вимог конструкції. Використання таких композиційних матеріалів нерозривно пов'язано з питаннями проектування. Як правило, в різних напрямках елементи конструкції мають різні навантаження: в одних – великі, в інших – малі. Використання армованих композиційних матеріалів в таких випадках дуже ефективно, оскільки сам матеріал можна отримати з відповідними властивостями, створеними у відповідних напрямках.

Останнім часом все більше уваги приділяють дослідженням в області наноматеріалів та нанотехнологій, де працюють з об'єктами, розмір яких хоча б в одному вимірюванні співрозмірний із кореляційним радіусом того чи іншого фізичного явища (наприклад, довжини вільного пробігу електронів, фононів, довжини когерентності в надпровіднику, розмір магнітного домену або зародка твердої фази). За рекомендації Міжнародного союзу з чистої та прикладної хімії (IUPAC) за «нанокритерій» приймають величину 100 нм. Використання наноматеріалів має дуже великі перспективи через їх фундаментальну відмінність від звичайних матеріалів. Тому в посібнику наведено інформацію про найбільш відомі на даний час наноматеріали.

Навчальний посібник охоплює більшу частину матеріалу лекційного курсу та основні теми практичних і лабораторних занять.

Вважається, що студенти вже ознайомлені з курсами технології металів, матеріалознавства, математичного аналізу, опору матеріалів і термодинаміки, а також знайомі з елементами теорії ймовірності та тензорного аналізу.

# 1 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЗМІЦНЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ВОЛОКНАМИ

Наука про композиційні матеріали (КМ) зовсім молода, проте дослідники теорії зміцнення матеріалів волокнами досягли значних успіхів. Вона дозволяє знайти загальні закономірності зміцнення для композицій з різними матрицями, не дивлячись на те, що технологічні прийоми отримання КМ на металевій, полімерній чи керамічній основах можуть істотно відрізнятися один від одного. Механіка зміцнення КМ базується на положеннях теорії анізотропних середовищ, теорії пружності та опору матеріалів. Матеріалознавців, що займаються синтезом КМ, в першу чергу цікавить питання – як розрахувати властивості композиції за відомими характеристиками і концентраціями компонентів. Для вирішення цієї задачі необхідно використовувати розрахункові моделі. Питання про те, наскільки достовірно та чи інша модель описує поведінку реальних КМ, можна вирішити лише експериментальною перевіркою, оскільки будь-яка модель ідеалізує поведінку реальних об'єктів. Найбільш розроблений і простий з теоретичної точки зору випадок КМ, це КМ армовані волокнами, які орієнтовані в одному напрямі. Розгляду механічних властивостей таких композицій буде приділено основну увагу. Перш ніж приступити до аналізу механічних властивостей КМ, розглянемо основні види анізотропних матеріалів, які використовуються в техніці [1].

## 1.1 Класифікація армованих КМ

Композиційні армовані матеріали можна класифікувати за такими ознаками: матеріал компонентів, тип арматури та її орієнтації, спосіб отримання композиції і виробів з неї, за призначенням. Залежно від матеріалу матриці всі КМ можна розбити на три групи: композиції з металевою матрицею – металеві композиційні матеріали (МКМ), з полімерною матрицею – полімерні композиційні матеріали (ПКМ) і з керамічною матрицею – керамічні композиційні матеріали (ККМ).

Полімерні КМ в більшості випадків називають за матеріалом армувальних волокон. ПКМ, армовані скляними волокнами, називаються склопластиками, металевими – металопластиками, органічними – органопластиками, борними – боропластиками, вуглецевими – вуглепластиками, азбестовими – азбопластиками і т. п.

Відносно металевих і керамічних КМ поки що немає чітко встановлених правил присвоєння назв. В більшості випадків спочатку називають матеріал матриці, потім матеріал волокна. Наприклад, позначення "мідь-вольфрам" (Cu-W) стосується КМ з мідною матрицею і вольфрамовими волокнами; "оксид (III) алюмінію-молібден" ( $Al_2O_3$ -Mo) – до КМ на основі  $Al_2O_3$  з арматурою з молібденових дротів. Ми будемо користуватися такими позначеннями, але в літературі іноді зустрічається й

інше: спочатку вказують матеріал волокна, а потім - матриці. Залежно від початкового структурного і фазового стану матричного матеріалу розрізняють МКМ з порошковою, литою і листовою матрицею. МКМ, що набирають з поперемінних шарів волокон і тонких листів матричного матеріалу, називають іноді МКМ типу "сендвіч". Для отримання керамічних композиційних матеріалів найчастіше використовують матрицю у вигляді порошку.

За орієнтацією та типом арматури (конструкційний принцип) всі МКМ можна розбити на дві групи: ізотропні і анізотропні.

Ізотропними називають матеріали, що мають однакові властивості в усіх напрямках. Серед МКМ, що розглядаються в цьому посібнику, до числа ізотропних відносять дисперсно-зміцнені і хаотично армовані матеріали. В першому випадку зміцнювальні елементи мають приблизно рівновісну форму, в другому зміцнення здійснюється короткими (дискретними) частинками голчатої форми, хаотично орієнтованими в просторі. Як такі частинки використовують відрізки волокон або ниткоподібні кристали („вуса”); при цьому МКМ виходять квазіізотропними, тобто анізотропними в мікрооб'ємах, але ізотропними в об'ємі всього виробу.

Анізотропними називають матеріали, властивості яких залежать від напрямку. До таких МКМ відносять матеріали, волокна яких орієнтовані в певних напрямках – однонаправлені, шаруваті і тривимірноармовані. Анізотропія МКМ конструкційна – її спеціально закладають в МКМ для виготовлення конструкції, де вона найбільш бажана. На відміну від такої анізотропії існують технологічна анізотропія, що виникає при пластичній деформації ізотропних матеріалів (металів), і фізична анізотропія, властива кристалам у зв'язку з особливостями будови їх кристалічних ґраток.

В техніці найчастіше використовують анізотропні МКМ з певною симетрією властивостей. При вивченні їх фізико-механічних характеристик реальний, як правило, вельми неоднорідний, матеріал уявляють як деяке суцільне однорідне середовище, що ідеалізується, з відповідною симетрією будови та властивостей. Найбільш часто практично важливі орієнтовані МКМ вдається подати як ортотропні або як трансверсально ізотропні середовища.

Ортотропними (ортогонально анізотропними) називають матеріали, що характеризуються наявністю в кожному елементарному об'ємі трьох взаємно перпендикулярних площин симетрії властивостей. З достатнім ступенем точності до таких матеріалів можна віднести МКМ, армовані волокнами з поздовжньо-поперечним укладанням (рис. 1.1), а також шаруваті МКМ, армовані в двох неортогональних напрямках  $x'_1$  і  $x'_2$ , під кутом  $2\gamma$  (рис. 1.2) з правильним чергуванням шарів.

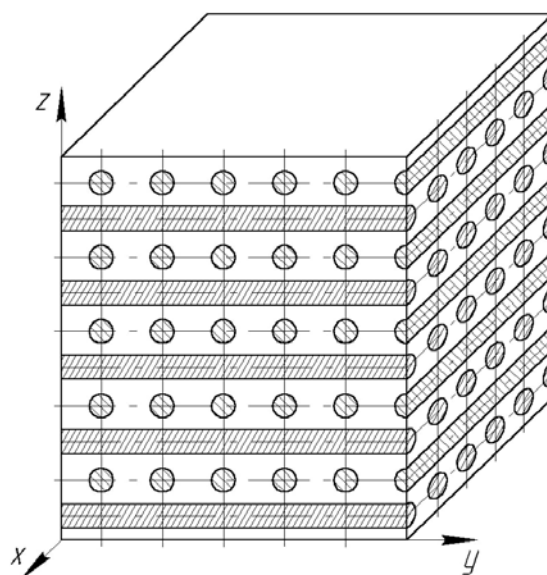


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення структури ортотропного КМ з поздовжньо-поперечним укладанням волокон

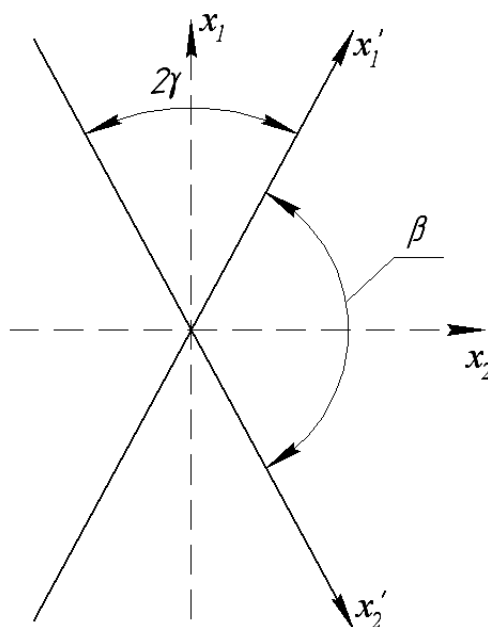


Рисунок 1.2 – Напрями осей армування в ортотропних КМ з неортогональним укладанням волокон

В останньому випадку площинами симетрії будуть серединна площина листа і дві площини, перпендикулярні до неї які проходять через бісектриси  $x_1$  та  $x_2$  кутів  $2\gamma$  і  $\beta$ .

Доведено (теорією анізотропних середовищ), що шаруваті матеріали із зірковим укладанням волокон в суміжних шарах (рис. 1.3) мають ізотропні властивості в площині листа, якщо кут між напрямками волокон в суміжних шарах менше  $72^\circ$ . Матеріали, що мають площину ізотропії і перпендикулярну до неї вісь симетрії  $n$ -го порядку (віссю симетрії  $n$ -го порядку називають таку вісь, навколо якої достатньо обернути фігуру на кут  $2\pi/n$ , щоб отримати повне поєднання всіх точок

фігури з їх первинним положенням), називають *трансверсально ізотропними (транстропними)*. До таких матеріалів звичайно відносять і однонаправлені КМ. В цьому випадку площина ізотропії уз перпендикулярна до напрямку  $x$  укладання волокон (рис. 1.4).

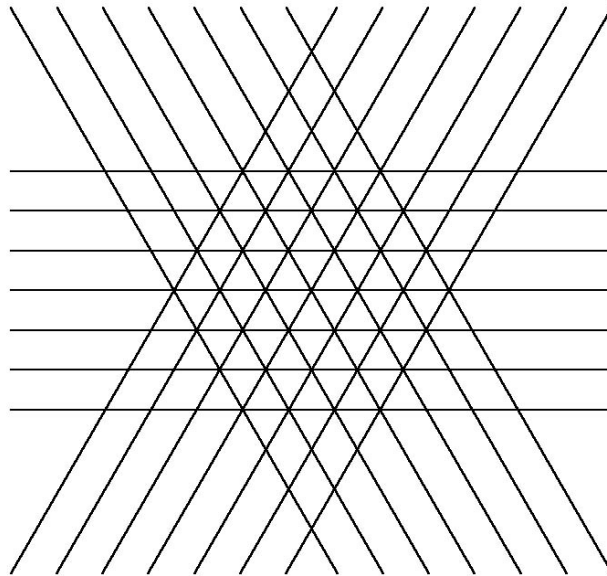


Рисунок 1.3 – Схема орієнтації арматури в шаруватих КМ із зірковим укладанням волокон в суміжних шарах

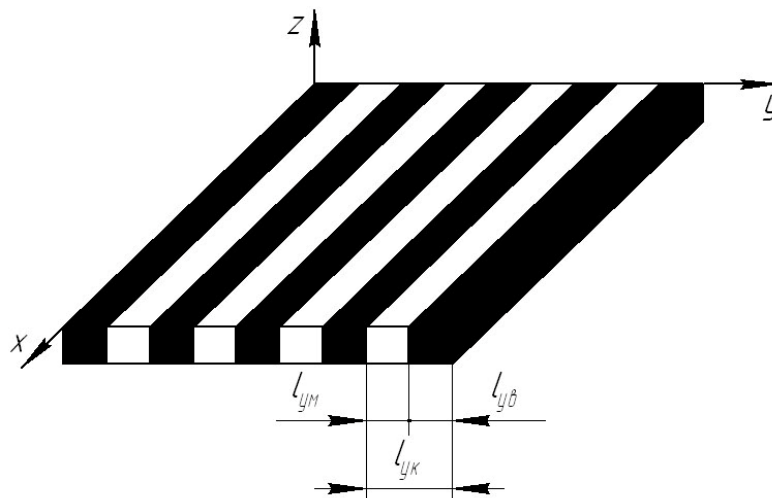


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення структури однонаправленого КМ (чорні області – волокна, білі – матриця)

Однонаправлені матеріали називають також матеріалами з орієнтацією волокон 1:0 (дріб показує відношення числа шарів волокон в поздовжньому і поперечному напрямках), двовимірноюармовані шаруваті КМ з взаємно перпендикулярним укладанням волокон позначають дробами 1:1, 1:2, 1:3, 3:4 і т. д. Шаруваті КМ із зірковим укладанням, волокна яких в суміжних шарах утворюють між собою кут  $60^\circ$ , називають матеріалами з укладанням 1:1:1. Тривимірноюармовані орієнтовані КМ одержують армуванням матриць волокнами в трьох взаємно перпендикулярних напрямках або об'ємними тканинами.



**За способом отримання** (технологічний принцип) полімерні КМ можна розділити на *ливарні, пресовані і намотувальні*. ПКМ з хаотичною структурою звичайно одержують литвом і пресуванням, а з орієнтованою – намотуванням і пресуванням. Металеві КМ за цим способом ділять на *ливарні і деформовні*.

Ливарні одержують, просочуючи арматуру розплавленим матричним сплавом або застосовуючи направлену кристалізацію сплавів евтектичного складу з виділенням зміцнювальної армувальної фази безпосередньо з розплаву (так званий метод *in situ* – в собі, на місці перебування). Для отримання деформовних МКМ застосовують спікання, гаряче пресування, дифузійне зварювання, гаряче штампування і кування на молотах, вибухове пресування, електролітичне, хімічне і парогазове осадження, плазмове і газополум'яне напилення та ін. Більшість з цих твердофазних методів, не враховуючи динамічні, застосовують і для отримання керамічних КМ.

**За призначенням** (експлуатаційний принцип) КМ можна розбити на матеріали *загальноконструкційного призначення* (для різного роду несучих конструкцій літаків, ракет, суден, автомобілів, двигунів, посудин високого тиску, предметів широкого споживання і т. д.), *жароміцні* (для лопаток турбін, камер згоряння та інших виробів, що працюють при підвищених температурах), *термостійкі* (для виробів, які експлуатуються в умовах різких тепломінів, наприклад, для облицьовування каналів МГД-генераторів), *фрикційні і антифрикційні* (підшипники ковзання, шестерні та ін.), *ударотривкі* (броня літаків, танків і т. п.), *теплозахисні*, а також *КМ зі спеціальними властивостями* (електричними, магнітними, ядерними, оптичними та ін.).

## **1.2 Вимоги, що висуваються до волокон і матриці**

**Вимоги до волокон.** Ниткоподібна форма армувальних елементів має як позитивні, так і негативні сторони. Перевага їх полягає у високій міцності та можливості створити зміцнення тільки в тому напрямі, в якому це потрібно конструктивно, що забезпечує максимальне використання властивостей волокон. Недолік такої форми полягає в тому, що волокна здатні передавати навантаження тільки у напрямі своєї осі, тоді як в перпендикулярному напрямі зміцнення немає, а в деяких випадках може виявитися навіть знеміцнення.

Волокна, які використовують як арматуру, повинні мати такі властивості: високу температуру плавлення, малу густину, високу міцність у всьому інтервалі робочих температур, технологічність, мінімальну розчинність у матриці, високу хімічну стійкість, відсутність фазових перетворень в зоні робочих температур, відсутність токсичності при виготовленні і в експлуатації.

Для армування, в основному, застосовують три види волокон:

ниткоподібні кристали, металеві дроти і неорганічні полікристалічні волокна.

*Ниткоподібні кристали* („вуса”) розглядають як перспективний матеріал для армування металів, полімерів і кераміки. Надвисока міцність в широкому діапазоні температур при малій густині, хімічна інертність стосовно багатьох матричних матеріалів, висока жаростійкість і корозійна стійкість ниткоподібних кристалів оксидів алюмінію та магнію, карбїду кремнію, муллїта та інших робить їх незамінними армувальними елементами. На жаль, поки що на шляху їх практичного застосування є багато труднощів. Необхідно вирішити проблеми отримання їх в промисловому масштабі, відбору якісних вусів, орієнтації їх в матриці, методів формування композицій з вусами та ін.

Високоміцний *металевий дріт* із сталі, вольфраму, молібдену та інших металів менш перспективний, ніж вуса, через більшу густину і меншу міцність, проте, оскільки випускається він промисловістю у великих кількостях і має порівняно невисоку вартість, його широко використовують як арматуру, особливо для КМ на металевій основі.

*Полікристалічні неорганічні волокна*, як і металевий дріт, одержують у великих кількостях. Недолік цих волокон – дуже висока чутливість до механічних пошкоджень. Проте мала густина, висока міцність і хімічна стійкість вуглецевих, борних, скляних, карбїдокремнієвих, кварцових, цирконійових, алюмосилікатних та інших волокон дозволяють широко використовувати їх для армування пластмас і металів.

Якщо КМ конструюють для конкретного виробу, при виготовленні якого потрібно буде згинати волокна під радіусом  $R$ , то максимально допустимий діаметр волокна  $d_{max}$  розраховують за формулою, що враховує границю міцності  $\sigma_g$  і модуль нормальної пружності волокон  $E_g$ :

$$d_{max} = 2\sigma_g R / E_g.$$

Якщо діаметр волокон буде більше максимально допустимого, вони при вигині руйнуватимуться.

**Вимоги до матриці.** Матриця в армованих композиціях надає виробу форму і робить матеріал монолітним. Об'єднуючи в єдине ціле численні волокна, матриця повинна дозволяти композиції сприймати різного роду зовнішні навантаження – розтягування, стиснення, згин, зсув й ін. В той же час вона бере участь в створенні несучої здатності композиції, забезпечуючи передачу зусиль на волокна. За рахунок пластичності матриці зусилля від зруйнованих або дискретних (коротких) волокон передаються сусіднім волокнам, а концентрація напружень поблизу різного роду дефектів зменшується. Матриці відводиться і роль захисного покриття, що оберігає волокна від механічних пошкоджень і

окислення.

Крім того, матриця повинна забезпечувати міцність і жорсткість системи при дії розтягувального або стискального навантаження в напрямі, перпендикулярному до армувальних елементів. Якщо розтягувальне навантаження направлено по осі паралельних між собою волокон, то для отримання ефекту зміцнення граничне відносне видовження матриці як мінімум повинно бути рівним відносному видовженню волокон. Якщо ж навантаження перпендикулярне до осі волокон, то цього виявляється недостатньо. В цьому випадку навантаження на волокна передається тільки через матрицю, і чим більша концентрація волокон і відношення модулів пружності матеріалів волокна і матриці, тим більшою повинна бути гранична деформація матриці. Оціночні розрахунки, виконані на пружних моделях, показують, що для забезпечення монолітності КМ при поперечному навантаженні потрібні матриці, відносне видовження яких у декілька разів перевищує середню деформацію волокон.

Прагнення отримати максимальну міцність композиції викликає тенденцію до підвищення об'ємної частки  $V_v$  волокон. Проте якщо відносне видовження матриці мале, то у разі великих значень  $V_v$  монолітність КМ може порушитися навіть при невеликих навантаженнях. З'являються розшарування, тріщини. Запобігти цим негативним явищам при розтягуванні ортотропного матеріалу заданого складу можна за умови, що товщина  $\delta$  прошарку матриці між волокнами, діаметр  $d_v$  і їх відносні видовження при розриві волокон  $\varepsilon_v$  і матриці  $\varepsilon_m$  зв'язані співвідношенням

$$\delta \geq d_v \sqrt{\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_v} - 1},$$

тобто, чим більша пластичність матриці, тим менше допускається товщина прошарку матриці між волокнами і тим більше волокон може бути введено в КМ.

### 1.3 Закон Гука для анізотропних тіл

Закон Гука встановлює зв'язок між пружними напруженнями  $\sigma$ , що діють на тіло, і деформаціями  $\varepsilon$ , викликаними цими напруженнями. Для одноосного розтягу або стиску ізотропного тіла, на яке діє тільки одна сила, закон Гука записується у вигляді

$$\sigma = E\varepsilon. \quad (1.1)$$

Коефіцієнт пропорційності  $E$  називають модулем пружності при одноосному розтягу або модулем нормальної пружності, або модулем Юнга. Це константа ізотропного матеріалу, що характеризує його

жорсткість.

При одноосному розтягу матеріалу разом із збільшенням його довжини у напрямі дії сили (наприклад, по осі  $x$ ) зменшуються поперечні розміри уздовж двох інших осей ( $y$  і  $z$ ). Відношення відносних деформацій зразка в поперечному і поздовжньому напрямках називається коефіцієнтом Пуассона  $\nu$ :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}. \quad (1.2)$$

За аналогією з розтягом зв'язок між дотичними напруженнями  $\tau$  і відповідними пружними деформаціями зсуву  $\gamma$  можна записати співвідношенням

$$\tau = G\gamma, \quad (1.3)$$

де  $G$  – модуль пружності при зсуві (модуль зсуву).

При гідростатичному стиску ізотропних тіл закон Гука встановлює пряму пропорційність між гідростатичним тиском  $p$  і зміною об'єму  $\chi = \frac{\Delta V}{V}$ :

$$p = -K\chi, \quad (1.4)$$

де  $K$  – модуль об'ємної деформації.

Справедливий закон Гука тільки при порівняно малих величинах напружень і деформацій, коли ще немає незворотних пластичних деформацій і матеріал поводить себе як абсолютно пружне тіло.

Співвідношення (1.1) і (1.3) характеризують зв'язок між напруженням і деформацією в одному і тому ж напрямі. Але до тіла одночасно можуть бути прикладені напруження в двох або трьох взаємно перпендикулярних напрямках. В результаті мають справу відповідно з плоским і з об'ємним напруженими станами матеріалу.

Проте навіть під дією одноосного розтягу або стиску тіло деформується в трьох взаємно перпендикулярних напрямках  $x$ ,  $y$  і  $z$ , тобто одноосний (лінійний) напружений стан приводить до виникнення тривісного, або об'ємного, деформованого стану. Можлива і така комбінація сил, при якій тіло буде знаходитися в плоскому або одноосному деформованому стані.

В загальному випадку зв'язок між напруженнями і деформаціями для ізотропного тіла встановлює узагальнений закон Гука, який в позначеннях, використовуваних в техніці (технічних позначеннях), має

такий вигляд:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E}[\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E}[\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E}[\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)]; \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{G}\tau_{xy}; \\ \gamma_{yz} &= \frac{1}{G}\tau_{yz}; \\ \gamma_{xz} &= \frac{1}{G}\tau_{xz}; \end{aligned} \right\}, \quad (1.5)$$

де  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  – нормальні напруження в трьох взаємно перпендикулярних напрямках  $x, y$  і  $z$ ;

$\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$  – відносні деформації у напрямі відповідних осей координат (осьові деформації);

$\tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{xz}$  – дотичні напруження;

$\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{xz}$  – кутові (зсувові) деформації.

Пружні константи  $E, G, \nu$  і  $K$  зв'язані між собою співвідношеннями

$$\left. \begin{aligned} E &= 2G(1 + \nu); \\ K &= 3G(1 - 2\nu). \end{aligned} \right\} \quad (1.6)$$

Тому тільки дві з чотирьох констант незалежні; дві інші можна обчислити співвідношенням (1.6) за цими двома відомими. Іншими словами, щоб отримати повну інформацію про співвідношення між напруженим і деформованим станами пружного ізотропного тіла, достатньо знати дві його пружні константи.

Для анізотропних тіл закон Гука встановлює пропорційність між кожним компонентом тензора деформацій і всіма шістьма компонентами тензора напружень (тензором називають сукупність математичних величин, що перетворюються при повороті осей координат за певними лінійними законами і які мають ряд властивостей, загальних для цих величин).

Напружений стан в будь-якій точці навантаженого тіла характеризується дев'ятьма величинами, що утворюють тензор напружень, який записують у вигляді

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{Bmatrix}. \quad (1.7)$$

Тут три компоненти ( $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ ) позначають нормальні напруження, інші шість – дотичні. Часто нормальні і дотичні напруження позначають однією буквою  $\sigma_{ik}$  і розрізняють їх за індексами: компоненти з двома однаковими індексами ( $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ ) відповідають нормальним, а з різними індексами – дотичним напруженням. В цьому випадку говорять, що тензор напружень записаний в нумерованих осях 1; 2; 3:

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{Bmatrix}. \quad (1.8)$$

З дев'яти компонентів тензора напружень тільки шість незалежні; компоненти, симетричні щодо головної діагоналі тензора  $\sigma_{11} - \sigma_{33}$ , рівні між собою, тобто  $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ ;  $\sigma_{13} = \sigma_{31}$ ;  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ .

Деформований стан в точці описується за допомогою тензора деформацій, який в технічних позначеннях має вигляд

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_x & \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \frac{1}{2}\gamma_{xz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{yx} & \varepsilon_y & \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{zx} & \frac{1}{2}\gamma_{zy} & \varepsilon_z \end{Bmatrix}, \quad (1.9)$$

а в нумерованих осях записується так:

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{Bmatrix}. \quad (1.10)$$

У виразі (1.9) компоненти  $\varepsilon_x, \varepsilon_y$  і  $\varepsilon_z$  – лінійні, а інші шість компонентів описують деформації зсуву. При цьому

$$\gamma_{xy} = \gamma_{yx}; \quad \gamma_{xz} = \gamma_{zx}; \quad \gamma_{yz} = \gamma_{zy}. \quad (1.11)$$

В рівнянні (1.10) відповідно

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}; \quad \varepsilon_{13} = \varepsilon_{31}; \quad \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}. \quad (1.12)$$

В літературі використовують три форми запису закону Гука для анізотропних середовищ – тензорну, матричну та технічну.

В скороченій тензорній формі закон Гука можна подати так:

$$\varepsilon_{ik} = c_{iklm} \sigma_{lm}. \quad (1.13)$$

Тут індекси  $i, k, l, m$  приймають послідовно значення 1; 2 і 3;  $\varepsilon_{ik}$  позначає відносну лінійну деформацію при  $i=k$  і кутову при  $i \neq k$  ( $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}$  – лінійні деформації, відповідні деформаціям  $\varepsilon_x, \varepsilon_y$  і  $\varepsilon_z$  уздовж осей  $x, y$  і  $z$ ;  $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ ;  $\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31}$ ;  $\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}$  – кутові деформації, відповідні деформаціям  $1/2 \gamma_{xy}, 1/2 \gamma_{xz}$  і  $1/2 \gamma_{yz}$ );  $\sigma_{lm}$  – нормальні напруження при  $l=m$  і дотичні при  $l \neq m$  (наприклад, при  $l=1, m=1$   $\sigma_{11}$  позначає нормальне напруження, що діє вздовж осі  $x$ , при  $l=2, m=2$   $\sigma_{22}$  позначає те ж у напрямі осі  $y$ ; при  $l=1, m=2$   $\sigma_{12}$  позначає дотичне напруження, відповідне  $\tau_{xy}$ );  $c_{iklm}$  – коефіцієнти пружності анізотропного тіла, які створюють тензор четвертого рангу.

Запис (1.13) припускає, що для отримання значень  $\varepsilon_{ik}$  слід підсумувати добутки  $c_{iklm} \sigma_{lm}$  за індексами, що зустрічаються двічі, тобто за індексами  $l$  і  $m$ . Знак підсумовування при цьому опускається. Запис (1.13) відповідає нижченаведеному запису з використанням знаків підсумовування:

$$\varepsilon_{ik} = \sum_{l=1}^{\ell=3} \sum_{m=1}^{m=3} c_{iklm} \sigma_{lm}. \quad (1.14)$$

Якщо хочуть детально розписати вираз для відносного подовження у напрямі осі  $x$ , приймають  $i=k=1$ . Тоді

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} = & c_{1111} \sigma_{11} + c_{1112} \sigma_{12} + c_{1113} \sigma_{13} + c_{1121} \sigma_{21} + c_{1122} \sigma_{22} + \\ & + c_{1123} \sigma_{23} + c_{1131} \sigma_{31} + c_{1132} \sigma_{32} + c_{1133} \sigma_{33}. \end{aligned}$$

Вираз для кутової деформації в площині  $xu$  виходить з рівняння (1.13), якщо покласти  $i=1, k=2$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12} = & c_{1211} \sigma_{11} + c_{1212} \sigma_{12} + c_{1213} \sigma_{13} + c_{1221} \sigma_{21} + c_{1222} \sigma_{22} + \\ & c_{1223} \sigma_{23} + c_{1231} \sigma_{31} + c_{1232} \sigma_{32} + c_{1233} \sigma_{33}. \end{aligned}$$

Тензорний запис (1.13) вимагає для обчислення всіх деформацій знати 81 коефіцієнт  $c_{iklm}$ . Але насправді, як доводить теорія пружності, з 81 коефіцієнта незалежними і відмінними від нуля можуть бути тільки 21. Так, щоб визначити всі компоненти тензора деформацій, в загальному випадку анізотропного тіла потрібно знати 21 коефіцієнт пружності.

Вираз (1.13) встановлює залежність пружних деформацій  $\varepsilon_{ik}$  від напружень  $\sigma_{lm}$ . Справедливо і обернене співвідношення, записане в тензорній формі:

$$\sigma_{ik} = a_{iklm} \varepsilon_{lm}, \quad (1.15)$$

яке встановлює залежність напружень від деформацій. Правила підсумовування тут такі ж, як і у формулі (1.13).

Тензорний запис зручний для обчислення пружних коефіцієнтів анізотропних матеріалів в напрямках, які не збігаються з головними осями симетрії, оскільки такий запис дозволяє використовувати правила тензорного числення при повороті координатних осей. Його доцільно застосовувати, коли розглядається плоский або об'ємний напружений стан анізотропного тіла з низькою симетрією.

В загальному випадку анізотропного матеріалу пружні сталі, які створюють тензор четвертого рангу, для довільно орієнтованих напрямів можна розрахувати відповідно до правил перетворення тензорних величин при повороті осей координат за такою формулою:

$$c_{i'k'l'm'} = c_{iklm} C_{i'i} C_{k'k} C_{l'l} C_{m'm}. \quad (1.16)$$

Тут буквами  $C$  з двома індексами позначені напрямні косинуси кутів між новою і старою системами прямокутних координат (табл. 1.1). Перший індекс відповідає номеру нової осі, а другий – номеру старої. Першою вважається вісь  $x$ , другою –  $y$  і третьою –  $z$ . Наприклад,  $C_{11}$  – це косинус кута між новою віссю  $x'$  і старою  $x$ ,  $C_{12}$  – між новою віссю  $x'$  і старою  $y$ .  $C_{32}$  – між новою віссю  $z'$  і старою  $y$  і т. п. Кути між позитивними напрямками осей можуть змінюватися від  $0$  до  $180^\circ$ , тому кожне значення  $C$  однозначно визначає кут.

Таблиця 1.1 – Напрямні косинуси

	$x$	$y$	$z$
$x'$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$
$y'$	$C_{21}$	$C_{22}$	$C_{23}$
$z'$	$C_{31}$	$C_{32}$	$C_{33}$

Формула (1.16) – скорочений тензорний запис. Вона припускає підсумовування за всіма індексами, що двічі зустрічаються в правій частині. Індеси послідовно пробігають значення 1; 2 і 3.

Разом з тензорним записом закону Гука застосовується матрична форма запису:

$$\sigma_m = a_{mn} \varepsilon_n \quad (1.17)$$



$$\varepsilon_m = c_{mn} \sigma_n. \quad (1.18)$$

Від тензорного запису можна перейти до матричного, якщо два індекси об'єднати в один, який пробігає значення 1, ..., 6. Схема заміни індексів така:

тензорні позначення – 11; 22; 33; 23,32; 31,13; 12,21

матричні позначення – 1; 2; 3; 4; 5; 6.

Матричний запис (1.18), наприклад, детально можна розписати так:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= c_{11}\sigma_1 + c_{12}\sigma_2 + c_{13}\sigma_3 + c_{14}\sigma_4 + c_{15}\sigma_5 + c_{16}\sigma_6; \\ \varepsilon_2 &= c_{21}\sigma_1 + c_{22}\sigma_2 + c_{23}\sigma_3 + c_{24}\sigma_4 + c_{25}\sigma_5 + c_{26}\sigma_6; \\ \varepsilon_3 &= c_{31}\sigma_1 + c_{32}\sigma_2 + c_{33}\sigma_3 + c_{34}\sigma_4 + c_{35}\sigma_5 + c_{36}\sigma_6; \\ \varepsilon_4 &= c_{41}\sigma_1 + c_{42}\sigma_2 + c_{43}\sigma_3 + c_{44}\sigma_4 + c_{45}\sigma_5 + c_{46}\sigma_6; \\ \varepsilon_5 &= c_{51}\sigma_1 + c_{52}\sigma_2 + c_{53}\sigma_3 + c_{54}\sigma_4 + c_{55}\sigma_5 + c_{56}\sigma_6; \\ \varepsilon_6 &= c_{61}\sigma_1 + c_{62}\sigma_2 + c_{63}\sigma_3 + c_{64}\sigma_4 + c_{65}\sigma_5 + c_{66}\sigma_6 \end{aligned} \right\}. \quad (1.19)$$

При заміні тензорних позначень на матричні коефіцієнти  $a_{iklm}$  переходять в  $a_{mn}$   $\sigma_{ik} - \sigma_m$ ; перехід від  $\varepsilon_{ik}$  до  $\varepsilon_m$  виконується за правилом

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_m, \text{ якщо } m=1; 2 \text{ або } 3;$$

$$2\varepsilon_{ik} = \varepsilon_m, \text{ якщо } m=4; 5 \text{ або } 6;$$

при переході від  $c_{iklm}$  до  $c_{mn}$  вводяться множники:

$$c_{iklm} = c_{mn}, \text{ якщо } m \text{ і } n \text{ рівні } 1; 2 \text{ або } 3;$$

$$c_{iklm} = 1/2c_{mn}, \text{ якщо } m \text{ або } n \text{ рівно } 4; 5 \text{ або } 6;$$

$$c_{iklm} = 1/4c_{mn}, \text{ якщо } m \text{ і } n \text{ рівні } 4; 5 \text{ або } 6.$$

З 36 коефіцієнтів, що входять в запис (1.19), коефіцієнти  $c_{mn}=c_{nm}$ , і фактично достатньо 21 коефіцієнта для отримання повної інформації про поведінку анізотропною тіла в межах пружності.

Технічна форма запису закону Гука використовує технічні постійні пружності – модулі Юнга, зсуву, об'ємного стиску і коефіцієнти Пуассона. Звичайно її застосовують, описуючи пружну поведінку анізотропних тіл з достатньо високою симетрією.

Наприклад, для ортотропного матеріалу закон Гука в технічних позначеннях можна записати так:

$$\left. \begin{aligned}
\varepsilon_x &= \frac{1}{E_x} \sigma_x - \frac{\nu_{yx}}{E_y} \sigma_y - \frac{\nu_{zx}}{E_z} \sigma_z; \\
\varepsilon_y &= -\frac{\nu_{xy}}{E_x} \sigma_x + \frac{1}{E_y} \sigma_y - \frac{\nu_{zy}}{E_z} \sigma_z; \\
\varepsilon_z &= -\frac{\nu_{xz}}{E_x} \sigma_x - \frac{\nu_{yz}}{E_y} \sigma_y + \frac{1}{E_z} \sigma_z; \\
\gamma_{xy} &= \frac{1}{G_{xy}} \tau_{xy}; \\
\gamma_{yz} &= \frac{1}{G_{yz}} \tau_{yz}; \\
\gamma_{xz} &= \frac{1}{G_{xz}} \tau_{xz}.
\end{aligned} \right\} \quad (1.20)$$

Тут і надалі прийняті позначення:

$E$  – модулі нормальної пружності при розтягуванні або стисненні у напрямі осі, вказаної в індексі;

$G$  – модулі зсуву при дії дотичних напружень по площинах, вказаних в індексах;

$\nu$  – коефіцієнти поперечної деформації (коефіцієнти Пуассона) у напрямі першої з осей, вказаних в індексі, при дії нормальних напружень у напрямі другої осі.

З 12 пружних коефіцієнтів, що входять у вирази (1.20), 9 незалежні. Зазвичай за незалежні константи вибирають 3 модулі пружності –  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $E_z$ , 3 модулі зсуву –  $G_{xy}$ ,  $G_{xz}$  і  $G_{yz}$  і 3 коефіцієнти Пуассона –  $\nu_{xy}$ ,  $\nu_{yz}$ ,  $\nu_{zx}$ . Решта 3 коефіцієнта Пуассона розраховують із співвідношень

$$E_x \nu_{xy} = E_y \nu_{yx}; \quad E_x \nu_{xz} = E_z \nu_{zx}; \quad E_y \nu_{yz} = E_z \nu_{zy}. \quad (1.21)$$

Пружні постійні  $c_{iklm}$  ортотропного тіла пов'язані з технічними модулями пружності такими співвідношеннями:

$$\begin{aligned}
c_{1111} &= \frac{1}{E_x}; \quad c_{1212} = \frac{1}{4} G_{xy}; \quad c_{1122} = -\frac{\nu_{xy}}{E_x} = -\frac{\nu_{yx}}{E_y}; \\
c_{2222} &= \frac{1}{E_y}; \quad c_{2323} = \frac{1}{4} G_{yz}; \quad c_{2233} = -\frac{\nu_{yz}}{E_y} = -\frac{\nu_{zy}}{E_z}; \\
c_{3333} &= \frac{1}{E_z}; \quad c_{3131} = \frac{1}{4} G_{zx}; \quad c_{3311} = -\frac{\nu_{zx}}{E_z} = -\frac{\nu_{xx}}{E_x}.
\end{aligned}$$

Для анізотропних матеріалів з більш високою симетрією кількість незалежних пружних констант зменшується. Наприклад, в трансверсальноізотропних тілах напрями  $x$  і  $y$  рівноцінні, тому для таких тіл справедливі рівності

$$\left. \begin{aligned} E_y = E_x; \quad G_{yz} = G_{xz}; \quad G_{xy} = \frac{E_x}{2(1 + \nu_{xy})}; \\ E_x \nu_{xz} = E_z \nu_{zx}; \quad \nu_{yz} = \nu_{xy}; \quad \nu_{zy} = \nu_{zx}; \quad \nu_{yz} = \nu_{xz} \end{aligned} \right\} \quad (1.22)$$

і незалежними залишаються тільки 5 пружних констант –  $E_x, E_z, G_{xz}, \nu_{xz}, \nu_{xy}$ . Якщо на матеріал діють тільки два взаємно перпендикулярних напруження  $\sigma_x$  і  $\sigma_y$ , а  $\sigma_z=0$ , то ортотропне тіло можна охарактеризувати чотирма постійними:  $E_x, E_y, G_{xy}$  і  $\nu_{xy}$ .

#### 1.4 Модулі пружності однонаправлених армованих КМ

Розглянемо, як розрахувати модулі пружності армованих КМ за відомими пружними характеристиками і об'ємними концентраціями його компонентів. Зупинимось на найпростішому випадку КМ – системі з паралельно укладених в одному напрямі армувальних елементів, зв'язаних між собою матричними прошарками (див. рис. 1.4). Пластини (моношари) таких матеріалів – основа для отримання різних шаруватих КМ, а за відомими характеристиками однонаправлених матеріалів можна розраховувати властивості композицій з різною орієнтацією волокон в суміжних шарах. Тому надалі основну увагу будемо надавати властивостям однонаправлених композицій. Такі матеріали трансверсально ізотропні.

Основні припущення, що приймаються в розрахунку, зводяться до того, що волокна та матриця – ізотропні пружні матеріали, які при навантаженні композиції деформуються спільно (це забезпечується наявністю між ними жорсткого зв'язку).

**Модуль нормальної пружності  $E_{xk}$**  (у напрямі осей волокон). Навантажимо дану пластину силою  $P_x$ . При цьому відносна деформація  $\varepsilon_{xk}$  композиції у напрямі осі  $x$  через спільність деформацій матриці та волокон буде рівна деформації матриці  $\varepsilon_{xm}$  і волокон  $\varepsilon_{xv}$ :

$$\varepsilon_{xk} = \varepsilon_{xm} = \varepsilon_{xv}. \quad (1.23)$$

Сума сил, які діють на матрицю  $P_{xm}$  і на волокно  $P_{xv}$ , рівна загальній силі  $P_x$ :

$$P_{xm} + P_{xv} = P_x. \quad (1.24)$$

Скориставшись тим, що силу можна подати як добуток напруження на площу поперечного перерізу, рівність (1.24) перепишемо у вигляді

$$\sigma_{xm} F_M + \sigma_{xe} F_e = \sigma_{xk} F_k, \quad (1.25)$$

де  $\sigma_{xm}$ ,  $\sigma_{xe}$  і  $\sigma_{xk}$  – напруження розтягу відповідно в матриці, волокні і всій композиції у напрямі осі  $x$ ;

$F_M$ ,  $F_e$  і  $F_k$  – площі поперечних перерізів матриці, волокна і композиції відповідно.

Розділивши обидві частини рівності (1.25) на  $F_k$ , отримаємо

$$\sigma_{xm} V_M + \sigma_{xe} V_e = \sigma_{xk}, \quad (1.26)$$

де  $V_M$ ,  $V_e$  – об'ємна частка відповідно матриці, волокна в композиційному матеріалі;

$$V_M = \frac{F_M}{F_k};$$

$$V_e = \frac{F_e}{F_k}; \quad V_M + V_e = 1.$$

Закон Гука для одноосного напруженого стану дозволяє записати:

$$\sigma_{xm} = \varepsilon_{xm} E_{xm}; \quad \sigma_{xe} = \varepsilon_{xe} E_{xe}; \quad \sigma_{xk} = \varepsilon_{xk} E_{xk}. \quad (1.27)$$

Тут  $E_{xm}$ ,  $E_{xe}$  і  $E_{xk}$  – модулі Юнга відповідно матриці, волокон і композиції у напрямі  $x$ . Оскільки матеріали матриці і волокон прийняті ізотропними, то надалі індекси в характеристиках цих матеріалів, які вказують напрям, будемо опускати і використовувати тільки індекси „ $M$ ” і „ $e$ ”.

Якщо замість напружень в рівняння (1.26) підставити їх вирази з рівняння (1.27) і скористатися умовою (1.23), можна отримати вираз

$$E_{xk} = E_e V_e + E_M V_M = E_e V_e + E_M (1 - V_e). \quad (1.28)$$

Вираз (1.28) дозволяє оцінити величину модуля нормальної пружності однонаправленого КМ у напрямі армування за відомими концентраціями і модулями пружності матриці і волокон.

**Модуль пружності  $E_{yk}$**  (в напрямі, перпендикулярному до осі волокон). Розглянемо поведінку моделі (див. рис. 1.4) при навантаженні її силою  $P_y$ , перпендикулярною до поздовжньої осі волокон. В цьому випадку напруження в кожному з компонентів КМ будуть однаковими:

$$\sigma_{y\epsilon} = \sigma_{ym} = \sigma_{yk}, \quad (1.29)$$

а абсолютна деформація  $\Delta_{yk}$  всієї композиції буде рівна сумі абсолютних деформацій матриці  $\Delta_{ym}$  і волокон  $\Delta_{y\epsilon}$ :

$$\Delta_{yk} = \Delta_{ym} + \Delta_{y\epsilon}. \quad (1.30)$$

Абсолютна деформація  $\Delta$  пов'язана з відносною  $\epsilon$  співвідношенням  $\Delta = l\epsilon$ , де  $l$  – довжина елемента, що деформується. Підстановка цього співвідношення в рівність (1.30) дає

$$\epsilon_{yk} l_{yk} = \epsilon_{ym} l_{ym} + \epsilon_{y\epsilon} l_{y\epsilon}, \quad (1.31)$$

де  $\epsilon_{yk}$ ,  $\epsilon_{ym}$  і  $\epsilon_{y\epsilon}$  – відносні деформації відповідно композиції, матриці та волокна в напрямі осі  $y$ ;

$l_{yk}$ ,  $l_{ym}$ ,  $l_{y\epsilon}$  – відповідно довжина даного елемента КМ, сумарна довжина матричних прошарків і волокон в напрямі  $y$ .

Якщо для простоти прийняти, що перерізи волокон прямокутні, то

$$\frac{l_{y\epsilon}}{l_{yk}} = V_\epsilon; \quad \frac{l_{ym}}{l_{yk}} = V_m. \quad (1.32)$$

Розділивши обидві частини рівняння (1.31) на  $l_{yk}$ , з урахуванням залежності (1.32) отримаємо

$$\epsilon_{yk} = \epsilon_{ym} V_m + \epsilon_{y\epsilon} V_\epsilon. \quad (1.33)$$

Виразивши за допомогою закону Гука деформації  $\epsilon$  у виразі (1.33) через відповідні напруження та модулі пружності ( $\epsilon = \sigma/E$ ) і взявши до уваги умову (1.29), прийдемо до співвідношення, що дозволяє оцінити модуль пружності композиції в напрямі, перпендикулярному до поздовжньої осі волокон:

$$E_{yk} = \frac{E_\epsilon E_m}{E_m V_\epsilon + E_\epsilon (1 - V_\epsilon)}. \quad (1.34)$$

**Коефіцієнт Пуассона.** За визначенням коефіцієнт Пуассона композиції

$$\nu_{xyk} = \frac{\epsilon_{yk}}{\epsilon_{xk}}. \quad (1.35)$$

При навантаженні силою  $P_x$  деформацію  $\varepsilon_{yк}$  можна розрахувати зі співвідношення (1.33) з урахуванням того, що  $\varepsilon_{yм} = \nu_m \varepsilon_{xм}$ ;  $\varepsilon_{yв} = \nu_v \varepsilon_{xв}$ :

$$\varepsilon_{yк} = \nu_m \varepsilon_{xм} (1 - V_v) + \nu_v \varepsilon_{xв} V_v. \quad (1.36)$$

Підставляючи у формулу (1.35) вираз (1.36) і використовуючи умову (1.28) одержуємо формулу для визначення коефіцієнта Пуассона:

$$\nu_{хyк} = \nu_m (1 - V_v) + \nu_v V_v. \quad (1.37)$$

**Модуль зсуву.** При навантаженні даної моделі КМ дотичними напруженнями  $\tau_{хy}$  (рис. 1.5) навантаження сприймається матрицею і волокнами послідовно, через що величини дотичних напружень в матриці  $\tau_{хyм}$  і волокнах  $\tau_{хyв}$  однакові:

$$\tau_{хyк} = \tau_{хyм} = \tau_{хyв}. \quad (1.38)$$

При цьому деформація зсуву КМ, за аналогією з виразом (1.33), визначається співвідношенням

$$\gamma_{хyк} = \gamma_{хyв} V_v + \gamma_{хyм} (1 - V_v). \quad (1.39)$$

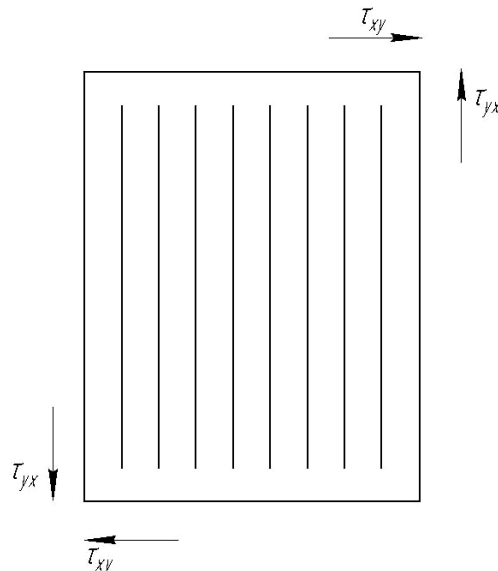


Рисунок 1.5 – Схема навантаження однонаправленого КМ дотичними напруженнями

Оскільки поведінка всіх компонентів розглядається в межах пружних деформацій, можна скористатись законом Гука для зсуву

$$\gamma = \frac{\tau}{G}.$$

Після підстановки його в рівняння (1.39), з урахуванням рівняння (1.38), отримаємо

$$G_{хук} = \frac{G_{\epsilon} G_M}{G_{\epsilon}(1-V_{\epsilon}) + G_M V_{\epsilon}}. \quad (1.40)$$

Як уже відмічалось, чотири пружні константи –  $E_{хк}$ ,  $E_{ук}$ ,  $G_{хук}$  і  $\nu_{хук}$  – повністю описують поведінку моделі однонаправленого армованого матеріалу при плоскому напруженому стані.

Слід зазначити, що отримані співвідношення (1.28), (1.34), (1.37) та (1.40) можна розглядати тільки як наближені, оцінки, оскільки модель для їх розрахунку дуже ідеалізована. Технологічні дефекти, неоднорідності в розподілі волокон за об'ємом, кривизна їх перерізів, розорієнтація і розкид властивостей компонентів приводять до того, що реальні характеристики армованих композицій відрізняються від розрахункових. Тому для паспортизації КМ звичайно використовують експериментально визначені пружні константи.

### 1.5 Міцність однонаправлених КМ з неперервними волокнами у напрямі армування

**Правило сумішей.** Повернемося до моделі однонаправленого трансверсального ізотропного КМ (див. рис. 1.4) і розглянемо характер його деформації (рис. 1.6) під дією розтягувального навантаження, прикладеного паралельно осі волокон. Для конкретності припустимо, що матриця більш пластична ( $\epsilon_{м.гран} > \epsilon_{в.гран}$ ) і має менший модуль пружності, ніж волокна (модуль пружності характеризується тангенсом кута нахилу лінійної ділянки кривої до осі деформацій).

В загальному випадку крива 2 розтягування КМ повинна складатися з трьох основних ділянок: *I* – матриця і волокна деформуються пружно; *II* – матриця переходить в пружно-пластичний стан, волокна продовжують деформуватися пружно; *III* – обидва компоненти системи знаходяться в стані пластичної деформації. Залежно від властивостей складових ділянок *II* і *III* на кривій можуть бути відсутні. Прийmemo, що міцність зв'язку на межі розділу волокно – матриця достатня для того, щоб забезпечити одночасну деформацію компонентів аж до руйнування, тобто що  $\epsilon_{\epsilon} = \epsilon_M = \epsilon_K$ .

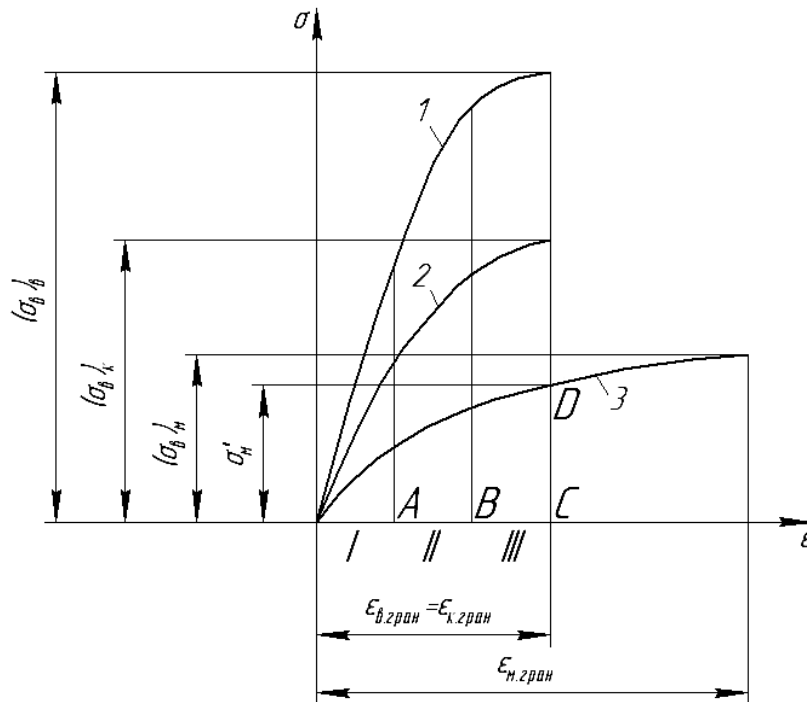


Рисунок 1.6 – Діаграми розтягу волокон (1), матриці (3) і однонаправленого КМ (2)

Тоді зовнішнє навантаження, яке сприймається армованим матеріалом, дорівнює сумі навантажень, які припадають на матрицю і волокна, і міркування, аналогічні наведеним в підрозділі 1.4 при розрахунку модуля пружності  $E_{хк}$ , дозволяють виразити границю міцності КМ  $(\sigma_{\sigma})_к$  у вигляді лінійної функції від об'ємної частки волокон  $V_{\sigma}$ :

$$(\sigma_{\sigma})_к = (\sigma_{\sigma})_{\sigma} V_{\sigma} + \sigma'_{м} (1 - V_{\sigma}), \quad (1.41)$$

де  $(\sigma_{\sigma})_{\sigma}$  – середнє значення границі міцності волокон при розтягуванні;  
 $\sigma'_{м}$  – напруження в матриці у момент розриву волокон (рис. 1.6).

Слід чітко уявляти, що  $\sigma'_{м}$  – це не границя міцності матриці, а напруження, що відповідає такій її деформації, яка рівна граничній деформації волокон до руйнування  $\epsilon_{в,гран}$ . Щоб визначити величину  $\sigma'_{м}$ , потрібно з точки C, яка відповідає відносній деформації руйнування волокон  $\epsilon_{\sigma}$ , поставити перпендикуляр. Ордината точки D перетину цієї прямої з кривою 3 буде рівна  $\sigma'_{м}$ . Для пластичних матриць, що не зміцнюються, величину  $\sigma'_{м}$  можна прийняти приблизно рівною границі текучості матриці.

Рівняння (1.41) називають рівнянням сумішей (правилом сумішей) або рівнянням (правилом) адитивності. Його часто використовують, оцінюючи міцність однонаправлених композицій за відомими механічними характеристиками компонентів.



На практиці у багатьох випадках допущення, прийняті для виведення рівняння (1.41), порушуються. Руйнуватися волокна можуть не одночасно, а послідовно, через наявність в них дефектів. Найбільш дефектні волокна руйнуються при малих напруженнях, далеких від межі міцності, волокна з меншими дефектами руйнуються при великих напруженнях, а в цілому міцність композиції буде менше розрахованої за правилом сумішей. Те ж можна сказати про випадок, коли матриця має недостатній запас пластичності, що призводить до появи тріщин па границі розділу і в тілі матриці та до передчасного руйнування КМ в цілому.

Проте можливі випадки, коли реальна міцність однонаправленого армованого матеріалу виявляється вищою, ніж та, що передбачається рівнянням адитивності. Наприклад, якщо пластична матриця армована пластичними волокнами, то при розтягуванні КМ зв'язок між волокнами і матрицею утрудняє утворення шийки на волокнах. В результаті волокна в КМ деформуються більш рівномірно, ніж при їх розтягуванні в чистому вигляді (без матриці), оскільки після утворення шийки вся подальша деформація концентрується в ній, викликаючи швидке руйнування. Таким чином, затримка в утворенні шийки зрештою збільшує умовну границю міцності волокон і композиції в цілому. Однак, рівняння (1.41) можна використовувати для оцінних розрахунків, оскільки у багатьох випадках (за умови отримання КМ за оптимальними технологічними режимами) відхилення розрахункових значень міцності від експериментальних невелике.

**Оптимальна об'ємна частка волокон.** Відповідно до рівняння (1.41) міцність КМ повинна зростати пропорційно об'ємній концентрації волокон  $V_v$ . Проте це рівняння здатне описати міцність композицій не при всіх значеннях  $V_v$ .

З одного боку, існують чисто геометричні обмеження, пов'язані з існуванням максимально можливої концентрації циліндричних волокон  $V_{max}$ . Величина  $V_{max}$  залежить від типу упакування волокон і відповідає такому їх положенню, коли твірні волокон торкаються одна одної. Для тетрагонального упакування (рис. 1.7, а)  $V_{max} = 0,785$ ; для гексагонального (рис. 1.7, б)  $V_{max} = 0,907$ ; якщо використовувати волокна різного діаметра і упакувати їх так, як показано на рис. 1.7, в, можна досягти значень  $V_{max} \approx 0,924$ . Природно, що в реальному матеріалі концентрація волокон буде меншою  $V_{max}$ , оскільки між волокнами майже завжди є прошарок матриці завтовшки  $\delta_{min}$  (рис. 1.7, з, д). В цих випадках при тетрагональному упакуванні (рис. 1.7, з)

$$V_v = \pi / [4 + 4(\delta_{min} / d_v) + (\delta_{min} / d_v)^2],$$

при гексагональному (рис. 1.7, д)

$$V_v = 2\pi d_v^2 / (2d_v + \delta_{min})^2 \sqrt{3}.$$

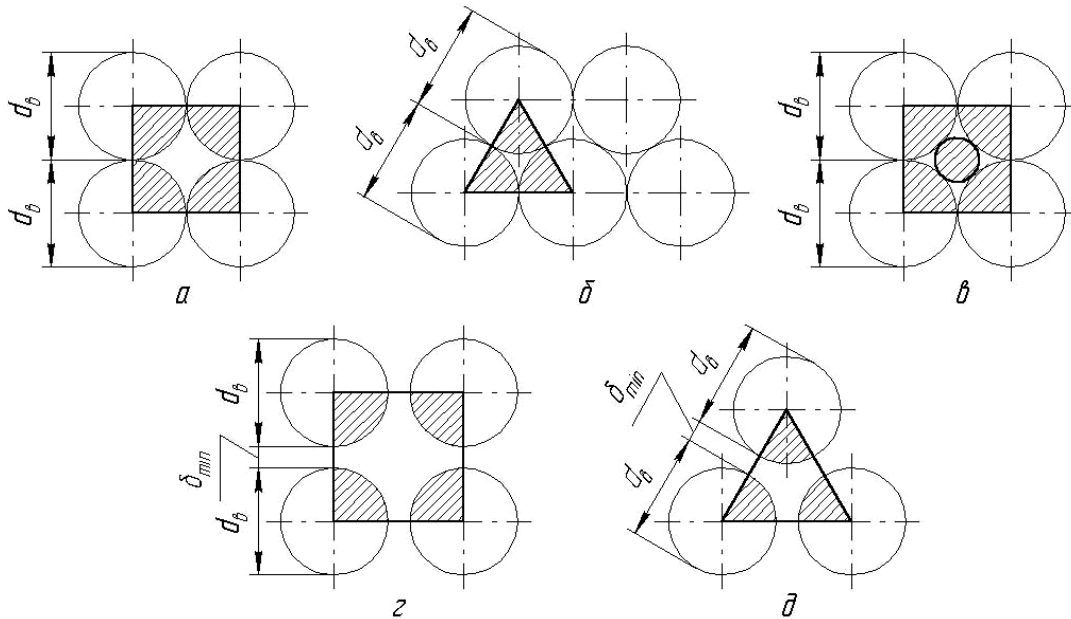


Рисунок 1.7 – Схеми упакування однонаправлених волокон при безпосередньому їх контакті (а, б, в) і упакування з прошарками матриці (з, д)

Звичайно при  $V_v > 0,7 \div 0,75$  КМ проявляє схильність до утворення тріщин і розшарувань, тому такі значення слід вважати верхньою межею для більшості композицій.

З іншого боку, при дуже малих  $V_v$  крихкі волокна не зможуть обмежити деформацію матриці і руйнуватимуться, а матриця ще буде мати запас міцності і сприймати навантаження. В цьому випадку міцність КМ нижча, ніж міцність неармованої матриці, оскільки введення волокон рівносильно введенню в матрицю ниткоподібних пор. Залежність міцності композиції від об'ємної частки волокон при цьому виразиться формулою

$$(\sigma_v)_k = (\sigma_v)_m (1 - V_v), \quad (1.42)$$

де  $(\sigma_v)_m$  – границя міцності матриці.

Залежність міцності КМ від об'ємної концентрації волокон за рівнянням (1.41) – пряма 1 – і (1.42) – пряма 2 – наведена на рис. 1.8. Об'ємна частка волокон, відповідна точці перетину цих прямих, називається *мінімальною об'ємною концентрацією волокон*  $V_{min}$ . Їй відповідає мінімальна міцність КМ. Якщо  $V_v < V_{min}$ , міцність композиції зменшується пропорційно збільшенню об'ємної частки волокон, а при  $V_v > V_{min}$  – зростає. Значення мінімальної об'ємної частки волокон  $V_{min}$  можна знайти, прирівнюючи вирази (1.41) і (1.42) і розв'язуючи отримане рівняння щодо  $V_{min}$ :

$$(\sigma_v)_v V_{min} + \sigma'_m (1 - V_v) = (\sigma_v)_m (1 - V_{min}). \quad (1.43)$$

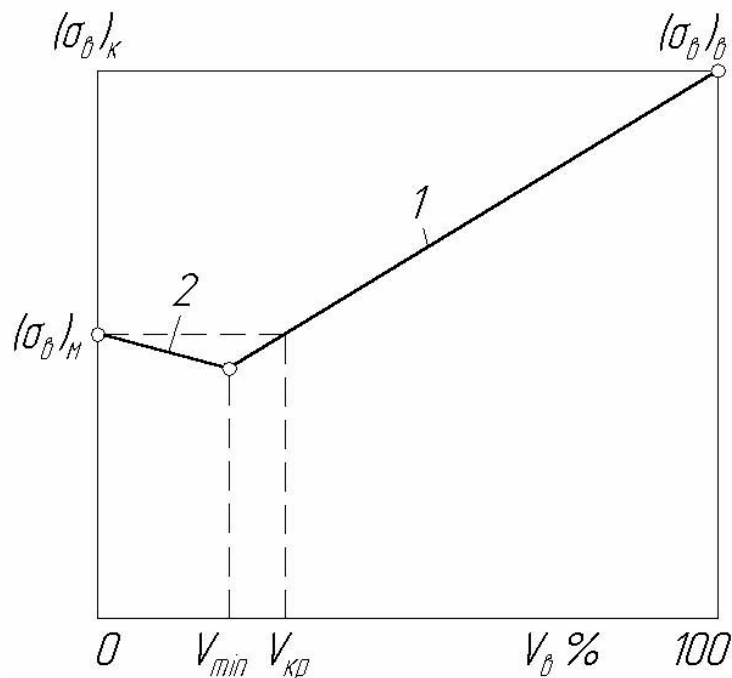


Рисунок 1.8 – Залежність міцності однонаправлених КМ від об'ємної концентрації волокон: 1 – за рівнянням (1.41); 2 – за рівнянням (1.42)

Звідси

$$V_{\min} = \frac{(\sigma_{\sigma})_м - \sigma'_м}{(\sigma_{\sigma})_{\sigma} + (\sigma_{\sigma})_м - \sigma'_м}. \quad (1.44)$$

Критичною об'ємною часткою волокон  $V_{кр}$  називають таку об'ємну частку, при якій міцність КМ стає рівній міцності неармованої матриці (рис. 1.8). Величину  $V_{кр}$  можна розрахувати з умови

$$(\sigma_{\sigma})_{\sigma} V_{кр} + \sigma'_м (1 - V_{кр}) = (\sigma_{\sigma})_м. \quad (1.45)$$

Розв'язуючи рівняння (1.45) щодо  $V_{кр}$ , одержуємо

$$V_{кр} = \frac{(\sigma_{\sigma})_м - \sigma'_м}{(\sigma_{\sigma})_{\sigma} - \sigma'_м}. \quad (1.46)$$

Для більш раціонального армування бажано значення  $V_{кр}$  і  $V_{\min}$  мати якомога меншими, щоб досягти зміцнення при невеликій об'ємній частці волокон. На практиці цього добиваються, вводячи в матрицю волокна з границею міцності, що значно перевищує  $\sigma'_м$  (величина  $\sigma'_м$  для пластичних матриць звичайно близька до їх границі текучості).

Розрахункові дані про мінімальну об'ємну частку волокон для композицій на основі Al, Cu, Ni і нержавіючої сталі, армованих дротами з різною границею міцності, наведені в табл. 1.2. При низькій міцності волокон  $V_{min}$  може перевищувати 50 об. %.

Механізм руйнування композицій при  $V_e > V_{min}$  може відрізнитися від такого при  $V_e < V_{min}$ . В разі  $V_e > V_{min}$  міцність всього матеріалу контролюється міцністю волокон і руйнування навіть невеликої їх частини викликає, згідно з даною моделлю, катастрофічне руйнування матриці та всієї композиції. Якщо ж  $V_e < V_{min}$  і пластична матриця здатна до деформаційного зміцнення при розтягуванні, то розрив волокон не приводить до негайного руйнування матеріалу. У момент розриву волокон напруження падає, але при подальшому навантаженні матриця деформаційно зміцнюється і навантажує зруйновані волокна. В результаті навантаження відновлюється до попереднього рівня. Вся композиція руйнуватиметься тільки після того, як вичерпається запас пластичності матриці. Інакше кажучи, загальна деформація матеріалу контролюється пластичними властивостями матриці. При цьому в процесі навантаження волокна багато разів розриваються по довжині.

Таблиця 1.2 – Значення  $V_{min}$  об. % для композицій на основі Al, Cu, Ni і нержавіючої сталі

Механічні властивості матриць, Н/мм <sup>2</sup>	$V_{min}$ при $(\sigma_e)_B$			
	700	1700	3500	7000
	Н/мм <sup>2</sup>			
Al $\sigma'_M = 30$ ; $(\sigma_e)_M = 85$	8,3	3,2	1,6	0,8
Cu $\sigma'_M = 40$ ; $(\sigma_e)_M = 210$	25,5	9,8	4,9	2,4
Ni $\sigma'_M = 65$ ; $(\sigma_e)_M = 315$	39,6	15	7,3	3,6
Нержавіюча сталь $\sigma'_M = 175$ ; $(\sigma_e)_M = 455$	53,4	17,8	8,4	4,1

Саме з розривами волокон зв'язаний характерний вид діаграм розтягування армованих систем при  $V_e < V_{min}$  (рис. 1.9, а). Коли волокно розривається, навантаження, яке ним сприймалося, передається матриці, а на діаграмі розтягування з'являється зуб, пропорційний величині цього навантаження. При подальшій деформації в матриці відбувається локальний наклеп і напруження зростає настільки, що вона стає здатною навантажити нові відрізки волокон до їх руйнування в іншому перерізі. В результаті діаграма розтягування такої композиції має зубчатий характер, на відміну від систем, в яких об'ємна частка волокон перевищує критичну (рис. 1.9, б).

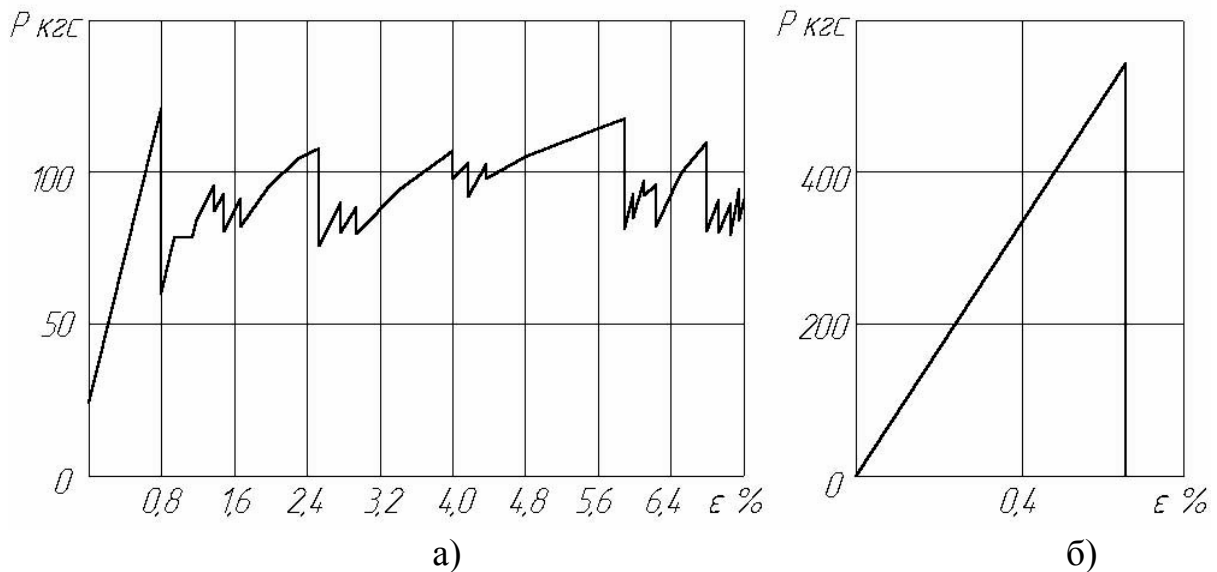


Рисунок 1.9 – Діаграма розтягу однонаправлених КМ мідь – вольфрамований дріт:  
а – при  $V_\epsilon < V_{min}$  ( $V_\epsilon = 10$  об. %); б – при  $V_\epsilon > V_{min}$  ( $V_\epsilon = 63$  об. %)

Питома міцність матеріалу  $\sigma_{num}$  – це відношення його границі міцності  $\sigma_\epsilon$  до питомої ваги  $\gamma$

$$\sigma_{num} = \sigma_\epsilon / \gamma.$$

Вимірюють питому міцність звичайно в сантиметрах, метрах або кілометрах. Аналогічно визначають питомі модулі пружності (питому жорсткість).

Питому вагу КМ  $\gamma_k$  можна розрахувати за формулою

$$\gamma_k = \gamma_\epsilon V_\epsilon + \gamma_m (1 - V_\epsilon) = \gamma_m + (\gamma_\epsilon - \gamma_m) V_\epsilon, \quad (1.47)$$

де  $\gamma_m$  та  $\gamma_\epsilon$  – питома вага матриці і волокон.

Розділивши обидві частини рівняння (1.41) на вираз (1.47), після нескладних перетворень отримаємо вираз для питомої міцності КМ при  $V_\epsilon \geq V_{min}$ :

$$\sigma_{num} = \{ \sigma'_m + [(\sigma_\epsilon)_\epsilon - \sigma'_m] V_\epsilon / [\gamma_m + (\gamma_\epsilon - \gamma_m) V_\epsilon] \}. \quad (1.48)$$

а виконавши ту ж операцію з виразом (1.42), знайдемо формулу для  $\sigma_{num}$  при  $V_\epsilon < V_{min}$ :

$$\sigma_{num} = (\sigma_\epsilon)_m (1 - V_\epsilon) / [\gamma_m + (\gamma_\epsilon - \gamma_m) V_\epsilon]. \quad (1.49)$$

Прирівнявши вирази (1.48) і (1.49) та після розв'язання отриманого рівняння відносно  $V_\epsilon$ , отримаємо величину  $V_{min}$ , відповідну мінімуму

питомої міцності КМ (див. вираз (1.44)). Значення  $V_{min}$  не залежить від густини матриці і волокон.

Величина  $V_{кр.нит}$ , що відповідає складу КМ, при якому питома міцність КМ стає рівною питомій міцності неармованої матриці, на відміну від  $V_{min}$ , залежить не тільки від характеристик міцності компонентів, але й від їх питомої ваги. Знаходять  $V_{кр.нит}$ , прирівнюючи вираз (1.48) до питомої міцності матриці  $(\sigma_\epsilon)_M/\gamma_M$ :

$$V_{кр.нит} = \left[ 1 + \frac{(\sigma_\epsilon)_\epsilon - (\sigma_\epsilon)_M \frac{\gamma_\epsilon}{\gamma_M}}{(\sigma_\epsilon)_M - \sigma'_M} \right]^{-1}. \quad (1.50)$$

З рівняння (1.50) витікає, що якщо  $\gamma_\epsilon \neq \gamma_M$  то  $V_{кр.нит}$  росте зі збільшенням відношення питомої ваги волокон і матриці; якщо ж  $\gamma_\epsilon/\gamma_M = 1$ , то  $V_{кр.нит} = V_{кр}$ , визначуваному за формулою (1.46). Коли питомі міцності матриці і волокон однакові,  $V_{кр.нит} = 1$ , то це означає, що при будь-яких значеннях  $V_\epsilon$  питома міцність КМ не перевищить питомої міцності матриці. Якщо питома міцність матриці більше питомої міцності волокон, то залежність (1.50) втрачає фізичний зміст.

## 1.6 Міцність при розтягуванні КМ, армованих дискретними волокнами

**Критична довжина волокон.** Розглянуті в підрозділі 1.5 формули для визначення міцності КМ справедливі лише тоді, коли армувальні волокна неперервні. Якщо ж КМ армований короткими (дискретними) волокнами, слід враховувати так званий „кінцевий ефект”, пов'язаний з концентрацією напружень у кінців волокон, який позначається на величині міцності КМ в цілому.

У КМ, армованому паралельно укладеними короткими волокнами довжиною  $l$  і навантаженому уздовж волокон, навантаження передається волокнам за рахунок дотичних напружень на поверхнях розділу між волокнами і матрицею. Залежно від довжини волокон можливі два випадки поведінки їх в КМ. При значеннях  $l$ , менших певної критичної довжини  $l_{кр}$ , напруження розтягу у волокнах є недостатніми для того, щоб викликати їх руйнування, волокна витягуються з матриці і міцність їх недовикористовується.

При  $l > l_{кр}$  волокна руйнуються від напруження розтягу, при цьому чим більша  $l$ , тим більшу міцність має КМ в цілому.

*Критичною довжиною волокна  $l_{кр}$*  називають мінімальну довжину волокон, при якій вони руйнуються в КМ. Величина  $l_{кр}$  залежить від міцності зв'язку між матрицею, волокнами і діаметром волокон.

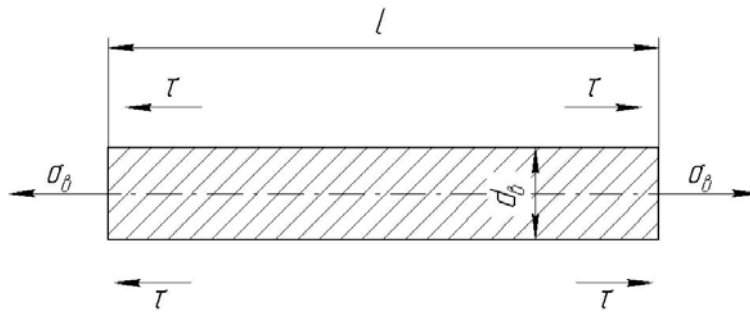


Рисунок 1.10 – Сили, що діють на волокно при розтягуванні армованої композиції

Якщо наближено прийняти, що по довжині волокна дотичні напруження розподілені рівномірно (це близько до поведінки КМ з ідеально пластичними матрицями), то значення  $l/l_{кр}$  можна знайти з умови рівноваги дотичних і нормальних сил, що діють на волокно (рис. 1.10):

$$\sigma_s \frac{\pi d_s^2}{4} = \tau \pi d_s \frac{l}{2}, \quad (1.51)$$

де  $\tau$  – дотичне напруження на границі розділу волокно – матриця;

$\sigma_s$  – нормальне розтягувальне напруження у волокні;

$l$  і  $d_s$  – довжина і діаметр волокна.

При  $l = l_{кр}$  у момент руйнування КМ дотичне напруження рівне міцності зсуву межі розділу  $\tau_{z.p}$ , а розтягувальне напруження у волокнах – їх межі міцності  $(\sigma_s)_s$ . Тому

$$l_{кр} = \frac{(\sigma_s)_s}{2\tau_{z.p}} d_s. \quad (1.52)$$

Таким чином, критична довжина волокон збільшується зі зменшенням міцності границі розділу і збільшенням міцності волокон і їх діаметра. У КМ з пластичною матрицею максимальне дотичне напруження на границі розділу може лімітуватися границею текучості матриці.

Зазвичай в розрахунках використовують безрозмірну величину, а не абсолютне значення  $l_{кр}$ , оскільки вона не залежить від діаметра волокон. Користуючись формулою (1.52), цю величину можна оцінити за відомими  $(\sigma_s)_s$  і  $\tau_{z.p}$ . Розрахунок показує (табл. 1.3), що для армованих металів  $l_{кр}/d_s$  лежить в межах 10 – 250, для пластиків ця величина може дорівнювати 350 і більше.

З підвищенням температури величина  $\tau_{z.p}$  зменшується, тому КМ, призначені для роботи при високих температурах, повинні мати волокна більшої довжини, ніж низькотемпературні матеріали. Точне значення

міцності зв'язку між арматурою і матрицею не піддається аналітичному розрахунку, тому його визначають експериментально.

Таблиця 1.3 – Значення  $l_{кр}/d_e$  для КМ з різною міцністю границі розділу  $\tau_{z.p}$  Н/мм<sup>2</sup> і трьома рівнями міцності волокон  $(\sigma_e)_e$  Н/мм<sup>2</sup>

Матеріал матриці	$\tau_{z.p}$	$(\sigma_e)_e$	$l_{кр}/d_e$
Смола	10	700	35
		3500	175
		7000	350
Al	14	700	25
		3500	125
		7000	250
Ag	28	700	13
		3500	63
		7000	125
Cu, Ni	35	700	10
		3500	50
		7000	100

**Правило сумішей для КМ з дискретними волокнами.** Міцність у напрямі армування для КМ, зміцнених паралельними відрізками волокон, можна оцінити за правилом сумішей з урахуванням „кінцевого ефекту”. Розглянемо, як впливає довжина волокон на величину середнього розтягувального напруження  $\bar{\sigma}_e$  в них.

1.  $l < l_{кр}$ . В цьому випадку у міру збільшення довжини волокна росте як максимальне розтягувальне напруження (діє посередині волокна), так і середнє розтягувальне напруження  $\bar{\sigma}_e$  у волокнах, яке можна розрахувати за формулою

$$\bar{\sigma}_e = \frac{1}{l} \int_0^l \sigma dl.$$

Припустимо, що нормальне напруження у волокнах росте від кінців волокна до його середини за лінійним законом (рис. 1.11). Тоді при  $l < l_{кр}$  епюра напружень має вигляд, зображений на волокнах з довжинами  $l_1$  і  $l_2$ . Максимальне напруження відмічено штриховою лінією, середнє – штрихпунктирною. В цьому випадку максимальне напруження у волокнах не досягає їх границі міцності і середнє нормальне напруження

$$\bar{\sigma}_e = \frac{\tau l}{d_e}.$$

Руйнуються такі КМ за рахунок витягування волокон. При цьому середнє напруження розтягу у волокнах у момент руйнування КМ



дорівнює  $\frac{\tau_{z.p} l}{d_{\sigma}}$  і рівняння адитивності (1.41) набуває вигляду

$$(\sigma_{\sigma})_{\kappa} = \frac{\tau_{z.p} l}{d_{\sigma}} V_{\sigma} + (\sigma_{\sigma})_{\mathcal{M}} (1 - V_{\sigma}). \quad (1.53)$$

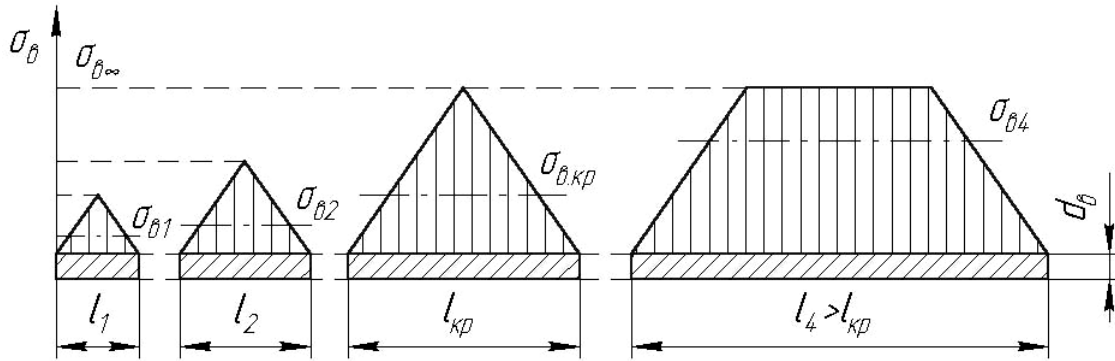


Рисунок 1.11 – Епюри напружень розтягу у волокнах різної довжини

Таким чином, якщо  $l < l_{кр}$ , то міцність однонаправлених КМ зростає пропорційно об'ємній частці волокон, відношенню  $l/d_{\sigma}$ , міцності границі розділу і міцності матриці, залишаючись при цьому меншою міцності КМ, армованих неперервними волокнами.

2.  $l \geq l_{кр}$  Коли довжина волокна стає рівною  $l_{кр}$ , максимальне нормальне напруження в середній частині волокна досягає значення, рівного розтягувальному напруженню  $\sigma_{\sigma\infty}$  в нескінченно довгому волокні. При подальшому збільшенні  $l$  рівень максимального напруження у волокні залишається незмінним (рівним  $\sigma_{\sigma\infty}$ ), але збільшуються ділянки волокон, на яких діє це напруження. Отже, росте і середнє напруження, тобто для волокон завдовжки  $l_1 < l_2 < l_{кр} < l_4$  має місце співвідношення  $\bar{\sigma}_{\sigma 1} < \bar{\sigma}_{\sigma 2} < \bar{\sigma}_{\sigma,кр} < \bar{\sigma}_{\sigma 4}$ .

Припустимо, що величина середнього розтягувального напруження у волокні на кінцевих ділянках завдовжки  $0 - \frac{l_{кр}}{2}$  рівна  $\Omega \sigma_{\sigma\infty}$ , де  $\Omega$  – коефіцієнт, менший 1. Ці ділянки складають частину загальної частки волокон, яка дорівнює  $V_B \frac{l_{кр}}{l}$ . Частка ділянок, на яких діє напруження  $\sigma_{\sigma}$ , складає  $V_B \frac{l - l_{кр}}{l}$ .

Напруження, усереднене по всій довжині волокон, можна визначити таким чином:

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_\epsilon &= \frac{\Omega \sigma_{\infty} V_B \frac{l_{кр}}{l} + \sigma_{\infty} V_B \frac{l-l_{кр}}{l}}{V_B} = \\ &= \sigma_{\infty} \left[ 1 - (1-\Omega) \frac{l_{кр}}{l} \right].\end{aligned}\quad (1.54)$$

Якщо напруження розтягу від кінців волокон росте лінійно (див. рис. 1.11), то  $\Omega = 0,5$ . Тоді середнє напруження у волокнах

$$\bar{\sigma}_\epsilon = \sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{l_{кр}}{2l} \right).\quad (1.55)$$

Відповідно до правила адитивності загальне напруження, прикладене до КМ, дорівнює сумі середніх напружень в матриці і волокнах. Стосовно КМ з дискретними волокнами, що мають  $l > l_{кр}$ , можна записати

$$\sigma = \bar{\sigma}_\epsilon V_B + \sigma_M V_M.\quad (1.56)$$

У момент руйнування  $\sigma_{\infty} = (\sigma_\epsilon)_B$ , а  $\bar{\sigma}_\epsilon = (\sigma_\epsilon)_B \left[ 1 - (1-\Omega) \frac{l_{кр}}{l} \right]$ .

Підставивши це значення замість  $\bar{\sigma}_\epsilon$  в рівняння (1.56) і замінивши в ньому напруження в матриці  $\sigma_M$  напруженням  $\sigma'_M$  одержимо формулу для оцінювання міцності КМ, армованого дискретними волокнами, яка разом з впливом об'ємної частки волокон враховує і вплив їх довжини:

$$(\sigma_\epsilon)_K = (\sigma_\epsilon)_B \left[ 1 - (1-\Omega) \frac{l_{кр}}{l} \right] V_B + \sigma'_M (1 - V_M).\quad (1.57)$$

Як і при армуванні неперервними волокнами, границя міцності композиції з короткими волокнами росте пропорційно  $V_B$ , якщо  $V_B > V_{min}$ . Зі збільшенням відношення  $l/l_{кр}$  міцність КМ зростає, наближаючись до міцності композицій з неперервними волокнами ( $l/l_{кр} = \infty$ ).

Зіставивши між собою рівняння (1.41) і (1.57) і поклавши в останньому  $\Omega \approx 0,5$ , одержимо співвідношення між міцностями КМ, зміцнених дискретними і неперервними волокнами:

$$\frac{(\sigma_e)_{к.д}}{(\sigma_e)_{к.н}} = 1 - \frac{1}{2 \frac{l}{l_{кр}} \{1 + [\sigma'_m / (\sigma_e)_B] [(1/V_B) - 1]\}}. \quad (1.58)$$

Як показують розрахунки, вже при  $l/l_{кр} = 10$  міцність КМ з дискретними волокнами досягає 95% міцності КМ з неперервними волокнами. Таким чином, армування дискретними волокнами дозволяє одержати практично ту ж міцність композицій, що і армування неперервними волокнами, якщо відрізки волокон достатньо довгі.

Мінімальну і критичну частку дискретних волокон в КМ розраховують так само, як і у разі КМ з неперервними волокнами. Наприклад

$$V_{кр.д} = \frac{(\sigma_e)_M - \sigma'_M}{(\sigma_e)_B \left[ 1 - (1 - \Omega) \frac{l}{l_{кр}} \right] - \sigma'_M}. \quad (1.59)$$

Критична і мінімальна частка дискретних волокон завжди більша, ніж відповідні значення для неперервних волокон. Наприклад, у алюмінію, армованого волокнами з  $(\sigma_e)_e = 700 \text{ Н/мм}^2$ , для безперервних волокон  $V_{кр} = 8,3\%$ , а для дискретних волокон з  $l/l_{кр} = 1$  частка  $V_{кр} = 17,4\%$ .

#### Контрольні запитання

1. За якими ознаками ведеться класифікація армованих КМ?
2. Яка різниця між ізотропними і анізотропними матеріалами?
4. Які вимоги ставляться до армованих та матричних матеріалів?
5. Закон Гука для анізотропних тіл. Тензорна, матрична та технічна форми запису закону Гука.
6. Модулі пружності однонаправлених армованих КМ.
7. Коефіцієнт Пуассона композиційних матеріалів.
8. Модуль зсуву композиційних матеріалів.
9. Як визначається міцність однонаправлених композиційних матеріалів з неперервними волокнами у напрямі армування?
10. Мінімальна та критична об'ємна частка волокон.
11. Як залежить міцність композиційних матеріалів від об'ємної частки волокон?
12. Як визначається міцність при розтягу композиційних матеріалів, армованих дискретними волокнами?
13. Дайте означення критичної довжини дискретних волокон.
14. Як залежить міцність композиційних матеріалів, армованих дискретними волокнами, від об'ємної частки волокон?

## 2 АРМУВАЛЬНІ ВОЛОКНА

### 2.1 Ниткоподібні кристали

Ниткоподібні кристали (вуса) – дуже тонкі дискретні волокна з монокристалічною структурою. Діаметр ниткоподібних кристалів зазвичай не перевищує 10 мкм, а відношення довжини до діаметра складає 20 – 100, але може перевищувати й 1000. Ниткоподібні кристали деяких речовин відомі людині давно. Волокнисту монокристалічну структуру мають такі природні мінерали, як азбест і нефрит. У природних кристалах рубіну і кварцу можна спостерігати голкоподібні включення рутилу  $TiO_2$ . У деяких мінералогічних музеях зберігаються знайдені у різний час самородки золота, міді, срібла, що складаються зі сплутаних тонких ниток.

Дослідження процесу росту ниткоподібних кристалів почалося в 30-і роки ХХ століття. Тоді був вивчений механізм росту ниток срібла при хімічній реакції відновлення сульфідів срібла. З початку 50-х років вчені стали виявляти підвищену цікавість до ниткоподібних кристалів. Були розроблені різні методи їх отримання, досліджені фізико-механічні властивості, визначені області раціонального використання цих кристалів у промисловості. В даний час промислові методи отримання ниткоподібних кристалів розробляють крупні дослідницькі і виробничі організації. Така увага до ниткоподібних кристалів пояснюється, в першу чергу, використанням їх як найбільш перспективного зміцнювача КМ.

Вибираючи способи отримання ниткоподібних кристалів для армування, враховують такі взаємопов'язані чинники, як міцність і однорідність кристалів за розмірами, властивостями і хімічним складом. Окрім того, ці способи повинні бути достатньо продуктивними і давати продукцію високої якості. Найбільш поширені з них такі: вирощування з покриттів; вирощування в електричному полі; осадження з газової фази; хімічні реакції.

**Вирощування вусів з покриттів.** Ниткоподібні кристали легкоплавких металів (Zn, Cd, Sn, In та ін.) при кімнатній температурі можуть рости спонтанно з покриттів, які наносять електролітично, шляхом парового осадження або занурення підкладки в розплавлений метал. Довжина таких вусів не перевищує декількох міліметрів, а поперечні розміри складають 0,1 – 2 мкм, але можуть досягати і 5 мкм. Для спонтанного зростання характерний інкубаційний період, який іноді може тривати декілька років.

Швидкість росту вусів з покриттів зазвичай мала (0,05 – 0,4  $A^\circ/c$ ), проте вона зростає в декілька тисяч разів при високому тиску, а також в умовах підвищених температур і окислювальної атмосфери. Якщо сталеву пластину завтовшки 0,3 мм, покрити електролітичним шаром олова товщиною 5 мкм, затиснути між двома жорсткими сталевими пластинами, одержаний пакет відшліфувати і відполірувати з торця, то під впливом

прикладеного тиску на полірованій поверхні шарів олова будуть прискорено рости ниткоподібні кристали. При температурі 215°C в атмосфері кисню довжина вусів досягає 5 мм.

Після видалення вусів з поверхні вони починають рости знов на попередніх місцях. Це говорить про наявність фіксованих джерел зростання ниткоподібних кристалів. Вважається, що ростуть вони в місцях дії дислокаційних джерел Франка – Ріда і є призмами з поперечним перерізом, обмеженим однією з внутрішніх петель дислокацій. Механізм росту вусів з покриттів, мабуть, пов'язаний з процесами рекристалізації, які інтенсифікувалися в умовах пластичної деформації та дії підвищених температур. Спонтанний ріст вусів з покриттів відбувається шляхом прибудови атомів у основи ниткоподібного кристала – форма вершини та кут вигину вуса не змінюються.

**Вирощування вусів в електричному полі.** Ниткоподібні кристали деяких металів (Fe, Ag, Si та ін.) можна одержувати електролітичним осадженням. Для цього необхідна присутність органічних домішок типу желатину, олеїнової кислоти і глюкози, а також неорганічних частинок, наприклад, скла або графіту. Процес ведуть при великій щільності струму, використовуючи катоди з малою робочою поверхнею.

Під час утворення та росту ниткоподібних кристалів на їх бічних гранях адсорбуються молекули домішок, які обмежують зростання вуса в поперечному напрямі. Стале переважне зростання його в поздовжньому напрямі відбувається при певній щільності струму, яка залежить від концентрації та розмірів молекул домішок, геометрії вуса, що росте, дифузійній рухливості атомів металу і домішок. Цю щільність струму називають *критичною*, оскільки з її зменшенням зростання вусів припиняється.

Зважаючи на неминуче забруднення домішками і газами міцність монокристалів, одержаних при електролізі, завжди нижча за міцність кристалів, одержаних іншими методами.

**Осадження з газової фази** засноване на сублімації, або випаровуванні початкової речовини, подальшому масоперенесенні її через газову фазу та конденсації в зоні осадження. Для вирощування металевих вусів необхідна кристалізаційна камера (рис. 2.1) з керованим градієнтом температур між зонами випаровування та конденсації. При температурі  $T_2 > T_1$  речовина, поміщена на дно вакуумної або заповненої інертним газом камери, випаровується. Переміщаючись вгору, вона осідає у вигляді ниткоподібних кристалів на холодніших стінках камери в зоні температури  $T_1$ .

На умови росту вусів впливають градієнт температур, тиск пари і чистота вихідної речовини. Найкращі умови для росту вусів в зонах з малими перенасиченнями пари. Це забезпечується підбором температур джерела, що випаровується, і підкладки. Великі перенасичення пари в

холодних частинах камери порушують умови кристалізації, і речовина осідає у вигляді дрібних кристалів.

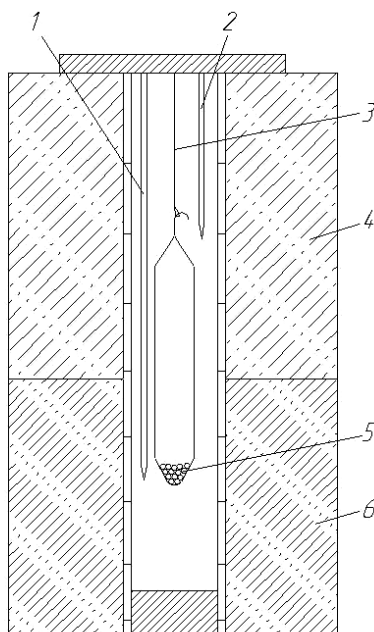


Рисунок 2.1 – Схема установки для отримання ниткоподібних кристалів осадженням з газової фази: 1, 2 – термопари; 3 – підтримувальний дріт; 4 – піч з температурою  $T_1$ , 5 – ампула з кристалами; 6 – піч з температурою  $T_2$

Важливе значення для збільшення кількості і довжини вусів має правильний вибір атмосфери, в якій відбуваються випаровування та конденсація. Вуса більшості металів вирощують в атмосфері чистого інертного газу, змінюючи тиск якого, можна управляти швидкістю подачі речовини, що випаровується, до підкладки і ступенем її перенасичення в зоні росту ниткоподібних кристалів. Наприклад, довжина вусів цинку і кадмію в атмосфері чистого аргону при тиску 600 мм рт. ст. і температурі підкладки на 80 – 100°C нижче за точку плавлення металів за 100 годин досягає декількох сантиметрів при діаметрі 1 – 5 мкм. Встановлено, що застосування ретельного очищення нейтрального середовища сприяє збільшенню довжини і вищій якості ниткоподібних кристалів.

Причини росту ниткоподібних кристалів з газової фази пояснюють на основі теорії дислокацій. Передбачається, що ріст кристалів обумовлений наявністю на поверхні підкладки виходів гвинтових дислокацій. Осідає речовина шляхом прибудови атомів до недобудованої сходинки на виході дислокації, причому у міру надходження нових атомів сходинка обертається, а кристал піднімається над поверхнею підкладки і швидко росте в осьовому напрямі, що збігається з напрямом вектора Бюргерса дислокації. Прибудова атомів речовини, що осаджується, відбувається як безпосередньо на вершину вуса, так і на бічні грані з подальшою дифузією їх до вершини ниткоподібного кристала.

Швидкість росту ниткоподібних кристалів з газової фази

$$\frac{dl}{dt} = \gamma \lambda \text{th} \frac{l}{\lambda},$$

де  $l$  – довжина вуса;

$\lambda$  – середнє переміщення молекули в адсорбованому стані;

$\gamma$  – постійна, що визначається кінетичними та геометричними умовами росту.

На початку зростання кристала, коли  $l < \lambda$ , початкова формула має вигляд

$$\frac{dl}{dt} = \gamma l.$$

Після інтегрування одержуємо експоненціальну залежність:

$$l = l_0 e^{\gamma t}.$$

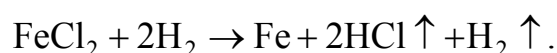
Для  $l > \lambda$  спостерігається лінійний закон зростання ниткоподібного кристала з постійною швидкістю

$$\frac{dl}{dt} = \gamma \lambda.$$

Методом вирощування з газової фази одержані вуса багатьох металів і з'єднань. Проте для отримання ниткоподібних кристалів з деяких тугоплавких з'єднань цей спосіб практично не придатний внаслідок малих розмірів ниткоподібних кристалів і низьких швидкостей їх росту, а також через труднощі проведення процесу при високих температурах.

**Хімічні способи отримання ниткоподібних кристалів** – найбільш поширені способи, які знайшли застосування як в лабораторній практиці, так і в промисловості. На відміну від методу осадження з газової фази тут вуса вирощуються внаслідок хімічної взаємодії між матеріалом речовини, що випаровується, та навколишнім газовим середовищем з утворенням летючих компонентів і перенесенням їх в зону осадження і кристалізації.

Основним хімічним методом отримання металевих вусів є *відновлення різних з'єднань металів*. Як початкові з'єднання використовують сульфіді, галогеніди і оксиди. Наприклад, для хлористого заліза реакція відновлення виразиться рівнянням



Розміри і форма вусів залежать від умов проведення реакції відновлення: температури, швидкості пропускання водню, ступеня його розбавлення інертним газом, чистоти початкових продуктів. Наприклад, вуса кобальту одержують відновленням воднем зневодненого та очищеного сублімацією у вакуумі  $10^{-4}$  мм рт. ст. бромистого кобальту при швидкості течії водню 0,4 – 0,8 см/с.

У оптимальних умовах (табл. 2.1) більшість одержуваних кристалів виростають прямими з гладенькою поверхнею.

Таблиця 2.1 – Оптимальні режими при отриманні ниткоподібних кристалів методом відновлення галогенідів

Метал	Галогеніди	Температура відновлення, °С	Максимальна довжина волокон, мм	Тиск галогеніду, мм рт. ст.
Cu	CuCl CuBr CuJ	650	50	10,4
Ag	AgCl AgJ	800	10	0,14
Ni	NiBr <sub>2</sub>	740	2	68
Co	CoBr <sub>2</sub>	650	3	8
Fe	FeCl <sub>2</sub> FeBr <sub>2</sub>	730 760	20	59

Спосіб *пар – рідина – кристал* (ПРК) відносять також до хімічних методів отримання ниткоподібних кристалів. При вирощуванні вусів деяких речовин, було відмічено, що речовина, яка кристалізується, концентрується через проміжну рідку фазу, яка присутня на підкладці у вигляді крапель. Поверхня краплі стає ділянкою переважного осадження для речовини кристала. В результаті перенасичення рідкої фази атомами, що надходять з пари, росте ниткоподібний кристал. Відбувається це шляхом концентрації надлишкових атомів на границі розділу між рідкою і твердою фазами. Зростання кристала саме в одному напрямі – наслідок анізотропії міжфазної границі рідина – кристал.

Розглянемо докладніше механізм росту на прикладі вирощування кристалів кремнію (рис. 2.2).

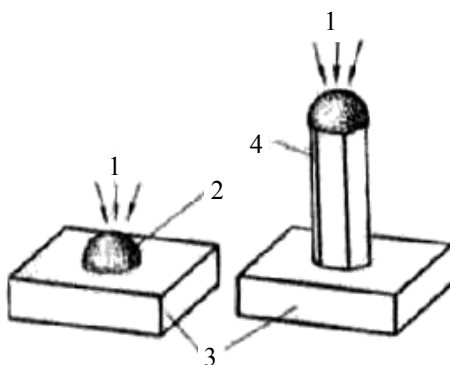


Рисунок 2.2 – Схема зростання кремнію за механізмом ПРК:  
1 – пара; 2 – рідкий сплав Au – Si; 3 – кремнієва підкладка;  
4 – кристал Si



На поверхню кремнієвої підкладки 3 наносять рідку частинку золота, що знаходиться при температурі кристалізації. У цих умовах частинка розчиняє кремній і утворює краплю 2 розплаву золото – кремній. Пари кремнію 1 надходять до поверхні підкладки 3 і конденсуються в краплі 2 розплаву, пересичуючи її атомами кремнію. Останні виділяються на границі розділу рідина – кристал, що і приводить до зростання ниткоподібного кристала 4. Поперечні розміри кристала визначаються діаметром краплі розплаву, а швидкість росту вуса – швидкістю кристалізації речовини, що надходить до поверхні краплі.

Окрім ниткоподібних кристалів кремнію за способом ПРК були одержані вуса германію, арсеніду і фосфіду галію та інших речовин. Як розчинники при цьому використовувалися такі метали як Au, Ag, Pt, Pd, Ni та Cu.

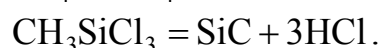
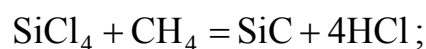
**Осадження з парогазового середовища.** Для створення жароміцних КМ на металевій основі як армувальні елементи застосовують ниткоподібні кристали таких тугоплавких з'єднань, як  $Al_2O_3$ , SiC,  $Si_3N_4$ ,  $B_4C$ , MgO та ін. Використовують не тільки надзвичайно високу міцність і жорсткість, високу температуру плавлення цих з'єднань, але й їх високу хімічну стабільність. Якщо металеві волокна схильні до взаємодії з матрицею та розчинення в ній, то вуса тугоплавких з'єднань значно менше схильні до взаємодії.

Низька густина більшості ниткоподібних кристалів (3000 – 5000 кг/м<sup>3</sup>) дозволяє знижувати масу металевих армованих конструкцій, що має велике значення в авіаційній, космічній й інших галузях сучасної техніки.

Основний метод вирощування вусів тугоплавких з'єднань – осадження з парогазового середовища. У цьому середовищі паро- або газоподібні елементи речовини, з якої створюється кристал, в результаті хімічної взаємодії один з одним або з іншими компонентами парогазової суміші виділяють шукане з'єднання в тверду фазу.

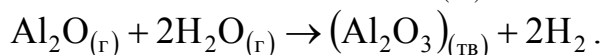
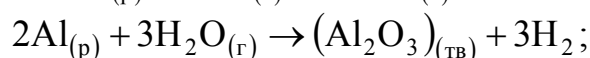
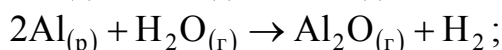
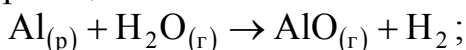
Оскільки виробництво ниткоподібних кристалів тугоплавких з'єднань масове та розраховано на випуск сотень і тисяч кілограмів продукції, лабораторна технологія зазнала істотних змін, направлених на збільшення продуктивності й зниження вартості початкових продуктів реакції. Наприклад, як елементи-розчинники при вирощуванні вусів за методом пар-рідина-кристал використовують не благородні метали (Au, Pt), а Ni, Fe, Al, Pb.

Процес *отримання вусів карбіду кремнію* ведуть із застосуванням вуглеводнів і хлорсиланів:

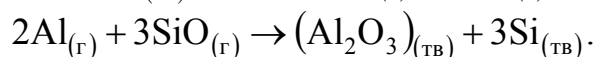
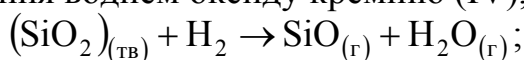


Ниткоподібні *кристали окислу алюмінію* (сапфіру) одержують окисленням алюмінію у вологому водні. При цьому найбільш поширеному

методи протікають такі реакції:



Наведені хімічні реакції показують, що ниткоподібні кристали  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ростуть в процесі постадійного окислення алюмінію вологою, що присутня у водні, з утворенням проміжних летючих оксидів  $\text{AlO}$  і  $\text{Al}_2\text{O}$ . Якщо процес протікає в реакторах з мулітової кераміки  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ , окислювачем алюмінію може служити оксид кремнію (II), що утворюється в результаті відновлення воднем оксиду кремнію (IV), наявного в муліті:



Промислові методи вирощування вусів інших з'єднань (нітриду кремнію, нітриду алюмінію, нітриду бору і т. д.) аналогічні розглянутим. Більш повну інформацію про технологію отримання ниткоподібних кристалів для таких тугоплавких речовин, як  $\text{MgO}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , а також вусів графіту можна знайти в літературі.

**Механічні властивості ниткоподібних кристалів.** Завдяки досконалості структури ниткоподібні кристали мають високі, близькі до теоретичних, характеристики міцності.

Визначення механічних властивостей вусів через їхню малу величину є важким завданням. Для випробування застосовують спеціальні машини з малими навантаженнями, які прикладаються за допомогою сили тяжіння, шляхом деформації пружини або електромагнітом.

Найбільш характерна для вусів при розтягуванні залежність їх міцності від діаметра (рис. 2.3): зі зменшенням його міцність зростає, оскільки знижується дефектність структури.

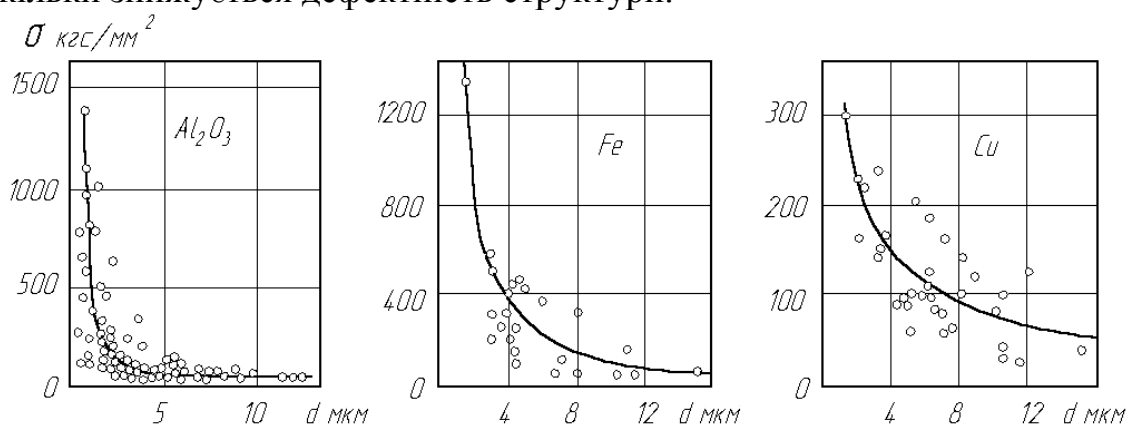


Рисунок 2.3 – Залежності міцності вусів від їх діаметра

Середню міцність вусів  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}$  і  $\text{Cu}$  можна розрахувати за

загальною формулою

$$\sigma = \frac{A}{d} + B,$$

де  $A$  і  $B$  – постійні;

$d$  – діаметр кристалів.

Міцність ниткоподібних кристалів залежить від температури випробування (рис. 2.4). Як видно, починаючи із з 800°C, міцність монокристалів  $Al_2O_3$  інтенсивно зменшується (рис. 2.4, а), а вплив масштабного фактора з підвищенням температури слабшає і при 1500°C практично зникає (рис. 2.4, б).

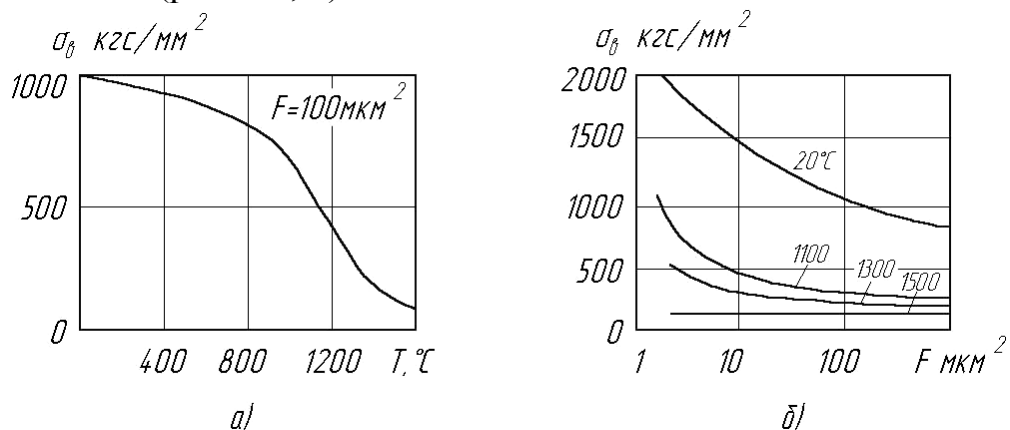


Рисунок 2.4 – Залежність міцності вусів  $Al_2O_3$  від температури (а) і від площі  $F$  їх поперечного перерізу при різних температурах (б)

З інших властивостей ниткоподібних кристалів при високих температурах були вивчені повзучість деяких вусів і їх тривала міцність. Повзучість кристалів діаметром понад 10 мкм підкоряється тим же закономірностям, що і повзучість масивних матеріалів.

У тонших кристалів немає повзучості в початковий (інкубаційний) період випробування вуса, потім швидкість повзучості зростає і знову зменшується до нуля.

Властивості деяких найбільш вивчених ниткоподібних кристалів, які можна практично використовувати як арматури композиційних матеріалів, наведені в табл. 2.2.

Найбільше значення надають керамічним вусам. Ниткоподібні кристали металів поступаються їм за міцністю і модулем пружності. Велика густина металів значно знижує питому міцність і питому жорсткість цих вусів у порівнянні з відповідними показниками вусів кераміки. Крім того, металеві вуса, наприклад, залізо чи мідь, знеміцнюються під дією вологи або при переробці. Вони також несумісні з металевими матрицями і непридатні для зміцнення металевих композицій (МКМ). Керамічні ж ниткоподібні кристали мають кращу сумісність з металами, стійкіші до дії вологи та стирання при переробці. Маючи кращі високотемпературні властивості вони виступають хорошими

зміцнювачами для МКМ.

Таблиця 2.2 – Властивості деяких ниткоподібних кристалів

Матеріал кристалів	Температура плавлення, °С	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Модуль пружності $E \cdot 10^{-4}$ кгс/мм <sup>2</sup>	Границя міцності (максимальна), кгс/мм <sup>2</sup>	Питома міцність, км	Питомий модуль пружності, км
Графіт	3640	1660	7,1	1995	1075	42500
SiC	2665	3320	4,9	2100	650	15200
BeO	2560	2770	3,5	1330	450	12300
B <sub>4</sub> C	2450	2490	4,5	1400	550	20000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2040	3880	6,4	2800	525	10700
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1675	3320	3,1	1400	425	12000
Fe	1540	6370	2,0	1330	200	3200
Cr	1665	7500	2,3	903	125	3200
Cu	1080	8860	1,3	300	25	1500

Слід зазначити, що вуса графіту, маючи комплекс високих абсолютних і питомих характеристик міцності, нестійкі в металевих матрицях при високих температурах. З наведених в табл. 2.2 ниткоподібних кристалів найбільше застосування в армованих КМ одержали монокристалічні волокна Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і карбїду кремнію, випуск яких і налагоджений в промислових масштабах.

## 2.2 Металеві дроти

Найдоступнішим видом волокон, які використовуються для армування КМ, є металеві дроти. Виробництво сталевих дротів різних діаметрів освоєно в промисловості давно. Це обумовлено їх широким використанням в канатному виробництві, при виготовленні пружин, фільтрів, сіток і т. п.

Технологічний процес виготовлення сталевих дротів охоплює такі послідовні операції: термообробка заготовки (прутка); травлення для позбавлення поверхні від окалини; нанесення змащувального покриття; проміжна термообробка (при необхідності); волочіння; кінцева термообробка.

**Вуглецеві сталі.** Характеристики міцності вуглецевих сталей визначаються їхнім хімічним складом, величиною пластичної деформації та їх термічною обробкою. Основними легувальними елементами, які підвищують міцність, є Mn, Ni, Cr, Mo. Необхідно відмітити, що при пластичній деформації одночасно з процесами зміцнення відбуваються процеси пластичного розрихлення. Тому термообробка ефективна тільки тоді, коли в пластично деформованому металі не має термодинамічно стійких макротріщин, які обумовлені пластичною деформацією.

Щоб у вихідної заготовки (дроту) з високим вмістом вуглецю підвищити пластичність, сталевий дріт перед волочінням піддають патентуванню. При патентуванні високовуглецевих сталей заготовку нагрівають до температури аустенізації (860–940 °С). При цій температурі заготовку витримують, а потім ступінчасто охолоджують в розплаві свинцю або нітрату натрію при температурі 410–550 °С, а потім охолоджують на повітрі або у воді. Заготовки зі сталі У12А нагрівають до 1100–1180 °С.

Охолодження вихідного дроту діаметром меншим 2 мм в свинцевих або соляних ваннах, де відбувається перетворення в умовах, близьких до ізотермічних, дозволяє отримати рівномірну пластинчасту структуру. Перед патентуванням інколи проводять високотемпературну нормалізацію, що також сприяє отриманню однорідної структури. Наприклад для сталі У8А режим нормалізації такий: нагрівання до 1150 °С, витримка 15 хвилин і наступне швидке охолодження на повітрі.

Після термообробки заготовка підлягає волочінню. Високовуглецеві сталі волочать по переходах з одиничним обтисненням 15–37 %. При цьому сумарне обтиснення може досягати 80 %, а інколи і 90 %. Щоб запобігти створенню деформаційних дефектів, при призначенні режимів волочіння останнім часом використовують методи прикладної теорії деформовності. При цьому режими волочіння призначають так, щоб на кожному переході була однакова величина використаного ресурсу пластичності. Якщо після чергового переходу величина використаного ресурсу пластичності складає 40–50 %, а діаметр дроту більший необхідного, призначають проміжний відпал і продовжують процес волочіння. При низькій пластичності матеріалу дроту відпалів може бути декілька. У дротів із високовуглецевих сталей після волочіння можна досягти границі міцності 2800–3000 Н/мм<sup>2</sup>.

Основний недолік вуглецевих сталей полягає в тому, що їх висока міцність зберігається до температур 200–250°С, а потім різко зменшується. Тому для армування КМ більш перспективними є дроти із таких теплостійких сталей, як мартенситно-старіючі та нержавіючі.

**Мартенситно-старіючі сталі.** Висока міцність мартенситно-старіючих сталей обумовлена поєднанням мартенситних перетворень і дисперсійного твердіння. Головний спосіб виробництва таких сталей — вакуумно-індукційне плавлення з витратним електродом.

Стабільні механічні характеристики мартенситно-старіючих сталей отримують гомогенізацією заготовки при 1200–1260 °С протягом 1 години. Прокатку заготовки починають при цих же температурах і закінчують при 760–1000 °С. Мартенситно-старіючі сталі добре деформуються як в гарячому, так і в холодному стані. Технологічний процес виготовлення дроту з мартенситно-старіючих сталей закінчують старінням, яке підвищує їх міцність. Процес старіння проводять при температурі 450–510 °С

протягом 6–8 годин.

Здатність мартенситно-старіючих сталей змінюватися в результаті старіння — досить цінна якість при використанні їх як армувальних елементів для легких сплавів. При виготовленні, наприклад, КМ на алюмінієвій основі дифузійне зварювання, прокатування або гаряче пресування проводять саме в тому діапазоні температур, в якому такі армувальні волокна ще більше зміцнюються. Більшість високоміцних сталейних дротів інших класів при температурі формування КМ знеміцнюються.

Механічні характеристики деяких мартенситно-старіючих сталей наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 — механічні характеристики деяких мартенситно-старіючих сталей.

Марка сталі	$\sigma_b$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\sigma_t$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\varphi$ , %	HRC
H13M10K16	2800	2700	8	42	62-63
H8M18K14	3500	3400	1	3	66-67

**Нержавіючі сталі.** Нержавіючі сталі за структурою після термообробки ділять на три класи: аустенітні; мартенситні; аустенітно-мартенситні.

Аустенітні нержавіючі сталі мають цінні фізико-механічні властивості, які обумовлені їх структурою. Високу міцність вони поєднують з високою пластичністю в широкому діапазоні температур, а корозійну стійкість — з хорошою технологічністю. Тому нержавіючі аустенітні сталі — найбільш поширений конструкційний матеріал для деталей відповідального призначення. Високоміцний нержавіючий дріт найчастіше виготовляють із сталей типу 18-8; X18H9; X18H10; X18H9T; X18H10T.

Волочіння дроту зі сталей типу 18-8 з обтисненнями, які перевищують 90%, різко збільшує зміцнення і в той же час значно знижує пластичність матеріалу дроту. Тому при виготовленні дроту зі сталей з аустенітною структурою великі одиничні обтиснення використовують на останніх етапах волочіння.

При виробництві дроту зі сталей з мартенситною структурою величини одиничних обтиснень дещо нижчі ніж в аустенітних сталей і визначаються температурою в осередку деформації, яка дозволяє закінчити  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення в процесі волочіння на кінцевий розмір.

Високоміцний дріт з мартенситною структурою можна також отримати волочінням заготовок з попереднім їх нагрівом для підвищення пластичності. Використовують також волочіння дроту, охолодженого до

від'ємних температур. При цьому в процесі пластичної деформації сталей з нестабільним аустенітом мартенситні перетворення інтенсифікуються. Так, в сталі X18H10T мартенситні перетворення при волочинні дроту, який має температуру (-70 °С), закінчуються при деформації 45–50%, а при звичайному холодному волочинні ці перетворення закінчуються при деформації 75–80%. Міцність мартенситного дроту перевищує міцність аустенітного на 40–50%.

До нержавіючих сталей мартенситного класу, з яких отримують високоміцні дроти, відносять сталі марок 3X13, 4X13, X17H2, 13X14H3ФА та ін. Структура і властивості цих сталей залежить від вмісту в них вуглецю і хрому. Якщо вуглецю мало, а хрому більше 15%, сталі стають феритними і не загартовуються. Високі механічні властивості сталей цієї групи забезпечуються термообробкою — загартування при високих температурах і відпуск. Загартування сталей проводять, починаючи з температур 950 °С. Охолодження проводять на повітрі або в маслі. Після загартування проводять відпуск. Для сталі 3X13 найбільша міцність 2000 Н/мм<sup>2</sup> досягається після відпуску при температурі 200 °С.

Перспективним матеріалом для виробництва високоміцного дроту є аустенітно-мартенситна сталь 2X15H5AM3. Завдяки високому вмісту вуглецю та здатності до інтенсивного перетворення в процесі пластичної деформації при волочинні, ця сталь зміцнюється значно більше, ніж інші аустенітно-мартенситні сталі. Дроти з цієї сталі часто обробляють комбіновано-холодним і гарячим волочинням. Найбільш високі механічні властивості (хороша пластичність і висока міцність до 3000–3200 Н/мм<sup>2</sup>) дроту зі сталі 2X15H5AM3 отримують після холодного волочиння з високими (до 80%) сумарними обтисненнями та одним або кількома проміжними відпалами. Відпали дозволяють зменшити наклеп і збільшити пластичність. Їх проводять при температурі 450 °С. Найбільш сприятливе поєднання міцності і пластичності досягається проведенням останнього відпуску дроту 2X15H5AM3 при температурі 400–450 °С протягом 3–4 годин.

Останнім часом широко використовуються дроти зі сталі марки ЕП322, які використовуються як армувальний елемент при створенні КМ на основі легких сплавів. Ця сталь досить технологічна, волочиння дроту з неї можна проводити з практично необмеженим сумарним обтисненням (98–99%). Між одиничними обтисненнями дріт відпалюють при температурі 400 °С. Кінцевою операцією для ЕП322, як і для більшості аустенітно-мартенситних сталей, є відпуск або калібрувальне протягування через алмазну фільтру. Калібрування дозволяє отримати більш однорідну структуру та більш стабільні механічні характеристики. Необхідно відмітити, що границя міцності дроту зі сталі ЕП322 збільшується зі зменшенням його діаметра, однак при цьому дещо зменшується його пластичність.

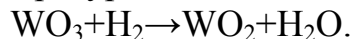
Таблиця 2.4 – Залежність міцності дроту зі сталі ЕП322 від діаметра

Діаметр дроту, мм	0,5	0,3	0,1	Менше 0,01
Границя міцності, Н/мм <sup>2</sup>	2500-3000	2500-3200	2700-3500	2700-3700

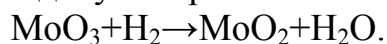
*Дроти з вольфраму та молібдену.* Дроти з вольфраму та молібдену використовують для армування КМ, які працюють при високих температурах. Дроти з вольфраму, молібдену та їх сплавів випускаються промисловістю в великих кількостях, тому цей вид арматури найбільше вивчений і широко використовується в КМ високотемпературного призначення.

В даний час дроти з тугоплавких металів виготовляють, в основному, методами порошкової металургії. Ці методи дозволяють вводити в метал різні присадки і рівномірно розподіляти їх по об'єму виробу, що не завжди можна досягти методами лиття. Присадки вводять для підвищення характеристик міцності дроту, покращення його технологічності та придання спеціальних властивостей.

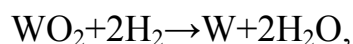
Металевий порошок вольфраму або молібдену отримують відновленням їх оксидів у дві стадії. На першій стадії відновлення вольфраму ведуть при температурі 620-670°C:



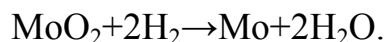
А відновлення молібдену — при 500-550°C:



Друга стадія для вольфраму проводиться при температурі 800–870 С:



а для молібдену при 870-920°C:



Присадки ThO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co, Fe і ін. забезпечують необхідний рівень міцності та інших механічних характеристик. При виробництві вольфрамових дротів додають вольфрамовий ангідрид WO<sub>3</sub>, а при виготовленні молібденового дроту вводять оксид молібдену MoO<sub>2</sub> перед другою стадією відновлення.

Отриманий металевий порошок просіюють, перемішують і зволожують невеликою кількістю гліцерину в спирті, а потім пресують. Штабики з вольфраму пресуються тиском 400-600 Н/мм<sup>2</sup> на гідравлічних пресах, у сталевих роз'ємних прес-формах, молібден пресують при менших тисках 320–370 Н/мм<sup>2</sup>. Інколи використовують гідростатичне пресування, яке дозволяє отримувати заготовки з більш рівномірним розподілом густини по об'єму штабика.

Довжина пресованих штабиків складає 280–600 мм, переріз –



8×8...40×40 мм. Молибденові штабики міцніші вольфрамових.

Щоб підвищити міцність і електропровідність, штабики спочатку спікають при низькій температурі 1000–1300 °С в атмосфері сухого водню. При цьому знімаються внутрішні напруження, які виникли при пресуванні, а також видаляється зволожувач і відновлюється окисна плівка на поверхні частинок металу. Компактні заготовки з мінімальною пористістю до 5-15% отримують високотемпературним спіканням штабиків в атмосфері водню, пропускаючи через штабики електричний струм.

Вольфрамові штабики спікають поетапно: спочатку при температурі 2000–2200 °С і кінцево при температурі 2900–3000 °С. Зварювання молибдену ведуть або у вакуумі при 2300 °С, або у водні при 1950 °С. Зварювання у вакуумі займає 15-30 хвилин, а спікання у водні проводять за 6 годин в печах непрямого нагрівання. Разове завантаження в піч складає біля 100 кг. Молибден, отриманий вакуумним методом, більш пластичний ніж отриманий зварюванням у водні.

Зварені штабики спочатку кують (ротаційна ковка), а потім використовують процес волочіння для отримання дроту. Перед куванням вольфрамові штабики нагрівають до температури 1450±50 °С в атмосфері водню, щоб запобігти крихкому руйнуванню при пластичному деформуванні. Зі збільшенням ступеня пластичної деформації температуру кування знижують до 1250 °С.

Волочіння вольфраму починають з діаметра 2,75 мм і закінчують при діаметрі 0,01 мм. На початкових стадіях деформації температура волочіння 1000 °С. Ця температура поступово знижується до 400–600 °С на завершальних етапах. Нагрівають вольфрам за допомогою електричних нагрівальних елементів або полум'ям газового пальника. До діаметра 0,3 мм дроти виготовляють за допомогою волок із твердих сплавів, а при волочінні до менших діаметрів використовують алмазні фільтери. Для змащування при волочінні використовується аквадаг-суспензія графіту у воді.

При волочінні вольфрамового дроту використовують проміжні відпали. Перший відпал проводять в газовій печі при температурі 800 °С на діаметрі дроту 0,5 мм, щоб зняти наклеп та придати поверхні дроту деяку шорсткість, яка дозволить краще поглинати аквадаг. Потім дріт змащують і сушать при температурі 500 °С. Наступний проміжний відпал проводиться в трубчастій печі при температурі 600–700 °С з одночасним волочінням через фільтеру на діаметри 0,3 мм, 0,12 мм і 0,05 мм. При цьому частково знімається наклеп і залишкові напруження, а матеріал дроту стає більш пластичним.

Технологія виготовлення молибденового дроту практично така сама. Відміна лиш в тому, що деформування більш пластичного молибдену ведуть при температурах на 100–300 °С нижче, ніж температура обробки вольфраму. Наприклад безприсадковий молибден МЧ можна волочити від

0,3 мм до 0,02 мм без нагрівання.

Оскільки дроти тугоплавких металів використовують в першу чергу для армування жароміцних КМ, здатних працювати під навантаженням в умовах високих температур, дуже важливими їх характеристиками є тривала міцність і повзучість (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Властивості вольфрамових дротів діаметром 0,5 мм марок ВА, ВТ-15 і ВР-20 при високих температурах

Марка дроту	Температура, °С	$\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	Тривала міцність, Н/мм <sup>2</sup> , протягом			Границя повзучості, Н/мм <sup>2</sup> , для $\dot{\epsilon}$	
			1 год.	10 год.	100 год.	10 <sup>-4</sup> г. <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup> г. <sup>-1</sup>
ВА	900	1320	920	770	630	940	760
	1000	1130	750	620	480	770	630
	1100	-	540	440	350	600	470
	1200	740	460	390	330	480	380
ВТ-15	900	-	-	-	-	-	-
	1000	1200	910	790	660	930	830
	1100	1090	720	570	440	690	600
	1200	850	610	510	410	600	520
ВР-20	900	2670	2260	2020	1770	2210	1950
	1000	2140	1570	1320	1060	1680	1300
	1100	1990	870	640	420	770	690
	1200	1390	600	420	240	540	320

Як видно з таблиці, при температурах до 1100 °С найбільш високу тривалу міцність має дріт із вольфрамо-ренієвого сплаву ВР-20, однак при 1200 °С тривала міцність дроту ВТ-15 вища, що пов'язано з впливом добавки діоксиду торія. Ця добавка суттєво підвищує поріг рекристалізації та сприяє стабілізації структури вольфраму при високих температурах.

**Берилієвий дріт.** Одним із перспективних металів для армувальних елементів високоміцних КМ вважають берилій. Це пов'язано з його малою густиною (1850 кг/м<sup>3</sup>), яка в поєднанні з великою міцністю та високим модулем Юнга забезпечує найбільш високі (в порівнянні з іншими металевими дротами) значення питомих характеристик – міцності й жорсткості.

Так, берилієвий дріт діаметром 1,8 мм має при розтягу  $\sigma_B = 1120$  Н/мм<sup>2</sup>, модуль пружності  $E = 320000$  Н/мм<sup>2</sup>, що відповідає питомим міцності 605 Н·км/кг і жорсткості 170300 Н·км/кг.

Виготовляють берилій методами лиття та порошкової металургії. Гранули берилію, отримані з фториду берилію, розплавляють і розливають на злитки, які потім переплавляють у вакуумі для рафінування. Отримані злитки переробляють у стружку, потім подрібнюють до порошку

в кульовому млині. Порошок найчастіше піддають холодному пресуванню наступному спіканню. З інших методів порошкової металургії у виробництві берилію використовують гаряче пресування та шлікерне лиття з наступним спіканням.

Заготовки берилію піддають обробці тиском — прокатуванню, куванню, волочінню. Як заготовки для волочіння використовують спресований злиток, тому що для гарячепресованих прутків необхідно вводити проміжні відпали, а їх деформація може супроводжуватись обривами дроту.

Через високу міцність берилію та важкі умови протягування через волоку (великі сили тертя), волочіння берилієвого дроту ведуть з підігрівом або в металевій оболонці з пластичного металу. Нагрівають в інтервалі 400-480 °С, оскільки при цих температурах пластичність берилію висока і знаходиться приблизно на рівні маловуглецевих сталей. Для змащення використовують суспензію мілкодисперсного графіту на водній або оливовій основі, графітовий порошок з домішками дисульфиду молібдену. Використовують твердосплавні волокни, підігріті до 350–375 °С. Одиничні обтиснення досягають 12–35%. Швидкість волочіння складає 70 м/хв. Після виготовлення дріт відпалюють для зняття внутрішніх напружень (700–730 °С протягом 1 години з наступним охолодженням на повітрі, або, для збільшення пластичності (785–815 °С протягом 30 хвилин). Якщо знизити температуру пластичної деформації дроту до 260 °С, то можна суттєво збільшити його міцність. В таких умовах була досягнута міцність 1336 Н/мм<sup>2</sup> на дротах діаметром 0,127 мм і 1455 Н/мм<sup>2</sup> на більш тонких дротах (діаметром 0,051 мм). Якщо дріт волочать в металевій, наприклад нікелевій, оболонці, то стравлення шару покриття й згладжування поверхні дроту проводять хімічним поліруванням з використанням ультразвуку. Операція згладжування поверхні збільшує границю текучості дроту на 50–140 Н/мм<sup>2</sup>.

До числа недоліків, які перешкоджають широкому використанню берилію в КМ, відносять його низьку пластичність ( $\delta = 1-2\%$ ) і високу токсичність.

**Неперервні металеві волокна, отримані з розплаву.** Характеристики міцності металевих ниток, отриманих із розплаву, як правило, невисокі, але для виготовлення великої групи волокнистих матеріалів, для яких міцність арматури не є вирішальною, такі волокна цілком придатні.

Одним із способів отримання неперервних металевих ниток є, наприклад, спосіб неперервної екструзії з розплаву (рис. 2.5). Розплав подається через штуцер 10 в конічну ємкість з нагрівальними елементами. Під тиском газу, який подається через штуцер 1, розплав продавлюється через отвір 3 в камеру 6, заповнену охолодженим повітрям або інертним газом. Газ подається через трубки 4 за допомогою регулювальних

вентилів 5. При проходженні через камеру 6 волокно твердне й потрапляє в бункер 8. Необхідна циркуляція охолоджувального газу забезпечується витяжним зонтом 7. Штуцери 9 слугують для виведення газів в охолоджувальний пристрій з метою повторного використання їх в камері 6.

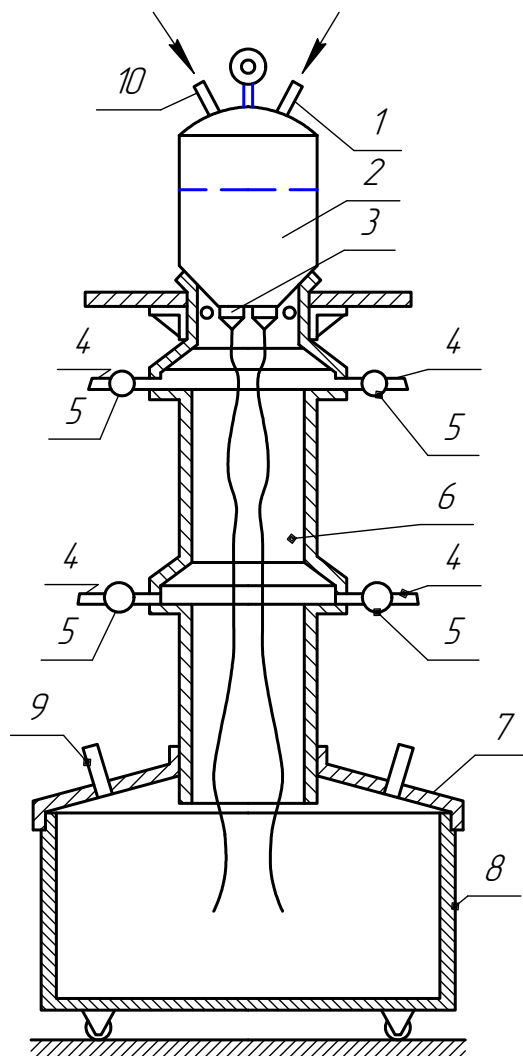


Рисунок 2.5 – Схема установки для виготовлення неперервних металевих волокон способом екструзії: 1, 9, 10 – штуцери; 2 – ємкість; 3 – отвір; 4 – трубка; 5 – вентиль регулювальний; 6 – камера; 7 – зонт витяжний; 8 – бункер

Щоб отримати тонкі і надтонкі (менше 50 мкм) неперервні металеві нитки, використовують метод витягування волокон із каплі (метод Тейлора), удосконалений проф. А. В. Улитовським. Суть методу полягає в спільному витягуванні металу і скла (рис. 2.6). Метал 1, запаяний в скляні ампули, нагрівається в індукторі 3 до плавлення. Скло при цьому розм'якчується і в капіляр, який створився, затікає метал. Таким шляхом створюється металева нитка в скляній ізоляції. За допомогою механізму 2 подачі і

спеціального барабана 4, що швидко обертається, можна витягувати дроти діаметром 1–30 мкм і довжиною в декілька кілометрів.

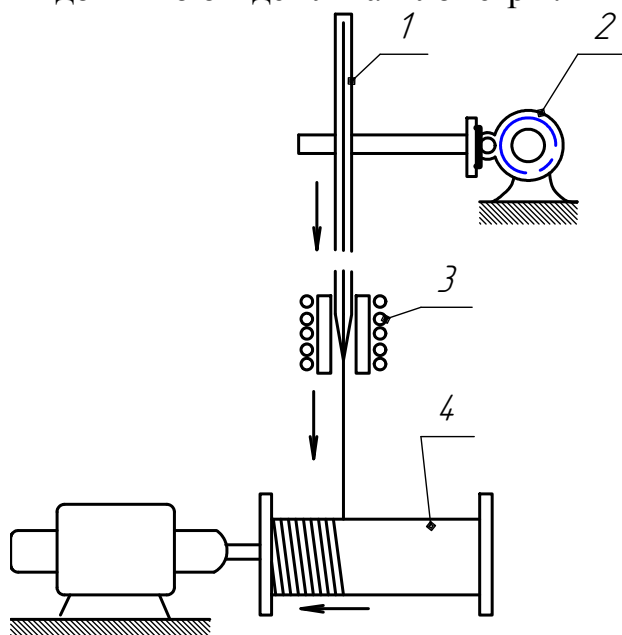


Рисунок 2.6 – Схема установки для отримання металевих волокон в скляній ізоляції:

1 – металевий стержень в скляній оболонці; 2 – механізм подачі; 3 – радіаційний або індукційний нагрів; 4 – барабан

Такі нитки мають рівну поверхню, невеликий розкид міцності. Залежність між діаметром дроту  $d$  і швидкістю  $v_B$  витягування, швидкістю  $v_n$  подачі стержня і діаметром заготовки  $D$  виражається так:

$$d = D \sqrt{\frac{v_n}{v_B}}$$

Із отриманих методом Тейлора металевих ниток найбільше поширені нитки із Sn, Ag, Au, Si, Ni, Co, Fe, а також із латуні та нержавіючих сталей. Волокна мають таку міцність (Н/мм<sup>2</sup>): Sn – 150; Ag – 650; Cu – 400; Fe – 2800. На деяких волокнах заліза спостерігалась міцність, близька до 10000 Н/мм<sup>2</sup>. Видаляють скляну ізоляцію травленням її в кислотах і розплавлених лугах. Вартість металевого дроту, отриманого цим способом, порівняно невисока.

### 2.3 Керамічні волокна

Скляні та кремнеземні волокна отримують в промисловому масштабі і широко використовують для зміцнення КМ на основі пластиків. Волокна виготовляють із скломаси в склоплавильних печах з високою продуктивністю. Для волокон застосовують лужне алюмосилікатне або малолужне алюмоборосилікатне скло.

Існують три основні способи отримання скловолокон:

1) витягування волокон з розплавленої маси через фільтри; 2) витягування волокон зі скляних штабиків при їх розігріві; 3) отримання волокон розчленуванням струменів скломаси під впливом відцентрових сил або потоків повітря, газу чи пари. Двома першими способами виготовляють безперервні волокна, а третім - волокна довжиною до 50 мм, які, зазвичай, піддаються текстильній переробці в тканини. Найбільшого поширення в Україні і закордоном отримала схема виготовлення безперервних скловолокон витягуванням їх зі скломаси (рис. 2.7).

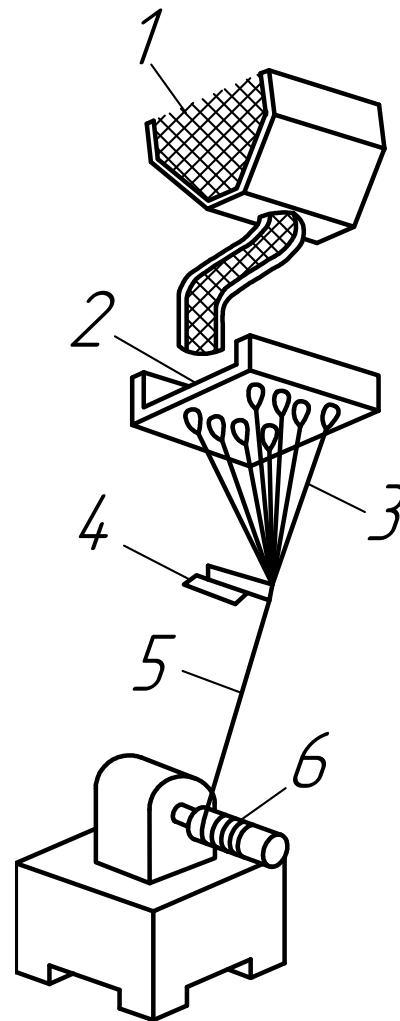


Рисунок 2.7 – Схема виготовлення неперервних скловолокон, що витягуються з розплавленої скломаси:

1 – скляні кульки; 2 – розплавлена скломага; 3 – неперервні нитки; 4 – замаслювач; 5 – пасмо; 6 – знімна бобіна

Скляні кульки з бункера надходять в склоплавильну ємкість. Звідси розплавлена скломага 2 протискається через систему фільтрів, які встановлюються в електрообігрівальному човнику з платини. Після виходу з фільтрів безперервні нитки 3 з'єднуються в пасмо 5 – вихідний елемент усіх матеріалів на основі безперервного скловолоконна і намотуються на знімні бобіни 6. Пасма бувають кручені або некручені, так звані рівниці.

Волокна в пасмах спричиняють абразивну дію одне на одного, тому пасма обробляють замаслювачем 4, який змащує волокна і запобігає їх стиранню. Замаслювач перешкоджає також виникненню дефектів на поверхні волокон, що збільшує їх міцність. Як замаслювач часто застосовують емульсії крохмалю або мінерального мастила. Вони погіршують адгезію волокна до полімерної матриці, тому перед виготовленням КМ такі замаслювачі необхідно видаляти. Іноді застосовують так звані активні замаслювачі, які складаються з плівкотвірних мастил і деяких металоорганічних або кремнійорганічних сполук (аппретів). Активний замаслювач виконує подвійну функцію: запобігає стиранню волокон в пасмах і підсилює адгезію між склом і полімерною матрицею в армованих пластиках.

Закордоном для армування пластиків широко використовують Е-скло, до складу якого входять 54,4% SiO<sub>2</sub>; 14,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17,5% CaO; 4,5% MgO; 8% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,5% (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O); 0,4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 0,3% TiO<sub>2</sub>. Густина Е-скла складає 2540 кг/м<sup>3</sup>, температура розм'якшення 846 С, модуль Юнга 73500 Н/мм<sup>2</sup>.

Таблиця 2.6 – Міцність  $\sigma_B$  Е-скла при різних температурах

T, °C	+538	+23	-43	-68	-190
$\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	1750	3500	5200	5400	5750

З інших видів скла слід згадати М-скло, в яке для збільшення жорсткості вводять до 8% BeO, і високоміцне S-скло. Для волокна з М-скла модуль Юнга при кімнатній температурі складає 117000 Н/мм<sup>2</sup>, а міцність знаходиться на рівні Е-скла. Міцність S-скла, до складу якого входять 65% SiO<sub>2</sub>; 25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10% MgO і інші домішки, перевищує 4500 Н/мм<sup>2</sup> при кімнатній температурі, а модуль пружності становить 87000 Н/мм<sup>2</sup>. Волокна S-скла при нагріванні знеміцнюються менше, ніж волокна іншого скла: при 315 °C  $\sigma_B = 4230$  Н/мм<sup>2</sup>, а при 650 °C – 1510 Н/мм<sup>2</sup>.

Плавлені кремнеземні (кварцові) волокна відрізняються високим опором розм'якшенню при підвищених температурах, низькою щільністю та високою міцністю. Отримують ці волокна витягуванням кварцових стержнів діаметром 0,2–2,0 мм, які подаються з невеликою швидкістю в полум'я водню або світільного газу. Висококремнеземні волокна отримують після вилужування скляних ниток в розбавлених розчинах мінеральних кислот за схемою: скло → плавлене скло → утворення стержнів → утворення волокна (діаметром 0,01–1 мкм) → вилужування → промивання водою → сушіння волокна → термообробка при 540 °C для видалення зв'язаної води.

Залежність міцності кварцових волокон від температури випробування та часу нагрівання наведена на рис. 2.8.

*Скляні і кремнеземні волокна з металевими покриттями. Покриття*

з металу наносять на скляні та кремнеземні волокна, щоб підвищити їх стійкість до стирання та згину й збільшити міцність на розтяг. Велике значення покриття мають і для забезпечення зв'язку між волокном і матрицею в КМ.

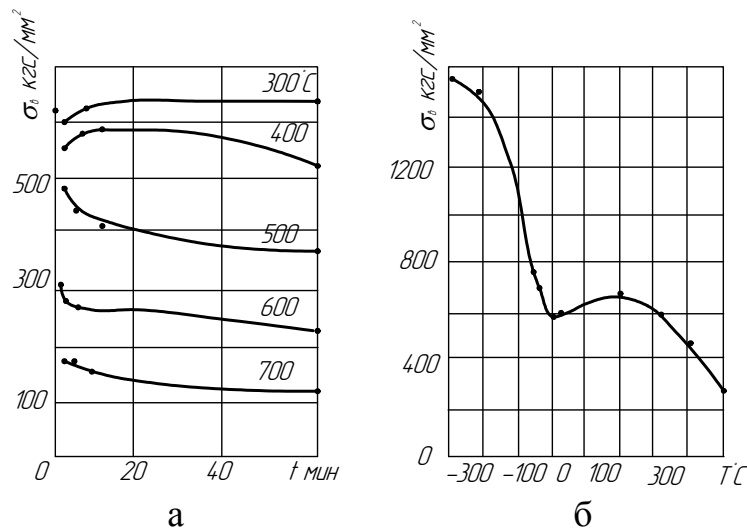


Рисунок 2.8 – Залежність міцності кварцових волокон від температури випробування (а) і часу нагрівання (б)

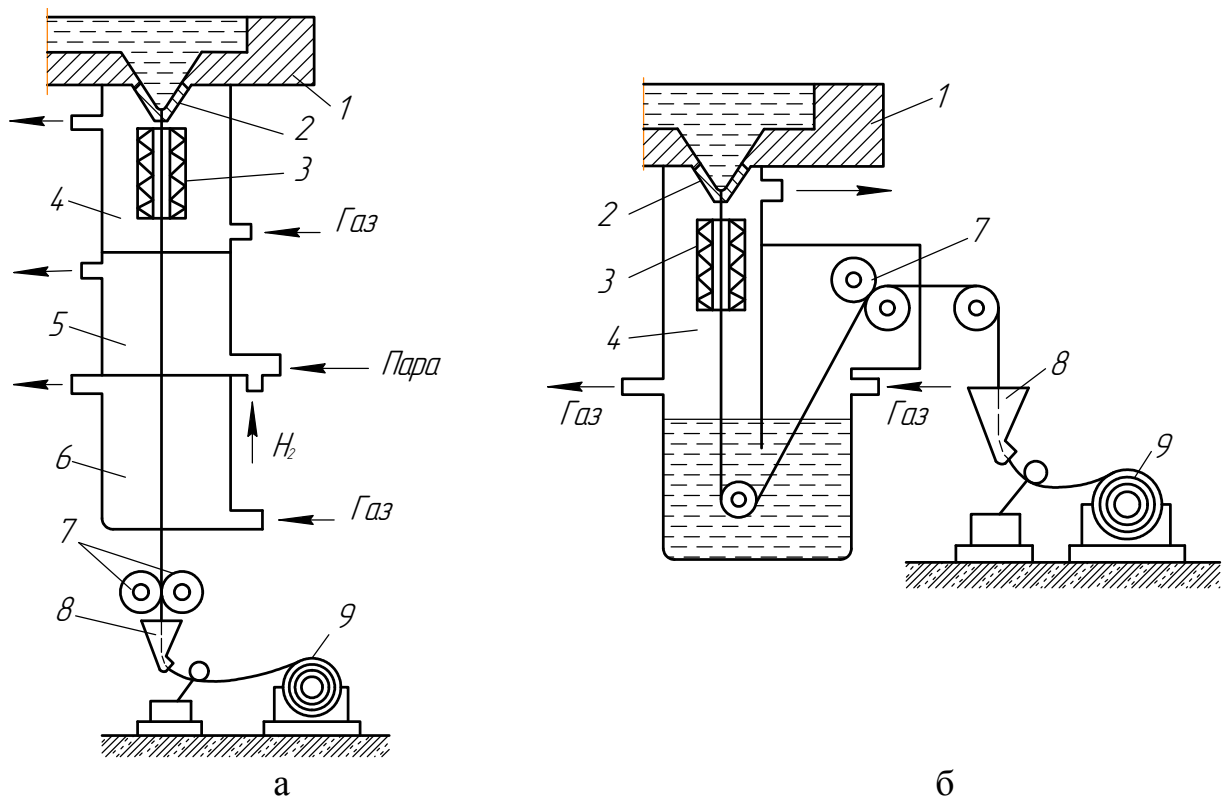


Рисунок 2.9 – Схеми установок для металізації скловолокон з парової фази (а) та з розплав (б): 1 – піч; 2 – прядильна головка; 3 – нагрівач; 4 – газова камера; 5 – камера з парами металу; 6 – відновлювальна камера; 7 – натяжні ролики; 8 – напрямний пристрій; 9 – приймальний барабан



Щоб металізувати скловолокно з парової фази (рис. 2.9, а ) нитку з прядильної головки 2, розташованої на виході з печі 1, через нагрівач 3 та газову камеру 4 пропускають в камеру 5, заповнену парами металу. Після обробки нитка протягується через відновну камеру 6 і за допомогою натяжних роликів 7 через напрямний пристрій 8 подається на приймальний барабан 9. При металізації з розплаву (рис. 2.9, б) використовується одна газокамера 4 з розплавленим металом.

Покривають скляні волокна цинком, нікелем, міддю та залізом. Крім металів для покриттів застосовують хімічні сполуки, наприклад, триоксид хрому, який наносять з водних розчинів при кімнатній температурі. При нагріванні триоксид хрому переходить в тугоплавкий оксид хрому  $Cr_2O_3$ . Нанесення тугоплавких покриттів на скляні волокна може значно розширити область їх застосування в КМ.

Жароміцні полікристалічні волокна мають структуру спеченої безпористої кераміки з неорієнтованими зернами, розміри яких значно менші розмірів поперечного перерізу волокна. Ці волокна виготовляють з найбільш міцних, тугоплавких, хімічно- та ерозійностійких матеріалів: оксиду алюмінію, діоксиду цирконію, нітриду бору та оксидних систем «оксид алюмінію – оксид хрому», «оксид хрому – діоксид кремнію» та ін. Полікристалічні волокна мають більшу міцність при розтягу, ніж ті ж матеріали масивної форми, але меншу, ніж монокристалічні вуса. За теплофізичними та хімічними властивостями вони практично не відрізняються від масивних матеріалів.

Процес виготовлення полікристалічних неорганічних волокон розпадається на три етапи: 1) приготування суспензії або колоїдного розчину металоорганічного з'єднання, 2) формування волокон продавлюванням рідини через фільтри або одержання тонких плівок на гладкій поверхні, 3) випал волокна для ущільнення, видалення органічних речовин і стабілізації його структури.

Розглянемо процес на прикладі отримання полікристалічних волокон оксиду алюмінію. Вихідний продукт – 50-відсотковий розчин формоацетату алюмінію  $Al(OH)(CHO_2)(C_2H_3O_2)$  – готують розмішуванням порошку формоацетату у воді з добавками 10-відсоткової винної кислоти. Розчин нагрівають до 50–80 °С і, витримавши при цій температурі, піддають вакуумуванню, в результаті чого з нього видаляються повітря, вода та залишки вільної кислоти. Вакуумують розчин до тих пір, поки він не досягне в'язкості 2000–2500 П. Потім розчин заливають в резервуар 2 (рис. 2.10). Вище за рівень рідини в резервуар 2 подають азот для підтримки тиску 0,11–0,12 Н/мм<sup>2</sup>, під яким розчин надходить в шестерінчастий насос 3. Насос 3 створює необхідний тиск (вимірюється манометром 4) у живильному трубопроводі. Через фільтр 5, затримуючи тверді частинки осаду, розчин подається в трубопроводі, що закінчується насадками, з фільтер 7. Щоб в'язкість розчину була постійною,

трубопроводи прокладені через ізотермічну баню 6. Фільтри 7 являють собою платинові стаканчики діаметром 12 мм. Дно їх товщиною 0,5 мм має більше 15 отворів діаметром 127 мкм для формоутворення волокон. Волокна, які виходять із фільтрів, потрапляють в потік теплого повітря, що посилається калорифером 8. Тут вода швидко випаровується і формується тверде волокно. При намотуванні на барабан 9, що приводиться в рух електродвигуном 10, волокно додатково витягується, зменшуючись в діаметрі з 127 до 10–25 мкм. Після сушіння волокно повільно нагрівають до 1500 °С. В інтервалі 500–700 °С органічна речовина вигорає, і залишається аморфний оксид алюмінію. Після досягнення температури 1000 °С утворюється модифікація  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , яка при більш високих температурах перетворюється в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд). Границя міцності полікристалічних волокон оксиду алюмінію 2100 Н/мм<sup>2</sup>, густина 3150 кг/м<sup>3</sup>, модуль пружності 175000 Н/мм<sup>2</sup>.

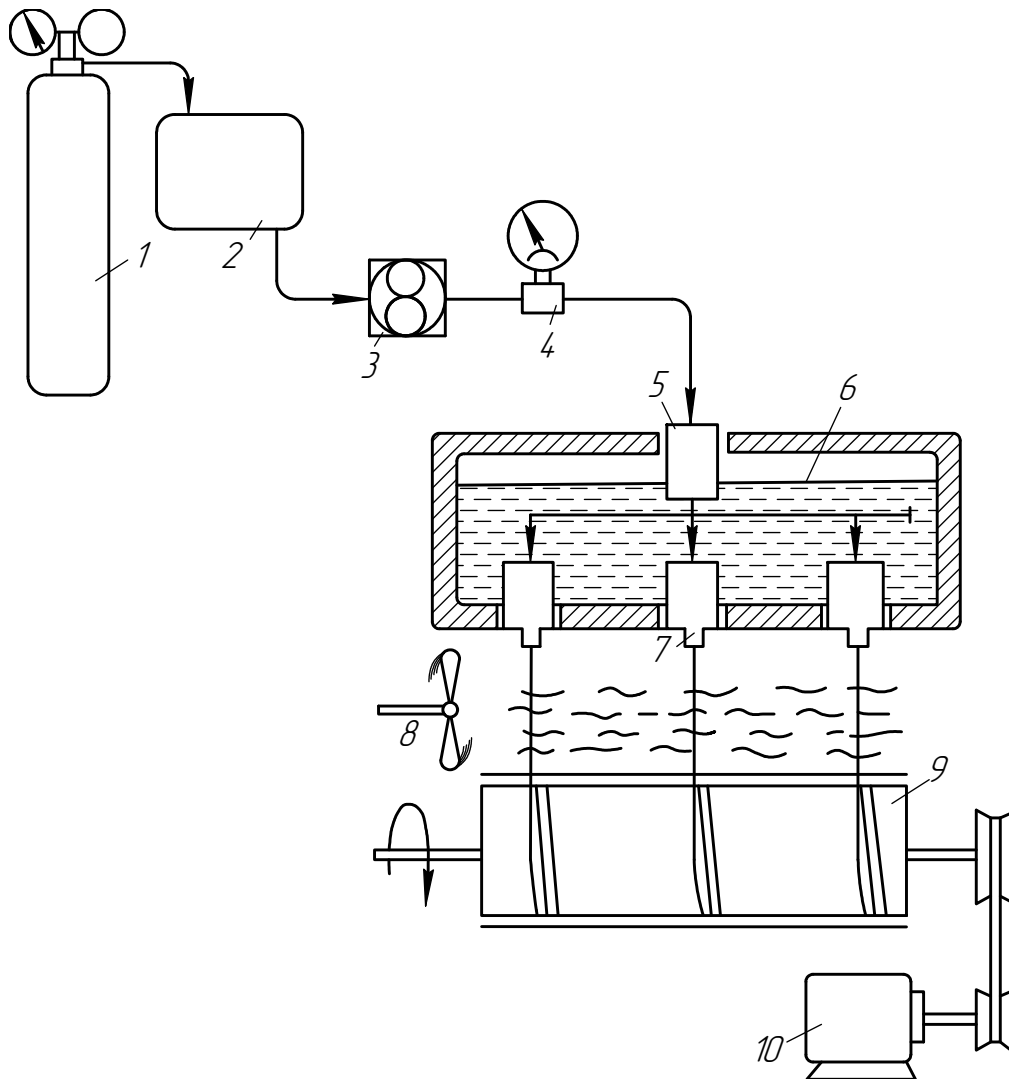


Рисунок 2.10 – Схема установки для екструзії неперервних неорганічних волокон : 1 – балон; 2 – резервуар; 3 – насос; 4 – манометр; 5 – фільтр; 6 – ізотермічна баня; 7 – фільтри; 8 – калорифер; 9 – барабан; 10 – двигун

Другий метод отримання полікристалічних волокон оксидів – це так званий плівковий процес. За цією технологією вихідний розчин готують розчиненням (або утворенням безпосередньо в розчині) солі того чи іншого металу (Al, Zn, Hf, Th, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) і карбонової кислоти, наприклад оцтової, мурашиної чи лимонної. Відфільтрований розчин виливають на лист скла і нагрівають до 80 °С. У міру випаровування рідини розчин твердне. На останніх стадіях сушіння гель розділяється на тонкі смужки товщиною в кілька мікрометрів, шириною в 2–3 рази більше товщини і завдовжки до 3 см. Відокремивши від листа, смужки поміщають в піч і нагрівають до 1200 °С, щоб видалити з них органічні речовини і перетворити матеріал волокон в оксидну кераміку. При випалюванні аморфні волокна набувають тонкокристалічної структури. Властивості деяких полікристалічних волокон наведено в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Властивості деяких полікристалічних волокон

Матеріал волокна	Густина, кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_b$ , Н/мм <sup>2</sup>	E, Н/мм <sup>2</sup>
ZnO <sub>2</sub>	4840	2100	350000
BN	1900	1400	91000
B <sub>4</sub> C	2360	2310	490000
SiC	4090	2100	490000
TiB <sub>2</sub>	4480	1050	518000
BeO	3020	1000	-
MgO	3610	1000	-
ThO <sub>2</sub>	9700	1000	-

#### 2.4 Вуглецеві, борні та карбідокремнієві волокна

Вуглецеві волокна відносять до класу найбільш перспективних армувальних елементів у зв'язку з низькою густиною (1430–1830 кг/м<sup>3</sup>), високою міцністю (3500 Н/мм<sup>2</sup>) і модулем пружності (250000–400000 Н/мм<sup>2</sup>). До недавнього часу вуглецеві волокна і тканини із них застосовувалися для виготовлення теплозахисних матеріалів. Однак вдосконалена технологія отримання тонких волокон, що поєднують високу міцність і жорсткість з іншими спеціальними властивостями (термостійкість, електропровідність тощо) дозволила створити армовані вугільними волокнами метали та пластики, що відрізняються малою щільністю та високою міцністю. Такі композиції все більше застосовуються в космічній, ракетній й авіаційній техніці. Сировиною для отримання вуглецевих волокон служать органічні волокна, які використовуються в текстильній промисловості. Найчастіше застосовують віскозу (целюлозне штучне волокно) і поліакрилонітрил (полівінілове синтетичне волокно), які отримують видавлюванням через фільтри відповідного полімеру у в'язкотекучому стані. Крім того, вуглецеві волокна отримують зі смол і пеків. Структура вихідних волокон - лінійно-

кристалічні утворення (фібрили), орієнтовані по осі волокна. Діаметр фібрил у віскози становить 300-500 Å, а у поліакрилнітрилу (ПАН) – 73 ... 150 Å. Процес виготовлення вуглецевого волокна полягає в послідовному нагріванні вихідного полімерного волокна до температур більших, ніж температура деструкції полімеру. Термічна обробка проходить в три етапи. Перший етап – нагрівання вихідної сировини до температур 200–300 °С. При цьому виникають поперечні зв'язки між макромолекулами і волокна окислюються. Другий етап термообробки проводиться при 1000–1500 °С. Тут волокно вже на 80–95% складається з елементарного вуглецю, який ще зберігає надмолекулярну організацію вихідних полімерних волокон. Після третього етапу термообробки (при 1500–3000 °С) отримують волокна, що на 98–99% складаються з вуглецю, який закристалізувався в систему, близьку до графіту. Залежно від вмісту вуглецю вуглецеві волокна ділять на три групи: 1) карбонізовані (не більше 90% С); 2) вугільні (91–98% С); 3) графітові (більше 98% С).

Технологія отримання вуглецевих волокон із віскози складається з нагрівання до 150 °С (для видалення води), підвищення температури зі 150 °С до 240 °С (видалення груп ОН та створення зв'язків С=О, С=С), подальше нагрівання до 400 °С (розщеплення целюлозного кільця) та від 400 до 700 °С (створення графітоподібних кілець). Останнє нагрівання проводять з натягом ниток для створення кращої орієнтації кристалітів. Графітизувальну обробку волокон з віскози проводять при 2000 °С. Процес термообробки поліакрилнітрильного волокна будують трохи інакше. Спочатку вихідне волокно нагрівають до 220 °С і витримують при цій температурі 20 годин, потім температуру піднімають до 980 °С в атмосфері водню і витримують 24 години. При цьому границя міцності волокна досягає 1800 Н/мм<sup>2</sup>, а модуль пружності – 14000 Н/мм<sup>2</sup>. На наступному етапі, коли волокно витримують протягом 2 годин при 2480–2500 °С, до ниток прикладають натяг 3,5 Н/мм<sup>2</sup> протягом 15 хвилин. Границя міцності волокна після такої обробки зростає до 3500 Н/мм<sup>2</sup>, а модуль пружності – до 350000 Н/мм<sup>2</sup>. Кінцева операція термообробки ПАН-волокон – графітизація при 2700 °С протягом 15 хвилин. Модуль пружності графітизованого волокна доходить до 420000 Н/мм<sup>2</sup>. Міцність і жорсткість вуглецевих волокон пояснюється специфічною будовою кристалів графіту. У його структурі базисні площини, утворені атомами вуглецю, регулярно розташовані одна над одною на відстанях в 2,5 рази більших, ніж атоми в площині. Таким чином, високі міцність і жорсткість у базисних площинах поєднуються з низькою міцністю у напрямках, перпендикулярних до цих площин. Жорстке вуглецеве волокно отримують, якщо технологічний процес побудований так, що максимальна кількість базисних шарів розташовується паралельно осі волокна. Щоб підвищити міцність вуглецевих волокон, слід зменшити розмір кристалітів, що мають більш досконалу будову. Як технологічні прийоми, що додають вуглецевим

волокнам додаткову жорсткість і міцність, використовують легування бором за допомогою дифузії з газової фази, опромінення волокон нейтронами в атомному реакторі, введення перед піролізом бури чи золю кремнієвої кислоти, а також витягування в процесі окислення і при температурі графітизації. Якщо в тонких волокнах є макродефекти, що викликають локальні концентрації напружень, то міцність вуглецевих волокон зменшується. Дефектність волокон обумовлює лінійну залежність їх міцності від довжини: зі збільшенням довжини значно знижується міцність і дещо збільшується модуль Юнга.

В даний час у нас в країні освоєно виробництво декількох типів вуглецевих волокон. За рівнем механічних властивостей їх умовно ділять на три групи (табл. 2.8)

Таблиця 2.8 – Механічні властивостей вуглецевих волокон

	$\gamma$ , Н/м <sup>3</sup>	$\sigma$ , Н/мм <sup>2</sup>	$E$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\sigma/\gamma$ , км
Низькі	18000	1400	42000	77
Середні	18000	1400	175000	77
Високі	18000	2450	420000	134,5

Характеристики найбільш відомих вуглецевих волокон, які випускаються Англії та США, наведені в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 – Деякі найбільш відомі марки зарубіжних вуглецевих волокон та їх властивості

Марка	Густина, кг/см <sup>3</sup>	$\sigma_b$ , Н/мм <sup>2</sup>	$E$ , Н/мм <sup>2</sup>
Grafil HM	1940	2100	420000
Modmor	2000	1400 – 2100	380000 – 450000
Thorne1-25	1430	1260 – 1400	175000
Thorne1-40	1560	1750	280000
Thorne1-50	1630	2200	350000
Thorne1-60	1700	2270	420000
Thorne1-75	1860	2400 – 2600	520000
Thorne1-100	–	3520	703000

Примітка. У всіх марках Thorne1 (США) вихідне волокно – віскоза, в марках Grafil HM і Modmor (Англія) – ПАН-волокно.

Особливий інтерес для КМ становлять високоміцні і високомодульні волокна.

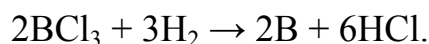
До недоліків вуглецевих волокон можна віднести їх схильність до окислення на повітрі, хімічну активність при взаємодії з металевими матрицями, відносно слабку адгезію до полімерних матеріалів. В даний час

зусилля дослідників зосереджені на подоланні цих недоліків. Вивчаються методи попереднього окислення, травлення в різних реактивах, збільшення зсувної міцності за рахунок покриттів волокон вусами, розташованими перпендикулярно до осі волокна («віскерізація»). Щоб покращити сумісність волокон з металевими матрицями і захистити їх від окислення, на вуглецеві волокна наносять металеві та керамічні покриття (тугоплавкі метали, карбіди, нітриди, бориди та ін.).

Цінне поєднання фізико-механічних властивостей мають борні волокна: густина  $2600 \text{ кг/м}^3$ , модуль Юнга  $420000 \text{ Н/мм}^2$ , границя міцності  $3500 \text{ Н/мм}^2$ , температура плавлення  $2050 \text{ }^\circ\text{C}$ . Їх вважають одними з найперспективніших матеріалів для зміцнення КМ.

Отримують неперервні волокна бору осадженням бору з газової фази на попередньо очищений і нагрітий струмом вольфрамовий дріт діаметром  $12 \text{ мкм}$ .

Реакція відновлення бору з хлоридів воднем протікає у відповідності з виразом



Аналогічно протікає реакція відновлення бору з бромідів і йодидів. При осадженні бору з його гідридів використовують їх термічний розпад:



Установка для виробництва неперервного борного волокна (рис. 2.11) являє собою герметичну камеру-реактор 8, в якій протягується нагріта вольфрамова нитка 2. Подається нитка з бобіни 1 через натяжний пристрій 3 та напрямне пристосування 4. Вона проходить дегазаційну камеру 7, реактор осадження 8 і у вигляді борного волокна 9 намотується на приймальну бобіну 10. У реакторі осадження нитка нагрівається постійним струмом, який підводиться через ртутні контакти 6, які є одночасно і газовими затворами. Очищають і дегазують підкладку воднем, який впускають і випускають відповідно через крани 13 і 14. Трихлористий бор під надлишковим тиском подається в камеру осадження через кран 11. Через кран 12 видаляються гази.

Важливе значення має температура осадження: при знижених температурах ( $980 \text{ }^\circ\text{C}$ ) швидкість осадження дуже мала, що зменшує продуктивність установки; підвищені температури ( $1200\text{--}1315 \text{ }^\circ\text{C}$ ) призводять до зростання на деяких ділянках великих кристалітів, що помітно знижує міцність волокна. Промислова технологія забезпечує виготовлення борних волокон  $\text{Ø}75\text{--}130 \text{ мкм}$ . На даний час налагоджений масовий випуск волокон  $\text{Ø}100 \text{ мкм}$ .

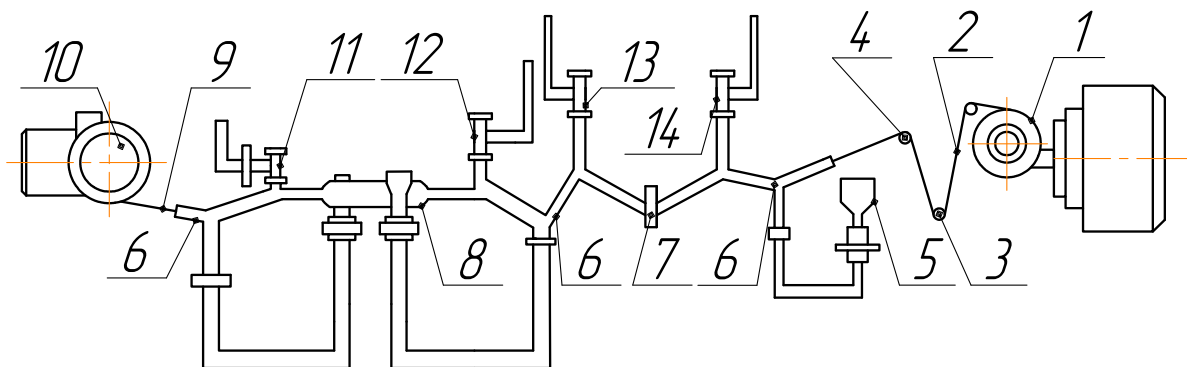


Рисунок 2.11 – Принципова схема установки для виготовлення неперервного борного волокна в однокамерному реакторі: 1 – бобіна; 2 – вольфрамова нитка; 3 – натяжний пристрій; 4 – напрямний пристрій; 5 – ємність з ртуттю; 6 – ртутний затвор; 7 – дегазаційна камера; 8 – реактор осадження; 9 – борне волокно; 10 – приймальна бобіна; 11 – кран впускання водню та трихлористого бору; 12 – кран випускання газів, що відходять; 13 – крани впускання та випускання водню

У процесі осадження бор дифундує в вольфрам набагато швидше, ніж вольфрам в бор. Тому у волокнах бору існує явно виражена поверхня розділу між оболонкою і серцевиною. Серцевина, перетворена внаслідок дифузії та хімічної взаємодії в борида вольфраму (переважно WB<sub>4</sub>W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>), знаходиться під дією стискальних внутрішніх напружень. Міцність борних волокон визначається дефектами трьох типів: поверхневими, об'ємними і дефектами на поверхні розділу оболонки та серцевини. Поверхневі дефекти можна усунути травленням і тоді спостерігається значний приріст міцності борного волокна. Поверхневі дефекти виникають в борних волокнах з грубою поверхнею, яка містить нарости, нерівності та поверхневі тріщини. Міцність таких волокон низька і становить 1400–2800 Н/мм<sup>2</sup>; об'ємними дефектами є включення великих кристалів бору та інших домішок. Вони знижують міцність волокон до 2000–3000 Н/мм<sup>2</sup>. Тріщини і порожнечі на поверхні розділу серцевини та оболонки знижують міцність до 2800 Н/мм<sup>2</sup>. Вдосконалюючи технологічний процес, можна уникнути появи поверхневих і об'ємних дефектів, однак усунути дефекти поверхні розділу дуже важко.

Міцність волокон бору істотно залежить від їх довжини. Зафіксовано зниження міцності від 2500 до 1400 Н/мм<sup>2</sup> при збільшенні довжини волокна з 24,4 мм до 6000 мм. З підвищенням температури борні волокна знеміцнюються, причому важливе значення має середовище, в якому проводяться випробування (повітря, вакуум, інертний газ). На повітрі різке знеміцнення борних волокон настає вже при 350–400 °С, а в аргоні висока міцність волокон (2000 Н/мм<sup>2</sup>) зберігається до 600 °С (рис. 2.12). Тривалий відпал до 1000 годин у вакуумі при 300–500 °С не

знижує міцності волокон бору. На повітрі вона знижується через утворення суцільної плівки борного ангідриду  $B_2O_3$  і, внаслідок цього, зменшення ефективного перерізу волокна. Товщина оксидного шару може досягати 10 мкм. Під цим шаром утворюються глибокі тріщини, що призводять до руйнування волокна.

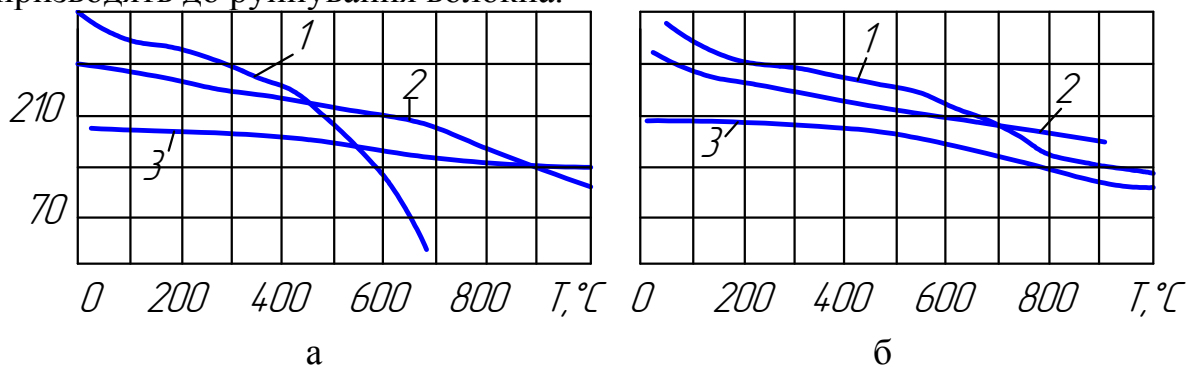
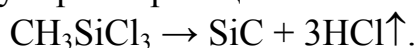


Рисунок 2.12 – Зміна міцності волокон в залежності від температури дослідження на повітрі (а) та в аргоні (б): 1 – бор; 2 – борсик; 3 – SiC

Карбідокремнієві волокна мають такі фізико-механічні характеристики: густина  $3900\text{--}4050\text{ кг/м}^3$ , границя міцності при розтягуванні  $1700\text{--}2500\text{ Н/мм}^2$ , модуль пружності  $450000\text{--}480000\text{ Н/мм}^2$ . Крім того, вони дуже жаростійкі і жароміцні і тому надзвичайно перспективні для створення жароміцних і високомодульних КМ на металевій основі.

Принципова схема установки для отримання карбідокремнієвого волокна ідентична схемі для отримання борного волокна, особливо механічна частина, а також спосіб очищення і нагріву підкладки. Однак дозування й транспортування парогазової фази при отриманні волокон складніше. Крім того, в цих установках поряд з однією камерою використовуються два і більше реакторів осадження з регульованим перепадом температур в кожному з них. При осадженні карбіду кремнію температура підкладки становить  $1100\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Парогазова фаза складається з суміші метилтрихлорсілана  $CH_3SiCl_3$ , аргону і водню. Осадження протікає за сумарною реакцією



Для отримання волокон карбіду кремнію використовують одно- або двокамерний реактор, робоча частина якого в першому випадку становить 300 мм, а в другому – 200 мм в кожній з камер. Швидкість руху підкладки відповідно  $8\text{--}12$  і  $25\text{--}30\text{ см/хв}$ . Вольфрамова нитка нагрівається до температури  $1100\text{--}1220\text{ }^\circ\text{C}$  постійним струмом, який підводиться через ртутні затвори-контакти. Співвідношення компонентів парогазової фази підбирають залежно від необхідного кінцевого діаметра волокна, діаметра вольфрамової підкладки та розмірів реактора.

Карбід кремнію використовують і як покриття для підвищення



жаростійкості борних волокон. При цьому з'являється можливість вводити борні волокна в деякі металеві матриці, з якими той активно взаємодіє, наприклад, в розплавленій алюміній. Волокна бору, вкриті карбідом кремнію, отримали назву борсік. Наносять покриття за тією ж реакцією, за якою отримують безперервні волокна карбиду кремнію. При підвищених температурах на повітрі міцність волокон борсіка і карбиду кремнію значно перевищує міцність волокон бору (див. рис. 2.12). Тому такі волокна використовують у високотемпературних матеріалах на основі титану і жароміцних сплавів.

## 2.5 Армувальні елементи

Армувальні елементи – ниткоподібні кристали, металеві дроти, полікристалічні волокна, волокна з аморфною структурою – вводять в матричну основу як розорієнтованими, так і надаючи їм певну орієнтацію. Способи орієнтування монокристалічних волокон розглянуті раніше. З розорієнтованих ниткоподібних кристалів, коротких волокон і дротів виготовляють повсть, папір, мати.

Одним з головних способів виготовлення армувальних елементів з необхідною орієнтацією волокон є їх текстильна переробка. Дискретні волокна (вуса, азбест, тонкі полікристалічні волокна) можна переробляти в пряжу. Пряжею називають нитка з коротких волокон, з'єднаних за допомогою крутіння. Пряжа може бути однорідна (з одного роду волокон) та змішана (з суміші різних волокон). Використовується пряжа як для безпосереднього армування КМ, так і для подальшої ткацької або трикотажної переробки ниток.

У результаті ткацької переробки, якій піддають і неперервні дроти, і волокна, отримують сітки або тканини. Ці армувальні елементи характеризуються заданим порядком взаємного розташування ниток, що визначає їх структуру та властивості. Нитки поздовжньої системи і поперечної переплітаються так, що їх осьові лінії вигнуті. Найбільш прості види переплетення ниток в тканинах і сітках – полотняне і саржеве (рис. 2.13, а, б).

Однак ткані сітки мають ряд істотних недоліків, головний з яких – це те, що їх можна виготовляти тільки з досить пластичних пряж і волокон. Так, із сталевих дротів для переробки в сітки полотняного плетіння придатні тільки пластичні дроти, які мають невелику жорсткість. Ще один недолік тканих сіток полягає в тому, що наявність контакту між поздовжніми і поперечними нитками призводить до їх перетискання в процесі ущільнення композицій.

Наведених недоліків позбавлені трикотажні, тобто в'язані сітки. Сітки типу «кулірна гладь» (рис. 2.13, в) складаються з петель, що створюють петельні ряди і стовпчики, які утворюються з нанизаних одна на одну петель і розташованих в напрямку, перпендикулярному до

петельних рядів. Більш складна будова у трикотажних сіток типу «ластик» (рис. 2.13, г), в яких лицьові петельні стовпчики чергуються зі спідніми. Армувальні сітки трикотажного плетіння гарно розтягуються. Це полегшує формування заготовок армованих композицій, особливо для деталей складної конфігурації. Міцнісні властивості таких сіток анізотропні в двох напрямках, що обумовлено їх різною щільністю в напрямку петельних рядів і петельних стовпчиків (рис. 2.13, в, г). Для показаних переплетень типу «кулірна гладь» коефіцієнт анізотропії дорівнює 1,6; а для сіток типу «ластик» – 2,2.

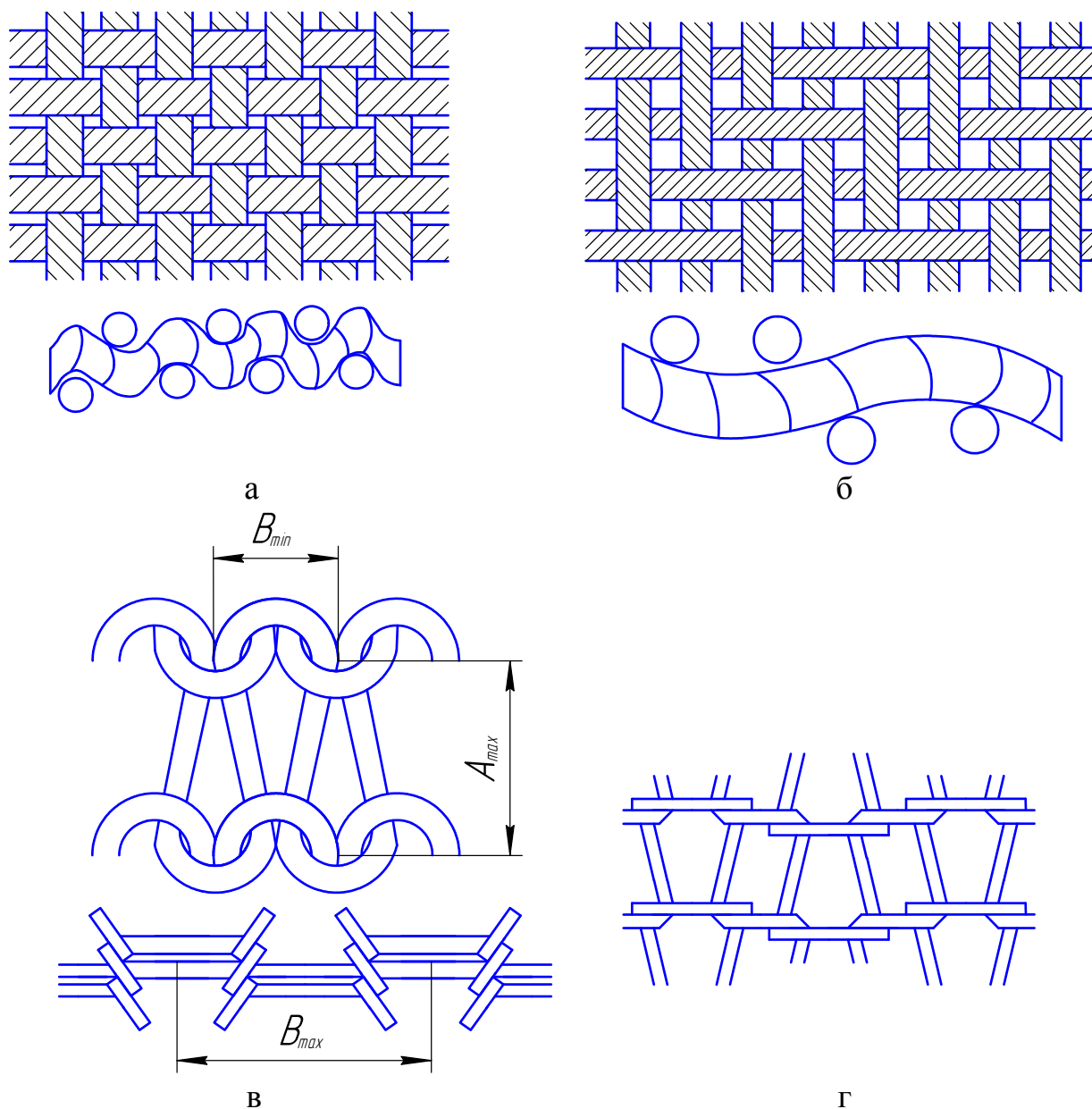


Рисунок 2.13 – Полотняне (а) саржеве (б) переплетення ниток в тканинях та сітках. Переплетення волокон в трикотажних сітках «кулірна гладь» (в) та «ластик 1+1» (г)

Трикотажні сітки можна виготовляти з високоміцних металевих дротів  $\varnothing 0,02-0,2$  мм з відносним видовженням 1–3%. Їх пружна петельна об'ємна структура сприяє зменшенню контактних напружень і зниженню кількості контактів при формуванні армованих композицій, особливо при використанні порошкових матриць.

Прийоми в'язання можна успішно застосовувати для переробки неперервних відносно крихких ниток, наприклад, волокон бору і карбїду кремнію. У цих випадках паралельні ряди високомодульної арматури обв'язуються пластичним дротом в поперечному напрямку. Такі комбіновані сітки дуже технологічні й істотно полегшують збирання заготовок для армованих композицій.

Дуже перспективні в'язані сітки об'ємного плетіння і різні комбіновані сітки. Складені з волокон різної природи, сплєтених в потрібному порядку, такі сітки можуть забезпечити в КМ необхідну спрямованість характеристик міцності та фізичних властивостей.

#### Контрольні запитання

1. Назвіть найбільш відомі методи отримання ниткоподібних кристалів. Структура та розміри ниткоподібних кристалів.
2. Назвіть основні хімічні способи отримання ниткоподібних кристалів, а також спосіб пар–рідина–кристал.
3. Від яких характеристик залежать механічні властивості ниткоподібних кристалів?
4. Методи виготовлення сталевих дротів із вуглецевих, мартенситно-старіючих та нержавіючих сталей.
5. Методи отримання дротів із молібдену та вольфраму.
6. Як виготовляються тонкі дроти з берилію?
7. Виготовлення неперервних металевих волокон за методом Тейлора, удосконаленим А. В. Улітовським.
8. Методи отримання скляних та кремнеземних волокон з металевими покриттями.
9. Як залежить міцність кварцевих волокон від температури?
10. Методи отримання полікристалічних волокон із оксидів.
11. Способи виготовлення вуглецевих, борних і карбїдо-кремнієвих волокон.
12. Основні фізико-механічні властивості карбїдо-кремнієвих волокон.
13. Види армувальних елементів: полотняне та саржеве переплетення, трикотажні сітки.
14. Поясніть анізотропію механічних характеристик переплетень типу «кулірна гладь» та сіток типу «ластик».

## **3 КОНСТРУКЦІЙНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ**

### **3.1 Металеві композиційні матеріали**

Металеві композиційні матеріали (МКМ) – це такі матеріали, в яких як матричний матеріал використовують метали та їх сплави, а як армувальний – металеві та неметалеві волокна. У МКМ конструкційного призначення армувальні елементи (ниткоподібні кристали, полікристалічні та аморфні неметалеві волокна, металеві дроти) сприймають навантаження, а металева матриця передає навантаження волокнам і розподіляє його між ними. Тому механічні властивості МКМ залежать, насамперед, від властивостей волокон.

Міцність металевих матриць в МКМ не має вирішального значення, тому вибір матричного металу визначається вимогами сумісності його з матеріалом арматури, а також технологічними та експлуатаційними характеристиками КМ. Сумісність забезпечує здатність арматури зберігати форму та структуру, а отже й високу міцність як в процесі виготовлення МКМ, так і в умовах його експлуатації. Найбільш гостро проблема сумісності виникає в МКМ, де арматурою є металеві волокна, оскільки вони схильні до хімічної взаємодії з матрицею та взаємної дифузії. Ці явища можуть призвести до розчинення і рекристалізації волокон, виникнення крихких фаз на границі розділу волокно - матриця і, як наслідок, до знеміцнення арматури та матеріалу в цілому.

До технологічних вимог відносять здатність компонентів матеріалу, і в першу чергу матриці, піддаватися тому чи іншому виду пластичної деформації, лиття, порошкової металургії та ін. Експлуатаційні властивості МКМ характеризуються їх здатністю протистояти впливу зовнішнього середовища (температури, тиску, вібрації, корозії й т. п.). Оскільки матриця формує конфігурацію виробів із МКМ і більшою мірою, ніж волокна, взаємодіє з зовнішнім середовищем, при виборі матричного матеріалу необхідно враховувати і його стійкість до робочих температур, корозії, ерозії й т. п. [1,2].

#### **3.1.1 Матричні матеріали**

Як матричні матеріали при виготовленні МКМ використовують промислові метали та сплави, які вже застосовуються в різних областях техніки, а також нові сплави, розроблені спеціально для армування їх тим чи іншим видом волокон. В залежності від умов експлуатації та в першу чергу, від робочих температур в МКМ використовують такі матричні матеріали: 1) легкі метали і сплави (на основі алюмінію і магнію); 2) метали і сплави на основі титану; 3) мідь та її сплави; 4) жаростійкі і жароміцні сплави на основі заліза, нікелю та кобальту; 5) тугоплавкі метали і сплави. Всі перераховані металеві матриці за технологічною ознакою можна розділити на три великі класи: zdeформовні, ливарні та

порошкові. Відповідно до цих технологічних ознак, як правило, і розробляється технологія отримання армованого МКМ.

До здеформованих **алюмінієвих сплавів** відносять сплави марок АМц, АМг, АМгЗ та ін., які не зміцнюються при термічній обробці. Основними легувальними елементами цих сплавів є Mg і Mn. Ці сплави мають гарну пластичність, корозійну стійкість і зварюваність, але порівняно невелику міцність. Механічні властивості їх визначаються вмістом легувальних елементів і ступенем зміцнення в результаті пластичної деформації. Велику групу деформованих алюмінієвих сплавів складають дюралюміни (Д1, Д6, Д16, Д18 тощо) і сплави груп АВ, АК, В95, які зміцнюються термічною обробкою. Після термічної обробки (загартування та штучного старіння) ці сплави мають підвищену механічну міцність. З ливарних алюмінієвих сплавів найбільш поширені силуміни, які мають хороші ливарні властивості та як основний легуючий елемент містять 4–13% Si. Однак вони малопластичні, мають низьку ударну в'язкість і корозійну стійкість. Теплостійкість силумінів також невелика. Так, для сплаву АЛ5 при 300 °С тривала міцність за сто годин складає 30 Н/мм<sup>2</sup>.

Дуже перспективні для жароміцних МКМ на алюмінієвій основі матричні матеріали типу САП (спечений алюмінієвий порошок), які являють собою алюміній, зміцнений дисперсними частинками оксиду алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вихідним продуктом для отримання цих матеріалів служить найтонша алюмінієва пудра, яка містить 6–22% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, з якої брикетуванням, спіканням і подальшим прокатуванням отримують листи САП. Головна перевага САП в їх високій жароміцності. Навіть при температурі 500 °С їх міцність становить 80–120 Н/мм<sup>2</sup>. Крім того, ці матеріали добре обробляються тиском і різанням, мають високу корозійну стійкість.

**Магній та його сплави** вигідно відрізняються від інших конструкційних матеріалів низькою густиною, відносно високими механічними властивостями, гарною здатністю чинити опір ударним навантаженням і вібрації. Такі деформовні магнієві сплави як МА5, МА8, МА2–1 технологічно пластичні і добре обробляються тиском. Сплав МА2–1 легко піддається прокатуванню та всім операціям листового штампування: згинанню, відбортовці і витяжці (при нагріванні до 250–300 °С). Крім того, він добре зварюється аргоно-дуговим зварюванням. При 20 °С цей сплав має міцність 280–290 Н/мм<sup>2</sup>, а його відносне видовження становить 16–18%.

Ливарні магнієві сплави, такі як МЛ5, МЛ12, МЛ15 мають гарну рідкоплинність і малу лінійну усадку 1,3–1,6%. Після термічної обробки (старіння) вони значно зміцнюються. Їх обробляють методами лиття в піщані форми, в кокіль і лиття під тиском.

З листових МКМ найбільш поширені тонкі листи, або фольга, які

одержують прокатуванням. Сплави алюмінію для отримання листів товщиною більше 5 мм піддають гарячому прокатуванню в інтервалі температур 350–440 °С з високими швидкостями – 10 м/с і більше. Тонкі листи і фольгу виготовляють із гарячекатаних листів рулонним способом. Для більшості сплавів магнію температуру початку прокатки призначають в межах 340–440 °С, а кінця – 225–250 °С. Гарячекатані листи та смуги для підвищення пластичності відпалюють при температурі 300–350 °С протягом 2–4 годин, а потім піддають холодному прокатуванню.

**Титан і його сплави** мають цінні фізико-механічні властивості: при малій густині (4500 кг/м<sup>3</sup>) титанові сплави можуть мати границю міцності від 500 (для нелегованого титану) до 1500 Н/мм<sup>2</sup> (для сплавів). Тому за абсолютною і тим більше питомою міцністю він перевершує сплави алюмінію та магнію і багато легованих сталей в широкому діапазоні температур 20–500 °С. Технічний титан ВТ1 і більшість сплавів титану, наприклад ВТ5, ВТ3, ВТЛ-1, мають хороші ливарні властивості і застосовуються для виробництва фасонних й тонкостінних виливків. Дрібні фасонні виливки (до 15 кг) виготовляють литтям в оболонкові форми з графіту. Титан і його сплави можна обробляти тиском, особливо в гарячому стані в інтервалі температур 1200–600 °С, всіма відомими способами. Особливо високу пластичність сплави титану набувають при нагріванні вище 850 °С (в області β-фази), коли гратка металу кубічна об'ємно центрована. Технологічна пластичність титану зменшується зі збільшенням ступеня його легування.

Гаряче прокатування титану і його сплавів проводять при температурах 700–900 °С. При цьому отримують смуги товщиною 5–7 мм, які потім піддають тепловому прокатуванню при температурах 550–700 °С до отримання листів товщиною 1,5–2 мм. Більш тонкі листи (1,0–0,5 мм) виготовляють холодним прокатуванням, а зі сплавів ОТ4-1 і ВТ1-1 налагоджений промисловий випуск фольги товщиною 3–200 мкм з допуском за товщиною ± 20%.

**Мідь**, що має високу електро- і теплопровідність у поєднанні з високою корозійною стійкістю, широко застосовується в електротехнічному машинобудуванні. Стосовно ж технологічної обробки, мідь – дуже зручний метал, оскільки він добре кується, прокатується в прутки, стрічку, фольгу, протягується в дріт. У більшості випадків обробляють мідь в холодному стані з проміжними відпалами для зняття наклепу і внутрішніх напружень, що виникають при її деформації. Багато мідних сплавів мають хороші ливарні властивості, їх часто використовують для одержання фасонних виливків методом точного лиття.

З металевих матриць на основі заліза, нікелю і кобальту при створенні МКМ найчастіше застосовують окалиностійкі та жароміцні сталі й сплави. Окалиностійкими (жаростійкими) зазвичай називають сталі та

сплави, стійкі проти руйнування поверхні в газових середовищах при нагріванні вище 550 °С і працюють в навантаженому або легконавантаженому стані. Прикладами жаростійких вітчизняних сплавів можуть бути нікелеві сплави системи нікель-хром (ніхроми) з добавками W, Mo, Al, Ti. Введення в ці сплави значної кількості хрому (20–40%) підвищує опір окисленню, а інші легувальні добавки призначені для збільшення термічної стійкості. Армування таких сплавів тугоплавкими волокнами дозволяє різко підвищити їх жароміцність і використовувати при температурах, на 150–200 °С вищих, ніж робочі температури неармованих матриць.

Жароміцні сплави також мають значну окалиностійкість, але головна їх якість – це здатність працювати в навантаженому стані при високих температурах. Підвищена тривала міцність, високий опір повзучості та втомі в нікелевих сплавах досягається за рахунок введення Ti і Al, що утворюють дисперсні зміцнювальні фази  $Ni_3Ti$  і  $N_3Al$ , а також при легуванні тугоплавкими елементами (W, Mo, Nb), які зміцнюють твердий нікелевий розчин, і малими добавками бору, церію й інших елементів, які збільшують стабільність границь між зернами. Такими сплавами є, наприклад, деформовні сплави EI437A, EI437B, EI617 та ін.

У сплавах на кобальтовій основі висока жароміцність зумовлена наявністю в них складних карбідів тугоплавких металів, які при температурах 1100–1200 °С мають малу дифузійну рухливість і не розчиняються в твердому кобальтовому розчині. Окалиностійкі та жароміцні деформовні сталі і сплави мають низьку технологічну пластичність, чинять високий опір деформації, мають низьку теплопровідність. Тому вони значно важче, ніж звичайні конструкційні сталі, піддаються пластичній деформації. Чим більше легований матеріал, тим температура його обробки тиском вища, що обумовлено більш високим порогом рекристалізації. В даний час існують жароміцні сплави на нікелевій і кобальтовій основі, які леговані десятьма й більше елементами (іноді їх називають суперсплавами), що піднімає їх робочі температури аж до 1100 °С. Однак пластичні властивості таких матеріалів дуже низькі, тому їх не піддають пластичній деформації, а застосовують як жароміцне лиття. З великої групи сучасних ливарних вітчизняних сплавів назовемо такі, як ЖС6, ЖС6К, ВЖЛ8.

Виплавляють жароміцні сплави переважно методами вакуумно-індукційного, вакуумно-дугового з витратним електродом, електронно-променевого і плазмового плавлення. Ливарні жароміцні сплави застосовують у найбільш напружених вузлах і деталях таких високотемпературних агрегатів, як газотурбінні робочі та соплові лопаті, ротори, вінці. МКМ з ливарних жароміцних сплавів виготовляють переважно рідинофазними методами (лиття, просочування), а також методами порошкової металургії (пресування – спікання, гаряче і

динамічне гаряче пресування).

Методами порошкової металургії стало можливо отримувати МКМ з матрицею з особливо тугоплавких металів – ніобію, вольфраму, молібдену та сплавів на їх основі. Найчастіше такі матриці піддають дисперсному зміцненню частинками тугоплавких сполук приблизно рівноважної форми з розмірами в межах 0,01–0,1 мкм. Волокнистими наповнювачами (вусами, волокнами тугоплавких сполук) ці матриці армують для того, щоб надати їм особливі експлуатаційні характеристики – ударостійкість, термостійкість, спеціальні фізичні властивості. Створюючи такі МКМ, використовують матричний матеріал у вигляді тонких порошоків з розмірами 0,1–5 мкм, тонкої металевої фольги товщиною 10–100 мкм, а також застосовують різні методи осадження матриці на волокна з подальшим ущільненням покритих волокон гарячим пресуванням, прокатуванням і т. п.

### **3.1.2 Способи виготовлення МКМ**

**Отримання МКМ, армованих ниткоподібними кристалами,** ведуть у дві стадії: 1) переробка волокон, 2) виготовлення самого композиту. Оскільки вирощені ниткоподібні кристали сильно відрізняються за розмірами, ступенем досконалості кристалічної структури та поверхні, а також за механічними властивостями, перш за все треба відділити якісні вуса і розсортувати їх за розмірами. Якщо серед вирощених кристалів є неякісні кристали з наростами, відгалуженнями і т. п., їх спеціально дроблять, а уламки видаляють на мийних установках, апаратах для повітряного очищення та іншими прийомами, прийнятими в текстильному виробництві.

Класифікацію вусів за площею поперечного перерізу, довжиною або за обома цими розмірами проводять рідинним чи повітряним методом. Рідинне сортування застосовують для найтонших ниткоподібних кристалів ( $\varnothing$ 1–5 мкм, довжина 100–1000 мкм).

На ниткоподібні кристали багатьох речовин необхідно наносити металеві покриття, щоб забезпечити змочування вусів розплавом матриці, запобігти пошкодженню їх при переробці (транспортування та введення в композицію), уникнути хімічної взаємодії з матрицею, надати їм орієнтування в матеріалі. Таким чином, покриття не тільки полегшують процес отримання композиції і служать зоною передачі матрицею напружень волокнам, а й значною мірою впливають на експлуатаційні властивості МКМ цієї групи. Існує кілька способів нанесення покриття на вуса: хімічне парофазне осадження, розпорошення, вакуумне випаровування, електроліз, занурення в систему метал – органічна зв'язка, яка видаляється. Найбільш поширені перші два способи. Хімічне парофазне осадження з карбонілів і галогенідів застосовують, наносячи на вуса Ni, Ti та W. Методом розпилення, іонним бомбардуванням металевої



мішені в середовищі аргону наносять покриття з найрізноманітніших металів і сполук – нікелю, титану, міді, вольфраму, ренію, молібдену, танталу, ніхромів, сталі, хрому, алюмініда нікелю, бориду вольфраму та ін.

Орієнтуванню волокон і об'єднанню їх з матрицею надається особливе значення, тому що від розташування й спрямованості арматури безпосередньо залежить міцність МКМ. Багато труднощів, що зустрічаються в процесі орієнтування, пов'язані з малою величиною вусів і їх величезною кількістю в одиниці об'єму.

Відомо багато способів орієнтування волокон: екструзія, за допомогою рідкого носія (спрямоване витікання), під дією магнітного або електричного поля, текстильні (витягування, розрівнювання гребінкою і т. п.), ситові методи, прийняті в паперовому виробництві, вібраційний та ін. З цих способів добре зарекомендували себе екструзія та витягування. В одному з варіантів ниткоподібні кристали диспергуються у в'язкому носії – альгінаті амонію з водою, до якого домішують тонкі порошки срібла, нікелю, заліза або іншого металу. Отримана суспензія екструдується через насадку в слабокислу ванну, де альгінат амонію желатинизується. Отриманий джгут діаметром близько 6 мм додатково витягають і намотують на барабан. Намотавши кілька шарів, їх розрізають по твірній барабана, потім шари знімають і укладають листами. Після просушування такого листа його піддають гарячому пресуванню, в процесі якого зв'язуюче видаляється. Недолік описаного способу – його придатність тільки для низьких об'ємних вмістів, коли волокна не заважають одне одному орієнтуватися. При подальшому гарячому пресуванні об'ємну частку волокон можна збільшити і довести приблизно до 30%.

Інший метод орієнтування ниткоподібних кристалів полягає у використанні діелектричної рідини. Якщо в таку рідину занурити пластини-електроди й створити між ними електричне поле, то завислі в рідині волокна поляризуються та орієнтуються уздовж силових ліній. Як один із електродів можна використовувати рухливу смугу металевої фольги. При виході її з рідини капілярні сили натягують на фольгу волокна, які розташовуються паралельними рядами. Висушивши такі листи, їх укладають стопкою та ущільнюють гарячим пресуванням. Всі способи об'єднання волокон з матрицею ділять на твердофазні, процеси осадження (їх називають молекулярними) і рідинофазні процеси. Твердофазні способи об'єднання волокон і матриці полягають у механічному об'єднанні (змішуванні) матриці у вигляді порошку або фольги з ниткоподібними кристалами і наступному гарячому пресуванню, дифузійному зварюванню або екструзії. Недолік способу екструзії – сильна пошкоджуваність ниткоподібних кристалів під час ущільнення. Не забезпечує хороших результатів і спікання, зважаючи на довготривалість процесу, що призводить до небажаної взаємодії компонентів МКМ.

**Процеси осадження** полягають в хімічному або електролітичному

осадженні молекул матриці на поверхню ниткоподібних кристалів з пари або розчину. Металеві покриття малої товщини (до 1 мкм) застосовують для змочування або створення електропровідного шару на волокні, яке не є провідником. Товсті покриття (десятки і тисячі мікрометрів) після ущільнення можуть виконувати роль матриці. Хімічним осадженням з пари на ниткоподібних кристалах  $Al_2O_3$  отримують товсті покриття з нікелю, його сплавів з вольфрамом і ніхромом. Електролітичне осадження матриці застосовують в процесі осідання вусів на електрод (співосадження); при використанні арматури у формі матів або пасом, які в подальшому піддаються ущільненню; при осадженні на пучок волокон суцільного покриття з заповненням всіх пустот (електролітичне формування). Порожнечі в матриці при електролітичному осадженні залишаються майже завжди, що викликає необхідність подальшого ущільнення волокон і матриці. Так, виготовляючи електроосадженням МКМ з матрицею з нікелю, а волокнами – з вусів  $Al_2O_3$ , спочатку методом іонної металізації з парової фази на ниткоподібні кристали наносять тонке електропровідне покриття з вольфраму. Потім волокна укладають на склотканину і підключають до електрода. Ні, який осідає, заповнює проміжки між волокнами. Після цього листовий напівфабрикат розрізають на смужки, складають їх в стопку і піддають гарячому пресуванню.

**Рідинофазні процеси** засновані на використанні в процесі виготовлення МКМ розплавлених матриць. Найбільш широко застосовують просочення, тому що проникнення (інфільтрація) розпавленої матриці в пучки вирівняних вусів або в неорієнтовані мати не призводить до значних розривів армувальних волокон. Успішно просочують каркаси з вусів тільки такими металами, як Al, Cu, Ag. Для інфільтрації, наприклад, алюмінію в упаковані пучки сапфірових волокон арматуру попередньо металізують ніхромовим покриттям, яке забезпечує просочення волокон під дією капілярних сил. Для більш тугоплавких металів використовують гаряче пресування в присутності рідкої фази. Отримані заготовки МКМ можна прокатувати, витягати або видавлювати в гарячому стані. Однак, щоб вуса не зруйнувалися, операції формозміни проводять дуже обережно. Через небезпеку руйнування найважче обробляти композиції з хаотичним розташуванням волокон. Якщо ж волокна орієнтовані і не доторкаються одне до одного, такі МКМ можна успішно екструдувати і прокатувати (поперек волокон).

**Отримання МКМ, армованих волокнами.** У разі армування металів короткими дискретними волокнами малих діаметрів прийоми отримання МКМ практично не відрізняються від технології армування вусами. Збільшення діаметра і довжини волокон підвищує технологічність арматури в процесах об'єднання її з матрицею та формування композицій. При цьому усуваються такі специфічні для вусів операції, як сортування, класифікація та нанесення покриттів. За апаратурним оформленням

технологія отримання МКМ, армованих волокнами, більш проста.

Розробляючи технологію отримання МКМ методами пластичної деформації, лиття або порошкової металургії, слід враховувати природу волокна і матриці та відповідно до цього призначати режими – температуру, деформацію, час, швидкість, середовище і т. п. Для всіх технологічних процесів одержання таких МКМ загальними є стадії: очищення поверхні волокон і матриці – миття, чищення, сушіння; об'єднання волокон і матриці – об'єднання шарів матричних елементів і волокон або приготування каркаса з волокон в ливарній формі під заливку матричним металом; отримання компактних МКМ методами пластичної деформації, порошкової металургії або лиття, або комбінацією цих методів.

Поверхня волокон і матриці, як правило, забруднена різними оксидними плівками, домішками різних речовин, технологічними мастилами. Ступенем чистоти контактних ділянок компонентів МКМ визначається міцність, а іноді й сама можливість з'єднання волокна та матриці. Для очищення волокон і матриці застосовують такі способи: миття; хімічне і електрохімічне очищення; механічне очищення; очищення в органічних розчинниках; ультразвукове очищення.

Миття проводять зануренням у ванну, струменевим очищенням, очищенням парою, циркуляцією мийного розчину, комбінованими прийомами з використанням ультразвуку та механічного очищення. Як мийну речовину застосовують розчини лужних металів, поверхнево-активних речовин (ПАР), кислотні розчини і т. п.

Розчин каустичної соди особливо ефективний для очищення титанових сплавів. Алюміній, мідь і сталь успішно обробляються в силікатних розчинах, при гідролізі яких утворюється кремнієва кислота. Оскільки остання знаходиться в колоїдному стані, частинки забруднень, змиті з поверхні металу, що очищається, переходять у суспензію і повторно не осідають. Недолік лужних розчинів полягає в можливості роз'їдання поверхні, що очищається. Щоб попередити це явище, в розчин вводять інгібітори. Так, для обробки алюмінієвих смуг які інгібітори використовують солі хромової кислоти (концентрація 6–15%) і азотну кислоту (концентрація 20%).

Нейтральні мийні засоби – органічні розчини синтетичних мил – найчастіше застосовують як поверхнево-активні добавки до лужних розчинів. При очищенні зануренням у ванну їх вміст 5–10%, а при струменевому очищенні – 0,25 ... 2,0%. Такими добавками виступають алкілсульфати і алкілакрилсульфанати, до яких відносяться препарати «Новина», ОП-7 і ОП-10.

З кислотних розчинів застосовують фосфорну кислоту з добавками поверхнево-активних речовин. Для очищення сталевого дроту ефективний 2%-ний розчин соляної кислоти з добавками хромового ангідриду.

Хімічне і електрохімічне очищення проводять для видалення окалини та омилення жирів. Здійснюють їх у ваннах із застосуванням розчинів таких кислот: мінеральних (соляної, сірчаної, фосфорної); пасивувальних (хромової та азотної); органічних (іноді з додаванням поверхнево-активних речовин). Застосовують також лужні розчини та розплави лугів. Хімічне очищення виконують зануренням, протиранням, струменевим способом (з застосуванням ультразвуку). Електрохімічне очищення відрізняється більшою, ніж хімічне, продуктивністю.

З видів механічного очищення найчастіше застосовують шліфування, очищення дротяними щітками (алюмінію і його сплавів) і дробоструминеву (мокру) обробку.

Органічні розчинники швидко випаровуються з поверхні металів, дозволяють вести очищення при кімнатній температурі і не викликають корозії металу. Застосовуються ацетон, спирт, метилетиленкетон, а також незаймісті хлоровані розчинники.

Ультразвукова обробка дозволяє інтенсифікувати процес очищення металів. Механізм ультразвукового очищення – це фізико-хімічний процес, в якому поряд з хімічною взаємодією між розчинником і забрудненням має місце акустична кавітація, що виникає в рідині при коливаннях її з частотою 20-40 кГц. При кавітації виникають два типи бульбашок, одні з яких закриваються з генеруванням ударного імпульсу, інші існують багато періодів, пульсуючи відносно положення рівноваги. Бульбашка, що пульсує, поступово входить під плівку забруднення та руйнує її. Бульбашка, яка закривається, руйнує плівку забруднення під дією ударної хвилі, що виникає. Ефективність ультразвукового очищення залежить як від параметрів ультразвуку, так і від властивостей розчинника (його поверхневого натягу, в'язкості, температури, вмісту газів).

При ультразвуковому очищенні жирових забруднень застосовують слаболужні розчини з добавками поверхнево-активних речовин. Наприклад, безперервне очищення вольфрамового дроту від графітового мастила (аквадага) проводять в 10%-му розчині їдкого натру при температурі 80–85 °С. Розчин їдкого натру знаходиться в ваннах, в дно яких вмонтовані магніострикційні перетворювачі ультразвукових коливань. Дріт очищається, пересуваючись в ваннах в безпосередній близькості від поверхні перетворювачів.

Міцні оксидні плівки зазвичай видаляють кислотним травленням. При дії ультразвукових коливань поряд з розчиненням шару окалини важливу роль відіграють бульбашки водню, що утворюється в результаті взаємодії металу з кислотою. Якщо інтенсивність ультразвуку понад 2 Вт/см<sup>3</sup> і має місце кавітаційний режим, то очищення окалини з поверхні вуглецевих сталей травленням прискорюється в 2 рази. Очищення нержавіючої сталі IX18N9T і титанових сплавів OT4 і VT1 під дією ультразвуку прискорюється в 3 рази.

**Об'єднання волокон і матриці.** Способам об'єднання волокон і матриці при розробці технології отримання МКМ та виробів з них відводиться дуже важливе місце. Це пояснюється тим, що вираш від армування багато в чому визначається необхідною геометрією макроструктури МКМ. Неправильне розташування волокон в матриці може призвести до надмірного збільшення відстані між окремими волокнами, порушення орієнтації волокон відносно напрямку навантаження, перехрещення та накладання волокон, неоднорідності в матриці (пори, тріщини). Ці дефекти послаблюють різні ділянки МКМ і значно зменшують ефект армування.

Оскільки способи об'єднання волокон і матриці нерозривно пов'язані з методами виготовлення МКМ, будемо розглядати їх разом.

**Отримання МКМ методами порошкової металургії.** Розглядаючи способи отримання МКМ, армованих ниткоподібними кристалами, ми вже згадали деякі методи порошкової металургії: гаряче пресування, екструзія, пресування та спікання. Ці та інші способи порошкової металургії успішно застосовуються для виготовлення МКМ, армованих неперервними й короткими волокнами, а також матами і сітками з волокон. Способи порошкової металургії дозволяють отримувати МКМ із заданою пористістю, змінювати в широкому діапазоні концентрацію волокон. Вони піддаються механізації та автоматизації. Тому коло композицій, одержуваних з металевих порошків і волокон, досить широке. До недоліків цих способів слід віднести труднощі рівномірного розподілу волокон в об'ємі матриці через утворення клубків волокон в ході перемішування, а також через можливість пошкодження тендітної арматури в процесі подальшого ущільнення.

Підготовка шихти – дуже відповідальна операція – полягає в отриманні рівномірних сумішей порошку матричного металу з волокнами. Змішування здійснюють, в основному, механічним і хімічним способами.

Механічним змішуванням шихту готують у разі армування дискретними волокнами. Часто застосовують змішувальні барабани з ексцентричної віссю. У них шихта отримується струшуванням при обертанні барабана. Конусні змішувачі та змішувачі типу «п'яна бочка» застосовують в тих випадках, коли компоненти не повинні наклепуватись і роздрібнюватись в результаті змішування. Найкраще змішування досягається в таких пристроях перекидного типу, як змішувач з подвійним конусом або двокорпусний змішувач. Застосування змішувачів, що викликають проковзування перемішуваних часток (кульові млини, барабанні змішувачі), призводить до утворення клубків волокна. Довжина і товщина волокон значно впливають на ступінь їх агломерації: чим коротше волокна і більше їх діаметр, тим менше вони збираються в клубки. У багатьох випадках мокре змішування (в спирті, бензині, воді) приводить до більш рівномірного розподілу компонентів.

Хімічний спосіб змішування полягає в осадженні на поверхні волокон матричного матеріалу хімічних сполук з розчинів. При цьому можна отримувати досить рівномірний розподіл складових.

Після мокрого або хімічного змішування в більшості випадків шихту потрібно підсушити. Температура сушіння зазвичай не перевищує 100–110 °С. Якщо суміш не схильна до окислювання, то сушити її можна в повітряній атмосфері. У багатьох же випадках застосовують вакуумні сушильні шафи. Суміші, складені з компонентів з різними питомими вагами, насухо сушити не рекомендується, оскільки при зберіганні шихти та її розвішуванні складові можуть розділитися за питомими вагами.

Пресування застосовують для ущільнення шихти, надання їй заданої форми і розмірів. Здійснюють його в прес-формах на пресах або молотах, гідростатичним способом, екструзією, прокатуванням, вібраційним ущільненням, вибухом й ін.

У разі пресування в прес-формах тиск на шихту передається через пуансони. Після зняття тиску заготовка випресовується з матриці. У процесі пресування між порошком і стінками пресформи виникають сили тертя, що зростає зі збільшенням тиску пресування. Це призводить до значного перепаду тисків по висоті пресування. Сили тертя виникають і між поверхнями пуансонів та заготовки. Нерівномірність у розподілі тиску призводить до нерівномірності ущільнення шихти в різних місцях спресованої заготовки. Крім того, рівномірному ущільненню матриці перешкоджає наявність порівняно жорстких волокон.

У процесі пресування волокна та частинки порошку піддаються пружній і пластичній деформації, в результаті чого в заготовці накопичуються значні напруження. Пружні напруження після звільнення заготовки з прес-форми можуть призвести до її розширення, що викличе появу дефектів ущільнення.

Гідростатичне пресування полягає в тому, що шихту засипають в еластичну оболонку (гума, свинець) і піддають всебічному гідростатичного стиску. Процес здійснюють у герметичних камерах з використанням таких робочих рідин, як мастило, вода, гліцерин та ін. Під дією тиску пресовані частки переміщуються до центра заготовки. Для гідростатичного пресування характерна відсутність зовнішнього тертя. У зв'язку з цим нерівномірність щільності по об'єму виробу значно менша, ніж при звичайному пресуванні. Цей варіант гідростатичного пресування може застосовуватися для отримання виробів складної конфігурації.

Інший варіант гідростатичного пресування полягає в тому, що еластична оболонка поміщається в жорстку прес-форму і грає одночасно роль як оболонки, так і середовища для передачі ізостатичного тиску. Цим способом можна виготовляти труби або стержні, причому, якщо забезпечити відсутність руйнування заготовок при їх видаленні з пресформи, то практично відпадають обмеження на відношення довжини

до діаметра виробу.

Формування МКМ екструзією можна здійснити двома способами. При першому обтискаються в матриці і продавлюються через мундштук суміші з волокон і порошків зі зв'язками (пластифікаторами) – в'язкими рідинами типу розчину бакеліту, парафіну та ін. Щоб надати такій шихті потрібну форму, потрібне незначне ущільнення, здійснюване в мундштуці. Пластифікатор пов'язує частки, що екструдуються, та створює сприятливі умови для закінчення формування маси через мундштук.

За другим способом мундштучному пресуванню підлягають нагріті заготовки, отримані безпосередньо з шихти армованого матеріалу або пресуванням – спіканням або гарячим пресуванням. Так отримують різні профілі – прутки, труби, кутики та ін. Перевага мундштучного пресування полягає в можливості отримувати великі за довжиною вироби з рівномірною щільністю з МКМ, які погано пресуються.

Прокатування шихти в порівнянні зі звичайним пресуванням має такі переваги: прокатуванням можна отримувати армовані вироби великих розмірів за довжиною та шириною, потужність станів для прокатування менша потужності пресів, а продуктивність вища. Недолік прокатування – неможливість отримати вироби складної конфігурації. Умови деформування шихти при прокатуванні відрізняються від таких при пресуванні. Якщо в останньому випадку ущільнення здійснюється при нерівномірному об'ємному стисненні, то при прокатуванні має місце плоский напружений стан.

Крім розглянутих способів ущільнення шихти з порошку і волокон існують ще імпульсне пресування (на молотах, за допомогою вибуху, гідравлічного удару тощо) та вібраційне ущільнення. В даний час ці способи широко ще не застосовуються, хоча і мають певні переваги. Так, імпульсне пресування в деяких випадках дозволяє отримувати вироби складної форми з армованих матеріалів без подальшого спікання, а вібраційне ущільнення дає можливість створювати армовані матеріали зі спрямованою орієнтацією волокон.

Слід зазначити, що при пресуванні виробів в прес-формах волокна орієнтуються в площинах, нормальних до стискального зусилля, в самих площинах вони орієнтовані хаотично. Екструзія і прокатування дозволяють створити односпрямовану структуру композицій, що є важливою перевагою цих способів.

Пресовані напівфабрикати МКМ зазвичай спікають. Процес цей являє собою операцію термічної обробки спресованої або сформованої тим чи іншим способом суміші вихідних матеріалів для підвищення її щільності та отримання потрібних фізико-механічних характеристик. Операція спікання складається з нагріву до температури 0,7–0,8 температури плавлення матриці та витримки при цій температурі. Обладнання, що застосовується для спікання МКМ, не відрізняється від

устаткування, використовуваного при спіканні звичайних порошкових сумішей. Найчастіше спікання здійснюють у печах опору в атмосфері водню, інертних газів, похідних аміаку, газоподібних вуглеводнів або у вакуумних печах. При спіканні МКМ поряд з процесами схоплювання, ущільнення та зміцнення може відбуватися і розчинення компонентів один в одному. Для армованих систем важливо обмежити спікання температурно-часовими межами, при яких досягається досить міцний зв'язок волокон з матрицею і не відбувається помітного розчинення арматури. Іноді після спікання вироби піддають додатковій обробці – повторному пресуванню та спіканню, термічній або хіміко-термічній обробці – для подальшого підвищення фізико-механічних властивостей, захисту поверхні виробів від корозії, надання виробам остаточних розмірів і форми.

**Метод шлікерного лиття** досить перспективний, особливо для виготовлення армованих виробів складної конфігурації. У нього є два різновиди. Перший полягає в тому, що з порошку матриці і волокон готують шлікер, який заливають у форму. Отриманий композит сушать і обпалюють. Вміст волокон при цьому способі не перевищує 5–10%. Рідиною для приготування шлікера може служити вода з добавками хлорного заліза, соляної кислоти, алгіната амонію та ін. Добавки запобігають утворенню грудок, сприяють утворенню стійких колоїдних суспензій та покращують умови змочування. Для шлікерного лиття важких порошків як рідини використовують гліцерин, розплав парафіну та ін. Розміри частинок порошку зазвичай не перевищують 5–10 мкм, оскільки великі частки, не дають хорошої суспензії.

За другого різновиду шлікерного лиття з волокна готують повсть, поміщають її в форму, а потім різними способами просочують шлікером з порошку матричного металу.

При **гарячому пресуванні** суміщені процеси пресування та спікання. Температура гарячого пресування зазвичай складає 0,5–0,8 температури плавлення матриці. Завдяки нагріванню ущільнення протікає набагато інтенсивніше, ніж при роздільних операціях пресування та спікання. Цим методом можна отримувати практично безпористі вироби.

За характером явищ, що відбуваються при гарячому пресуванні, цей процес ближче до спікання, ніж до пресування. В залежності від величини прикладених навантажень і наявності недосконалостей в кристалічній будові пресованих матеріалів в основі зміни щільності при гарячому пресуванні можуть лежати процеси пластичної деформації та дифузії. Зовнішній тиск при гарячому пресуванні підсумовується з капілярними тисками, які зумовлюють вільне спікання брикетів. Важлива перевага методу – можливість запобігти руйнуванню крихких волокон в процесі ущільнення. При гарячому пресуванні для отримання матеріалу з заданою пористістю потрібний значно менший тиск, ніж при пресуванні з



наступним спіканням. Крім того, процес гарячого пресування характеризується застосуванням більш низьких температур і меншим часом витримки, що дає можливість у ряді випадків уникнути рекристалізації та небажаної хімічної взаємодії.

Особливо велика перевага методу динамічного гарячого пресування (ДГП), що полягає в ударному ущільненні попередньо нагрітої заготовки. Оскільки процес характеризується мінімальним часом нагріву заготовки, достатнім лише для її прогріву по всьому об'єму, та обчислюється кількома хвилинами, а також короткочасністю ударної дії, що здійснюється протягом часток секунди, проходження дифузійних процесів на границі волокно – матриця зведено до мінімуму. Недоліками методу гарячого пресування слід вважати порівняно невисоку продуктивність процесу, обмеженість форм і розмірів виробів, а також необхідність використовувати досить складне устаткування. Незважаючи на це, гаряче пресування широко застосовується для виготовлення армованих матеріалів.

Способи отримання МКМ *методами пластичної деформації* застосовують для деформованих матричних металів і сплавів. При цьому спільна пластична деформація матриці і волокон не повинна призводити до руйнування арматури. Якщо за арматуру вибрані волокна або дроти зі значним запасом пластичності, то ущільнювати МКМ можна прокатуванням, імпульсним пресуванням за допомогою вибуху чи ударного навантаження, гідроекструзії і т. п. Способи складання заготовок, отриманих методами обробки тиском, залежать від форми напівфабрикату КМ (лист, труба, пруток, дріт, профіль та ін.)

## **3.2 Полімерні композиційні матеріали**

### **3.2.1 Наповнювачі для полімерних композиційних матеріалів**

При виготовленні КМ конструкційного призначення основною метою армування є отримання посиленого полімерного матеріалу, тобто матеріалу з покращеним комплексом фізико-механічних властивостей. Досягається така мета як введенням волокнистих армувальних наповнювачів, так і тонкодисперсних наповнювачів, рубаного скловолокна та ін.

При створенні КМ із спеціальними властивостями наповнювачі, як правило, вводяться для того, щоб додати матеріалу не механічні, а інші властивості [3,4].

**Дисперсні наповнювачі.** До дисперсних наповнювачів, що використовуються для надання матеріалу спеціальних механічних та електрофізичних властивостей, належать сажа, графіт, порошки металів, рубані волокна для електропровідних властивостей, спеціальні порошки металів та ферити для магнітних КМ, порошки сегнетоелектриків (наприклад, титанат барію) для сегнетоелектричних КМ. Ще однією

групою дисперсних наповнювачів, які все частіше використовуються в даний час, є полімери у формі дисперсних частинок.

**Порошки металів.** При введенні в полімер порошок металів (Сі, Al, Ni, Zn, Au, Ag) достатньо висока електропровідність досягається тільки при їх високих концентраціях, оскільки на поверхні частинок багатьох доступних металів в більшості випадків присутня окисна плівка, що перешкоджає перенесенню носіїв між частинками наповнювача. Крім того, густина металу набагато перевищує густину полімеру, що сильно збільшує вагу композита. Все це привело до того, що цей тип наповнювача використовують лише в окремих випадках, наприклад, для покращення механічних або магнітних властивостей КМ, а також в електропровідних клеях, вживаних в електронній промисловості з метою уникнення паяння деталей. В останньому випадку для досягнення необхідних величин провідності доводиться використовувати колоїдне срібло, причому в достатньо високих концентраціях (до 70 % мас.), що обмежує сферу застосування таких клеїв.

**Графіт.** Відомо, що кристалічна гратка графіту складається з набору площин, в кожній з яких вуглецеві атоми утворюють сітку правильних шестикутників із стороною 1,418Å.

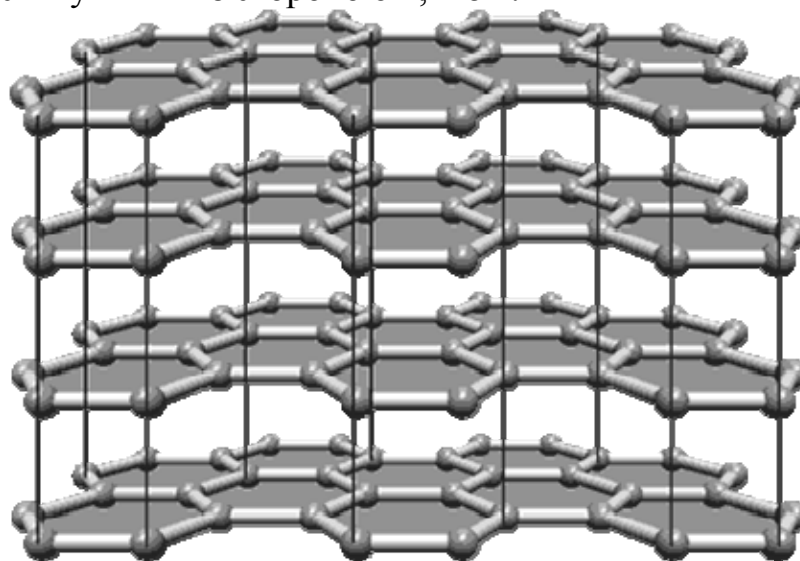


Рисунок 3.1 – Структура графіту

Відстань між площинами сполучених  $\pi$ -зв'язків значно більша (3,35 Å), тому площини порівняно слабо зв'язані одна з одною і графіт легко розшаровується. Щільність графіту складає 2–2,1 г/см<sup>3</sup>.

**Технічний вуглець (сажа).** Рентгенографічні дослідження частинок сажі показали, що вони складаються з окремих невеликих кристалічних осередків, побудованих за типом графіту. Розташування вуглецевих атомів в шарі таке ж, як і в графіті, а відстань між шарами більша, ніж в кристалах графіту. Місця виходу торців паралельних шарів на поверхню частинок мають підвищену енергію і, отже, більшу

адсорбційну здатність. Саме цим обумовлена здатність частинок сажі утворювати ланцюжки і сітчасті структури – цю властивість називають «структурністю» сажі. Активні ділянки на її поверхні можуть адсорбувати і сторонні компоненти (наприклад, кисень); їх наявність погіршує «структурність» сажі.

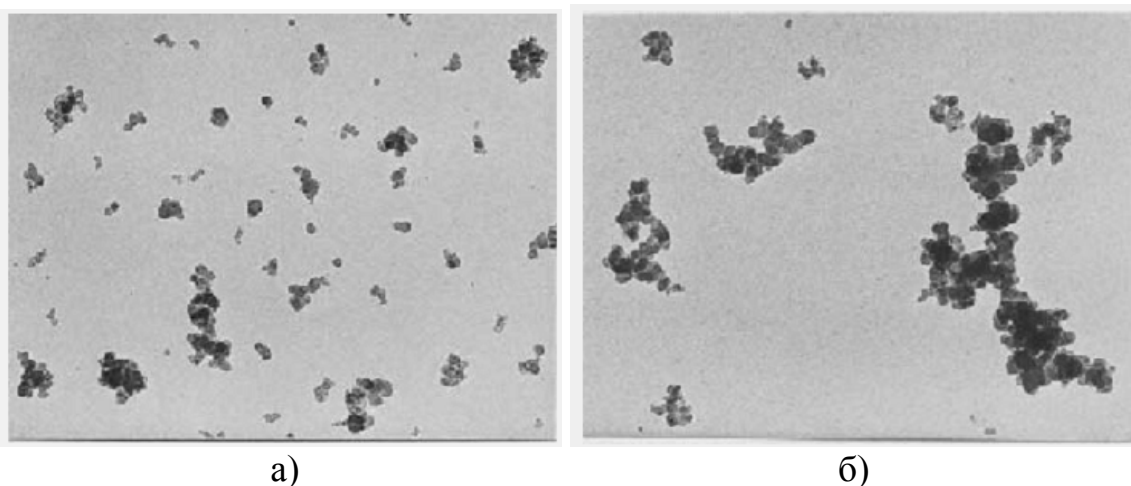


Рисунок 3.2 – Структура сажі а) низькоструктурна; б) високоструктурна

Технічний вуглець, що випускається промисловістю, має середній діаметр частинок від 10 до 300 нм. Густина складає величину  $\sim 2\text{г/см}^3$ .

**Фулерени та фулерит.** Відомі дві кристалічні алотропні модифікації вуглецю: графіт і алмаз. У 1960-х роках було оголошено про існування третьої алотропної модифікації вуглецю – карбіну, структура якого є упаковкою одновимірних лінійних ланцюжків. Висловлена думка, що карбін є деяким полімером з атомів вуглецю, який, строго кажучи, не можна розглядати як кристалічну речовину. Проте інтерес до вуглецевих структур ніколи не згасав, і в 1973 році Д. А. Бочвар і Е. Н. Гальперін теоретично, а в 1985 році Г. Крото зі співробітниками експериментально, показали можливість існування стабільної молекули, що складається з 60 атомів вуглецю. Потім були виявлені молекули, що складаються з більшого або меншого числа атомів вуглецю, але найбільш стабільні з них –  $C_{60}$  (рис. 3.3) і  $C_{70}$ . Найбільша молекула складається із 560 атомів вуглецю. Молекули  $C_{60}$  і  $C_{70}$  та інші, що мають форму замкнутої поверхні, пізніше почали називати фулеренами, на честь американського архітектора і винахідника Річарда Фуллера, що отримав в 1954 році патент на будівельні конструкції у вигляді фрагментів багатогранних поверхонь, які можна використовувати для виготовлення дахів великих будівель (цирки, виставкові павільйони і так далі).

Атом вуглецю має електронну оболонку  $s^2p^2$ . Така оболонка забезпечує досить стійкі зв'язки, коли сусідні атоми утворюють п'яти- і шестикутники, з яких формуються кластери вуглецю. Каркас молекули  $C_{60}$  складається з 12 правильних п'ятикутників і 20 нерівносторонніх

шестикутників. Ці шестикутники мають довгі 1,44 Å і короткі 1,39 Å сторони. Координаційне число атома вуглецю у фулерена дорівнює трьом. Кожен атом вуглецю, розташовуючись на сферичній поверхні молекули  $C_{60}$ , має два одинарних і один подвійний зв'язок.

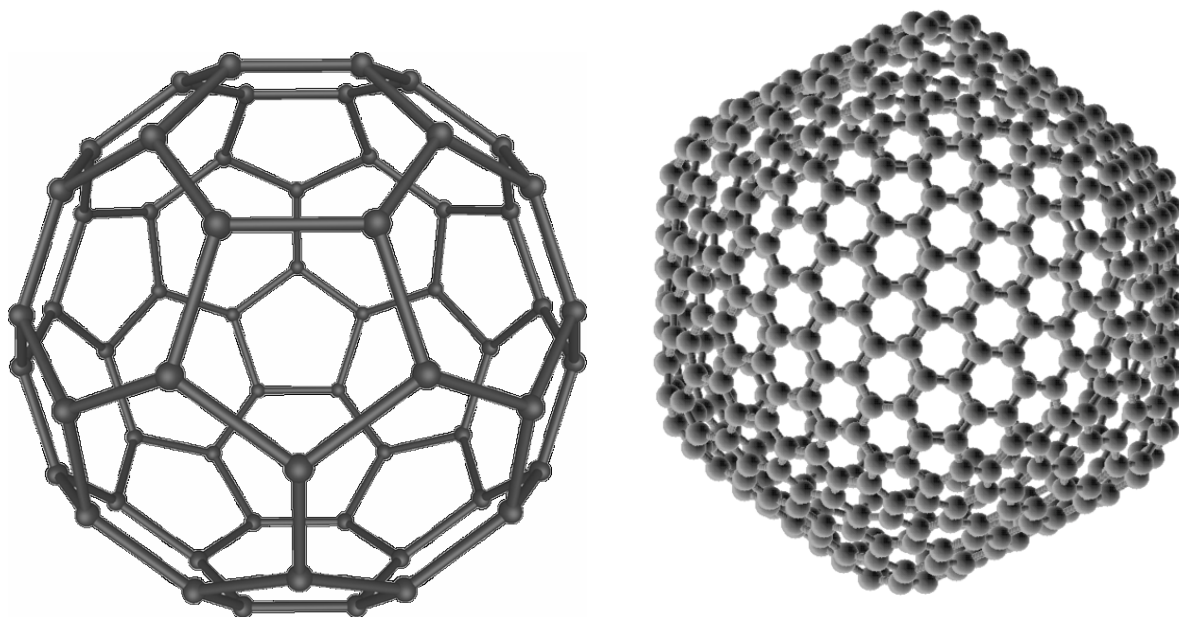


Рисунок 3.3 – Структура молекул  $C_{60}$  і  $C_{560}$  гратки фулерена

У 1990 році було вперше виявлено, що молекули  $C_{60}$  можуть утворювати тверді кристали (нову кристалічну алотропну модифікацію вуглецю), що отримала назву фулерит. З того часу серед фізиків і хіміків спалахнув бум дослідницьких робіт, направлений на з'ясування структури замкнутих молекул і кластерів вуглецю, їх фізичних властивостей, методів отримання тощо. Виявилось, що густина фулерита 1,7 г/см<sup>3</sup>, тобто це найрихліша модифікація вуглецю. За допомогою інтеркаляції, тобто внесення атомів в порожнини гратки твердого  $C_{60}$  можна добитися у фулерита металевих властивостей.

Фулерени, що їх отримують, в основному, випаровуванням графіту в електричній дузі, опинилися на перехресті різних наукових дисциплін і галузей людської діяльності. Вони мають відношення до фізики, хімії, математики, біології, медицини і архітектури. Неослабний інтерес підтримується перспективами застосування фулеренів, фулеритів і фулеридів в техніці, електроніці, енергетиці та машинобудуванні.

**Титанат барію.** Найпоширенішим сегнетоелектричним наповнювачем, тобто наповнювачем, що має спонтанну поляризацію, є титанат барію ( $BaTiO_3$ ), який отримують сплавом титанового ангідриду і карбонату барію. Він випускається у вигляді порошку сірого або темно-жовтого кольору або у вигляді кристалів, що мають форму куба або восьмигранника.

**Ферити.** Основним продуктом для отримання феритів є оксид заліза  $Fe_2O_3$ . Іншими компонентами, що входять до складу феритів, є оксиди або карбонати цинку, марганцю, стронцію, свинцю та інших металів, що визначають жорсткість феритів. Густина феритів складає 5–6 г/см<sup>3</sup>.

**Нанорозмірні наповнювачі.** Останніми роками все більш важливу роль починають відігравати наповнювачі з розміром частинок від декількох нанометрів до десятків нанометрів, що застосовуються для приготування нанокомпозитів. Найчастіше використовуються такі типи нанорозмірних наповнювачів:

- Органоглини на основі монтморилоніта Montmorillonite organoclaays (ММТ);
- Вуглецеві нановолокна Carbon nanofibers (CNFs);
- Вуглецеві нанотрубки Carbon nanotubes [багатостінні (MWNTs), тонкі (SDNTs) і одностінні (SWNTs)];
- Нанооксид кремнію (N-silica);
- Нанооксид алюмінію Nanoaluminum oxide ( $Al_2O_3$ );
- Нанооксид титану ( $TiO_2$ );
- Нанометалеві частинки.

### 3.2.2 Неперервні волокна і тканини

Для отримання КМ із заданими механічними та електрофізичними властивостями використовуються вуглецеві, металеві та композитні волокна.

**Вуглецеві волокна.** Унікальні властивості вуглецевих волокон зумовлюють сприятливу перспективу їх промислового використання. Властивості вуглецевих волокон визначаються видом початкової сировини, умовами отримання, додатковими спеціальними обробками та іншими чинниками.

Основні початкові матеріали для отримання вуглецевих волокон – органічні волокна (поліакрилонітрильні і гідратцелюлозні). Вуглецеві волокна отримують з них спеціальною термічною обробкою, при якій відбувається окислення та карбонізація. Залежно від температури обробки можуть змінюватися міцність і механічні та електричні властивості отримуваних волокон. Перехід від органічного волокна до вуглецевого в ході високотемпературної термічної обробки супроводжується утворенням фактично нового полімеру з розвиненою просторовою структурою сітки, де всі полімерні молекули хімічно зв'язані між собою.

До особливостей вуглецевих волокон відносять їх низьку густина. Вона складає близько 2000 кг/м<sup>3</sup>.

**Металеві волокна.** Промисловість випускає широкий асортимент металевих волокнистих наповнювачів, здатних задовольнити будь-які вимоги, що виникають при виготовленні металополімерних композицій.

Перевагами металевих волокон є висока електропровідність, однорідність по довжині та діаметру волокна, строго контрольовані форма поперечного перерізу (яка може бути задана дуже складною) і розміри. Недоліками металевих волокон є високі вартість і густина. Вартість коливається в середньому від 2 до 100 доларів за кг.

Властивості металевих волокон визначаються як початковим матеріалом, так і технологією виготовлення. Форма волокон, однорідність їх перерізу, шорсткість поверхні та її структура визначаються технологією виробництва волокон, тоді як їх хімічні, фізичні і механічні властивості практично не відрізняються від властивостей початкового матеріалу.

Для виробництва волокон окрім процесів волочіння, які використовуються у виробництві дроту протягом багатьох десятиліть, в даний час використовуються нові перспективні методи: нанесення металів гальванічним способом або напленням металів із парової фази на підкладку, розкладання неорганічних з'єднань, формування із суспензії. За допомогою звичайних методів текстильної переробки з металевих волокон отримують джгути, пряжу, нитки, неткані матеріали, плетені та ткані вироби.

**Композитні волокна.** Останніми роками все більшого поширення набуває метод модифікації волокон шляхом введення в їх склад значних кількостей мінеральних наповнювачів (до 60% об.). Як такі наповнювачі використовують карбонат кальцію, силікати (азбест, каолін, тальк), окисли і високодисперсні порошки металів, сажу, графіт й ін. Відомо, що в багатьох країнах методом наповнення полімерів виготовляються в невеликих об'ємах волокна спеціального призначення: термостійкі, хімічно стійкі, негорючі, електропровідні, магнітні та ін. Очевидно, найближчими роками цей метод стане одним з основних методів модифікації хімічних волокон. Методом наповнення можна модифікувати практично всі відомі волокноутворювальні полімери, при цьому, як правило, з використанням існуючого технологічного устаткування. Волокна, отримані таким методом, самі є композиційним матеріалом.

Для отримання волокон з високим вмістом наповнювача шляхом ретельного перемішування наповнювача з полімером, або шляхом введення наповнювача в мономер до полімеризації готують високонаповнену композицію. З наповнених полімерів формують волокно звичайними для вказаних полімерів методами. Для виготовлення композитних волокон використовують, головним чином, мокре формування, сухе формування або отримання ниток з розплавів полімерів.

Отримання високонаповнених волокон методом мокрого формування охоплює дві основні технологічні операції: приготування прядильних розчинів і формування ниток з наповнених розчинів.

Методом сухого формування отримують, в основному, електропровідні нитки. Сутність способу полягає в тому, що на полімерну

основу (субстрат) будь-яким класичним способом (зануренням в розчин, просоченням, пульверизацією і так далі) наносять покриття з електропровідних лаків холодного або гарячого затвердіння, паст, а також розчинів високонаповнених полімерів. Для нанесення електропровідних покриттів застосовують спеціальні фільтри з регулюванням товщини шару, що наноситься. Як плівкотвірний компонент використовують різні термопластичні і термореактивні смоли (епоксидні, фенолформальдегідні, кремнійорганічні, поліуретанові та ін.), що містять сажу, графіт, порошки металів.

При отриманні ниток з розплавів полімерів наповнювач вводиться в готовий полімер безпосередньо перед його формуванням у волокно або в мономер при його полімеризації. Відомий ряд робіт, де описуються способи отримання бікомпонентних ниток типу оболонка-ядро. У такий спосіб отримані металонаповнені нитки на основі ПАН, ПА, ПЕ та їх співполімерів. Як наповнювачі застосовують високодисперсні порошки титану, алюмінію, міді, срібла, золота, цинку та ін.

**Полімерні матриці для композиційних матеріалів.** При створенні КМ конструкційного призначення, основним завданням полімерної матриці є забезпечення спільності роботи волокон, рівномірності розподілу зусиль між волокнами, захист їх поверхні від пошкодження. Тому до пов'язників конструкційних пластиків висуваються такі вимоги: хороша адгезія до поверхні наповнювача, висока міцність і ряд інших властивостей, що дозволяють проводити технологічні процеси отримання КМ, необхідний рівень в'язкості для просочення армувальних елементів або змішування з дисперсними наповнювачами, теплостійкість в умовах переробки у виробу та ін.

При отриманні КМ з іншими властивостями як матриця використовуються як термо-, так і реактопласти, причому, питання механічної міцності часто не є визначальним. У ряді випадків прийнятними, з погляду міцності, можуть бути і пінопласти. Велика різниця в коефіцієнтах теплового розширення матриці та наповнювача не є непринятною, як у разі конструкційних композитів. Більш того, вона дозволяє отримувати необхідні температурні залежності електричних властивостей. При підборі полімерної матриці на перше місце виходять параметри, що визначають розподіл в ній частинок наповнювача, вказані вище міркування технологічного характеру (адгезія, необхідний рівень в'язкості, теплостійкість) а також наявність фазових переходів, що впливають, наприклад, на температурні залежності електричних властивостей.

**Методи отримання композиційних матеріалів.** Питання про метод отримання КМ із заданим комплексом властивостей повинно вирішуватися завжди одночасним вибором потрібних компонентів і відповідної технології – тобто і технологія, і компоненти КМ

взаємопов'язані. У разі використання волоконних наповнювачів, як правило, процес отримання виробу суміщений з процесом виготовлення КМ. Тканина або мати з вуглецевого волокна, викладені в спеціальній формі, просочуються рідким сполучником. Далі при низькому тиску, що створюється різними способами, або без тиску при певному температурному режимі відбувається процес затвердіння. Метод формування – один з основних при отриманні вуглепластиків, він має різноманітні технологічні оформлення.

Інший спосіб отримання деяких видів виробів з армованих пластиків (наприклад, труб) — неперервне намотування виробів. Для них використовуються нитки, рівниці і пасма. Змотуючись з бобін, вони проходять через ванну, де просочуються сполучником і намотуються на металевий сердечник, що обертається. Таким чином, можна сказати, що технологічні способи виготовлення армованих КМ залежать від форми виробу, типу наповнювача та сполучника. Окрім вказаних вище методів застосовують також контактено-вакуумне, відцентрове, ручне формування та ін. Подальша стадія — затвердіння, умови якого визначаються типом вибраного сполучника (холодне і радіаційно-хімічне затвердіння, високочастотне нагрівання та ін.).

Наповнення КМ на основі термопластичних полімерів отримують змішуванням порошків полімерів або грануляту з наповнювачем з використанням звичайних методів переробки пластмас (пресування, лиття під тиском, екструзія, вальцювання та ін.).

Армування неперервними волокнами або тканинами лінійних термопластичних полімерів поки не отримує широкого застосування, оскільки методи, придатні для рідких сполучників, не можуть бути використані для термопластів, які переходять в стан в'язкої рідини при порівняно високих температурах. З цієї точки зору цікавий безпросочувальний метод отримання термопластів, армованих тканиною на основі вуглецевих волокон. Він заснований на спільному прядінні вуглецевого і синтетичного волокон. Отримувана тканина містить термопластичний сполучник у вигляді ниток, переплетених з вуглецевими. Отримана тканина може бути укладена у форми будь-якої конфігурації. При нагріванні, при контактеному або дещо підвищеному тиску, до температури, вищої за температуру плавлення органічного волокна, сполучник втрачає свою структуру і переходить в рідкий стан. При охолодженні відбувається затвердіння або кристалізація сполучника і в результаті утворюється монолітний КМ. Перевага цього методу отримання КМ з термопластів в тому, що армувальному наповнювачеві можна надати будь-яку орієнтацію, що визначає можливість отримання не тільки ізотропних, але й анізотропних пластиків на основі термопластів. Інша перевага – це можливість отримання матеріалу з дуже високим вмістом



наповнювача, – значно більшим, ніж звичайними методами може бути введено в термопласти.

Одним із перспективних нових методів отримання є метод наповнення полімеризацією, при якому полімер синтезується з мономера у присутності частинок наповнювача, на поверхню якого заздалегідь був нанесений каталізатор. В цьому випадку процес полімеризації починається безпосередньо на поверхні частинок наповнювача. КМ, отриманий таким чином, характеризується тісним контактом між матрицею та наповнювачем і більш рівномірним розподілом наповнювача в матриці, ніж при змішуванні в розплаві або розчині полімеру.

Іншим перспективним методом є наповнення полімерів металами, при якому частинки наповнювача формуються у присутності полімеру. Цей спосіб полягає у відновленні металів з їх солей методом протитечійної дифузії солі та відновника безпосередньо в полімерній матриці. Як матриця береться або полімер (ПВС і тому подібне), що поглинає воду, або пористий полімер, пориста структура якого сформована, наприклад, за механізмом крейзингу. Останній є холодною витяжкою полімеру у присутності фізично-активних рідких середовищ (наприклад, *n*-бутанола), при якій в полімері утворюються особливі зони пластично деформованого полімеру - крейзи, тобто мікропори, розділені фібрилами орієнтованих макромолекул. Структура і кількість мікропор залежать від режиму деформації, температури тощо. Новий метод дозволяє регулювати кількість наповнювача в матриці, характер розподілу частинок наповнювача та їхні розміри.

При цьому кінцеві властивості КМ дуже сильно залежать як від типу використаного наповнювача, так і способу отримання КМ.

Характер розподілу наповнювача в полімерній матриці значною мірою визначається взаємодією на границі між індивідуальною частинкою наповнювача та полімерним середовищем. Термодинамічні моделі, що розглядаються в літературі, засновані на розрахунку найбільш енергетично вигідних станів системи полімер-наповнювач. При цьому величина порогу протікання, як правило, не збігається за величиною з передбаченою теорією протікання і моделлю ефективного середовища. У моделях визначають повну міжфазну вільну енергію  $g^*$  суміші полімеру та наповнювача. Показано, що іншими параметрами, що впливають на процес утворення ланцюгових структур, є в'язкість розплаву полімеру і діаметр частинок наповнювача. Як показують експериментальні дані, зменшення розміру частинок наповнювача збільшує ймовірність утворення ланцюгових структур, а зростання в'язкості підвищує час, протягом якого ці структури утворюються.

При отриманні композиту утворюється суспензія частинок наповнювача в розплаві полімеру або в мономері, що при виготовленні зразка піддається зсувним деформаціям, в процесі яких частинки

перерозподіляються; тому утворення кластерів і провідних ланцюжків є динамічним процесом. Це, наприклад, відбивається на тому, що для одного і того ж наповнювача поріг протікання залежить від поверхневого натягу полімеру  $\gamma_p$ , а саме, зростає зі збільшенням  $\gamma_p$ , оскільки зменшення  $\gamma_p$  сприяє утворенню кластерів. З іншого боку, зміна в'язкості розплаву полімеру  $\eta$  по-різному діє на коагуляцію малих і великих частинок, в першому випадку сприяючи їй і утруднюючи – у другому. Це підтверджується також і експериментальними даними: зі збільшенням  $\eta$  величина порогу протікання збільшується у разі сажонаповнених термопластів і знижується для сітчастих полімерів, наповнених короткими вуглецевими волокнами. Треба відзначити, що наведені висновки зроблені на основі теорії стабільності колоїдних розчинів Дерягіна-Ландау, розвиненої Фервейем і Овербеком і справедливої для частинок сферичної форми. Для повнішого розуміння процесів, що відбуваються при утворенні нескінченного кластера в реальних системах, необхідно враховувати несферичну форму частинок і багаточастинкові взаємодії.

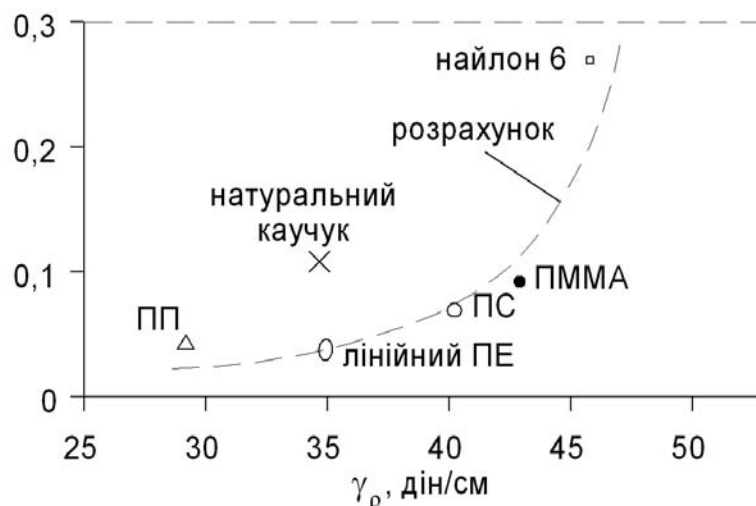


Рисунок 3.4 – Залежність критичної концентрації сажі від величини поверхневого натягу полімеру  $\gamma_p$ . Пунктир – розрахункова крива

**Молекулярні композити.** У разі напівпровідних полімерів часто використовуються різні добавки у вигляді молекул, які також можна розглядати як наповнювач. Отримані таким чином матеріали називаються молекулярними композитами. Молекулярні добавки виконують різні функції, наприклад, центрів транспортування зарядів, центрів перенесення зарядів для генерації основних носіїв і центрів рекомбінації електронів і дірок з подальшою фотоемісією.

### 3.2.3 Нанокompозити

Нанокompозити (наповнювач – частинки розміром менше 100 нм) є унікальними матеріалами. Основні відмінності їх від макро- і мікрокompозитів полягають у величезній питомій поверхні розділу

наповнювач-матриця, у великій об'ємній частці міжфазної границі та у малих середніх відстанях між частинками наповнювача. У таблиці наведено загальне число атомів, число поверхневих атомів, а також їх відношення в кристалічних частинках кубічної форми різного розміру (для простої кубічної ґратки і постійної ґратки 0,5 нм).

Таблиця 3.1 – Загальне число атомів в частинці та число поверхневих атомів

Довжина ребра куба, нм	N, число атомів в частинці	N <sub>s</sub> , число поверхневих атомів	N <sub>s</sub> /N
5	10 <sup>3</sup>	490	0,49
50	10 <sup>6</sup>	5,9×10 <sup>4</sup>	0,059
500	10 <sup>9</sup>	6×10 <sup>6</sup>	6×10 <sup>-3</sup>
5000	10 <sup>12</sup>	6×10 <sup>8</sup>	6×10 <sup>-4</sup>

Як видно, зі зменшенням розміру частинок різко зростає частка поверхневих атомів. Аналогічно змінюється питома поверхня частинок при їх подрібненні.

Таблиця 3.2 – Число частинок в одиниці об'єму

Довжина ребра куба, мкм	Число частинок в об'ємі 1 см <sup>3</sup>	Питома поверхня, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>
10 <sup>4</sup>	1	6
10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	6×10
1	10 <sup>12</sup>	6×10 <sup>4</sup>
10 <sup>-3</sup>	10 <sup>21</sup>	6×10 <sup>7</sup>

Те ж саме ілюструють рисунки, наведені нижче

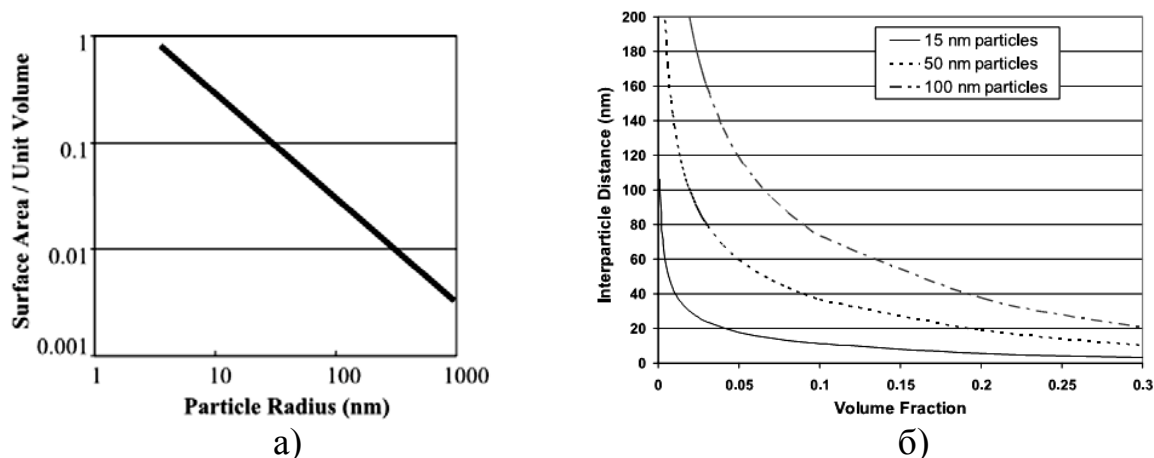


Рисунок 3.5 – Залежність а) площі поверхневих атомів від розміру частинок та б) відстані між частками від об'ємної часток поверхневих атомів

Типовими і найбільш використовуваними наповнювачами є одностінні (рис. 3.6 а, б, с) і багатостінні (рис. 3.6, д) вуглецеві нанотрубки і шаруваті алюмосилікати (рис. 3.7).

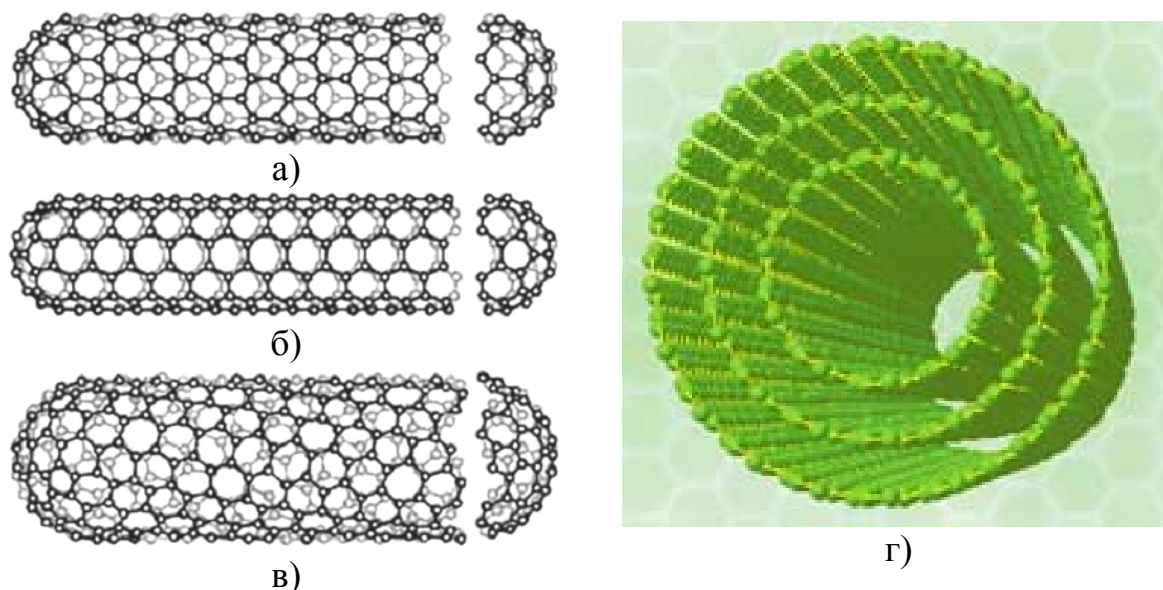


Рисунок 3.6 – Одностінні (а, б, с) і багатостінні (г) вуглецеві нанотрубки

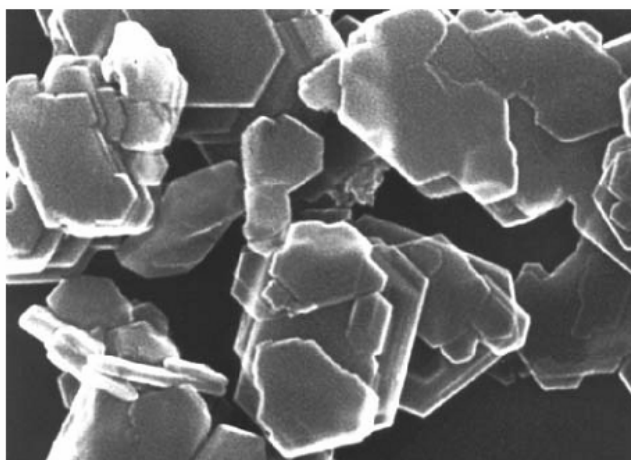


Рисунок 3.7 – Шаруваті алюмосилікати

Довжина нанотрубок може сягати сотень мкм при діаметрі 5–50 нм, хоча форма реальних нанотрубок часто далека від ідеальної структури (рис. 3.8)

Шаруваті алюмосилікати широко використовуються в так званих бар'єрних нанокompозитах, що відрізняються низьким коефіцієнтом проникності для газів і низькомолекулярних рідин. Частинки наповнювача мають пластинчасту форму, і молекулам газу необхідно подолати довгий звивистий шлях, щоб проникнути крізь плівку бар'єрного наноматеріалу (рис. 3.9)

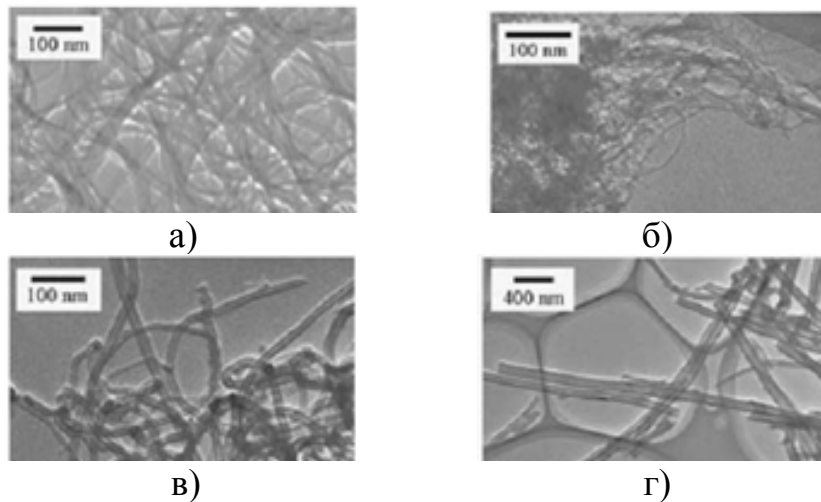


Рисунок 3.8 – Нанотрубки і вуглецеві волокна  
 а – одностінні, б – двостінні, в – багатостінні нанотрубки, г – вуглецеві нановолокна

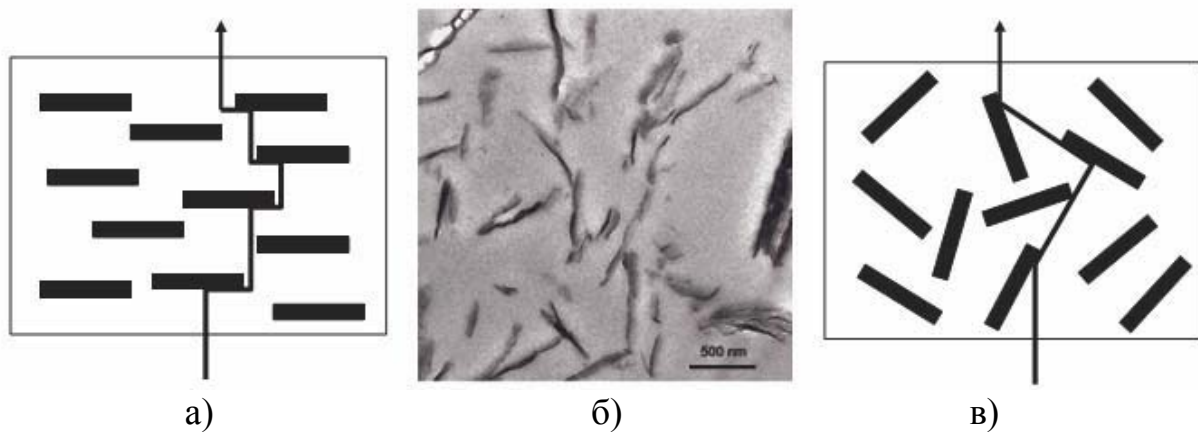


Рисунок 3.9 – Бар'єрні нанокомпозити

$$\text{Коефіцієнт проникності } P_c \text{ рівний } \frac{P_c}{P_m} = \frac{\phi_m}{1 + \frac{\alpha\phi_f}{2}},$$

де  $P_m$  – коефіцієнт проникності матриці;

$\phi_f$  – об'ємна частка наповнювача;

$\alpha$  – коефіцієнт форми частинок наповнювача.

При цьому для досягнення необхідного ефекту необхідні невеликі концентрації наповнювача.

**Методи отримання полімерних нанокомпозитів.** Висока поверхнева енергія і малий розмір наночастинок вимагають модифікації традиційних способів змішування та розробки нових, спеціально пристосованих для подолання вказаних обмежень.

- Змішування в розчині забезпечує ефективне дезагрегування нанотрубок. Проте цей метод непридатний для нерозчинних полімерів.

- Змішування в розплаві неефективне в плані руйнування агрегатів наночасток, але найбільш придатне для великомасштабного виробництва.
- Полімеризація *in situ* забезпечує сильну взаємодію наповнювача і матриці, що необхідно у ряді випадків.
- Використання термореактивних матриць аналогічно змішуванню в розчині.
- Електроформування дозволяє отримувати нитки і волокна.

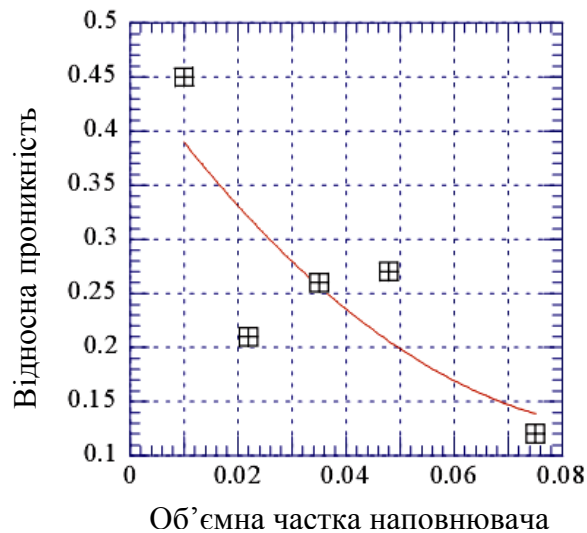


Рисунок 3.10 – Залжність відносної проникності від об'ємної частки наповнювача

У ряді випадків модифікація та інтенсифікація традиційних способів змішування дозволяють досягти бажаного результату. Так, наприклад, використання надкритичних рідин ( $\text{CO}_2$ ) в екструдері дозволяє понизити в'язкість розплаву й ефективно диспергувати нанонаповнювач (рис. 3.11).

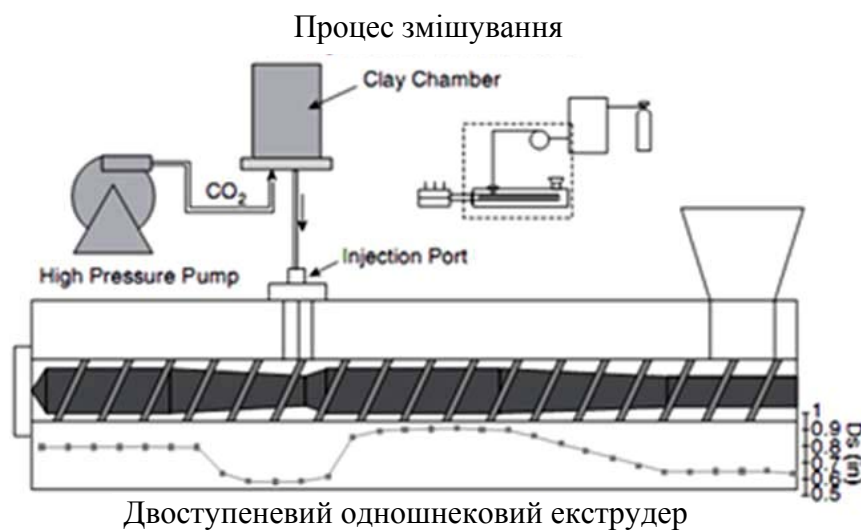


Рисунок 3.11 – Схема екструдера для диспергування нанонаповнювача

Аналогічного результату можна досягти, використовуючи ультразвукову інтенсифікацію процесу екструзії (рис. 3.12).

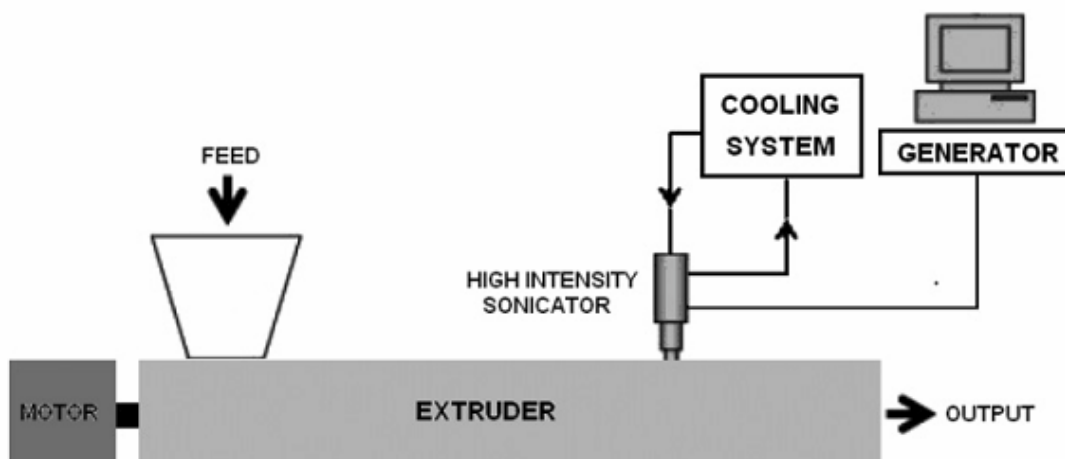


Рисунок 3.12 – Схема екструдера з використанням ультразвуку

Для повної ексfolіації (розділення на елементарні шари) шаруватих силікатів в розплаві використовують додавання води і ПАР (рис. 3.13).

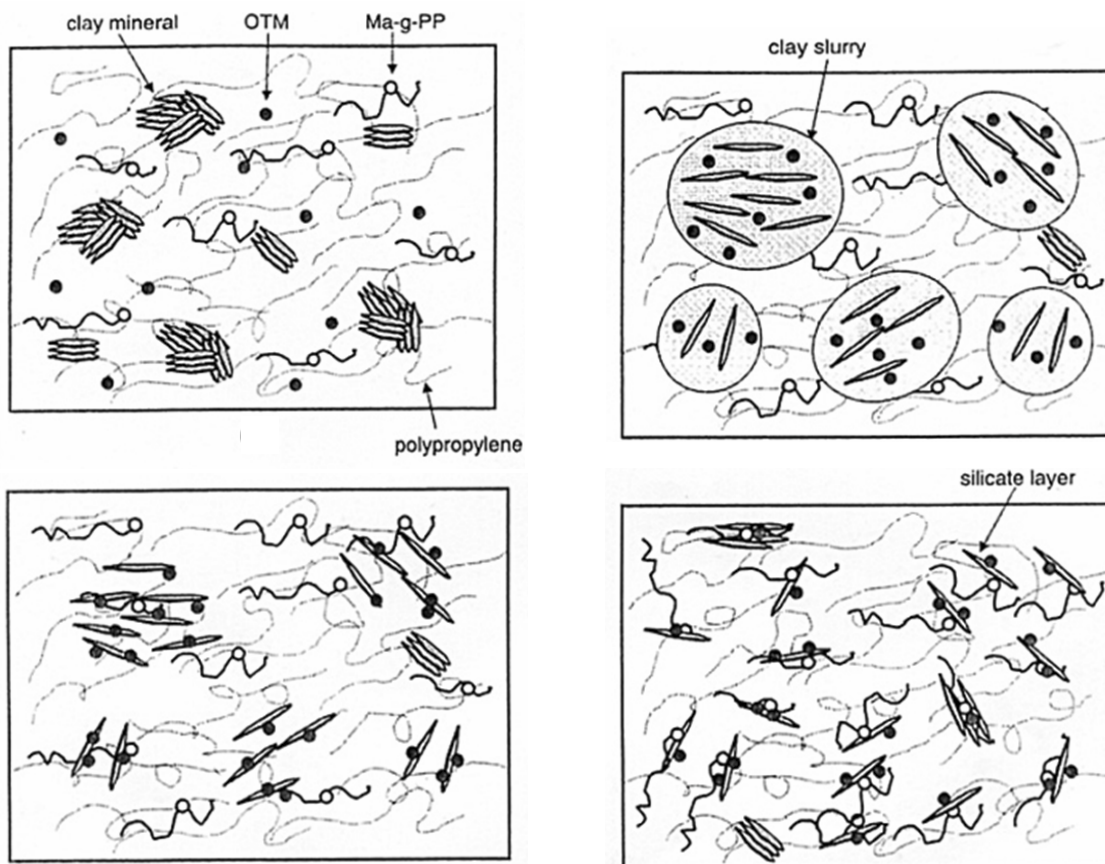


Рисунок 3.13 – Види шаруватих силікатів

Серед нових способів формування нанокompозитів слід зазначити метод пошарового формування, схема якого наведена нижче (рис. 3.14)

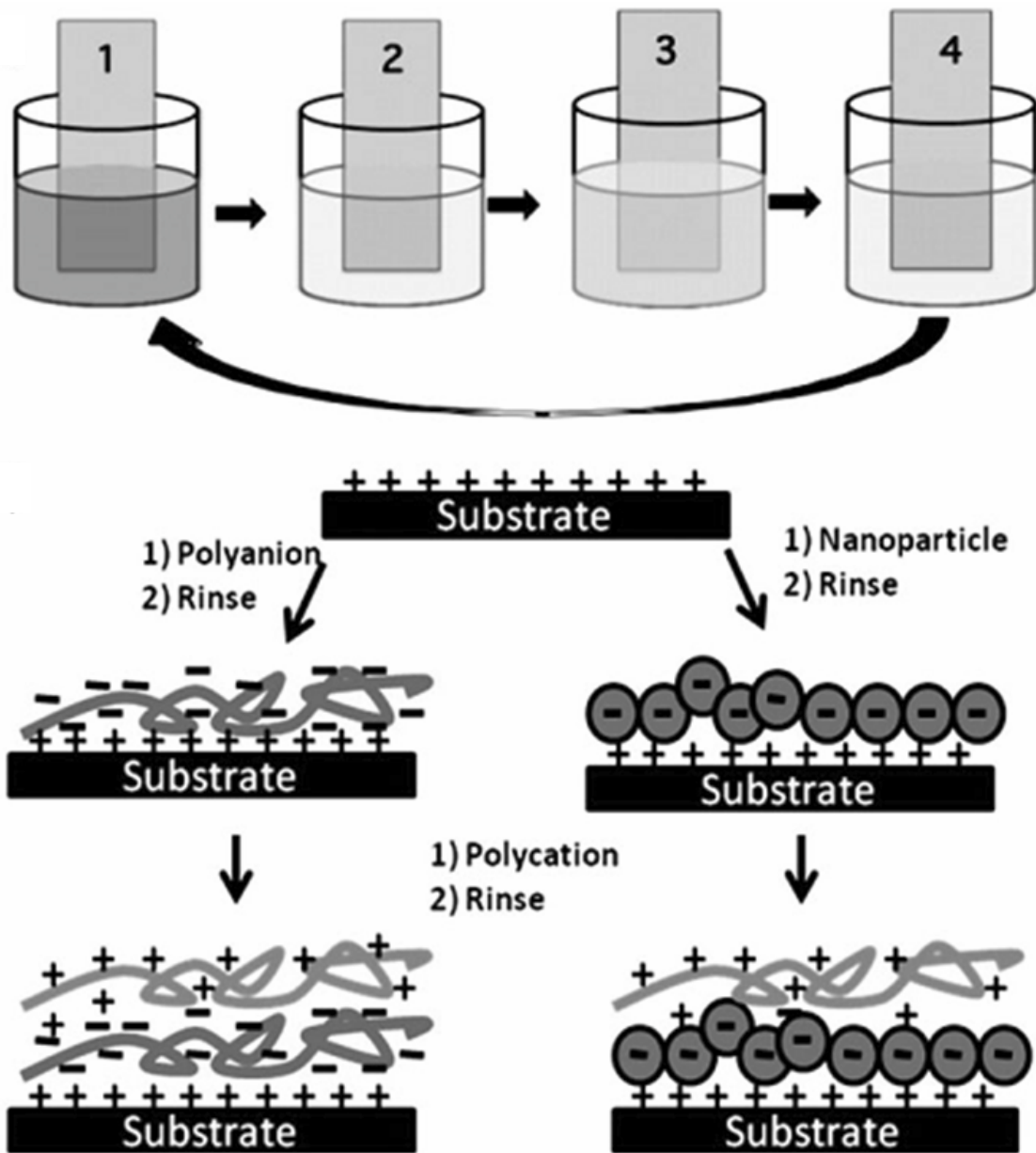


Рисунок 3.14 – Метод пошарового формування нанокompозитів

Метод набухання використовується для введення нанотрубок в тонкий поверхневий шар полімеру для додання антистатичних властивостей і підвищення тріщиностійкості.

У такий спосіб оброблені волокна Kevlar в суспензії багатостінних нанотрубок в N-метилпірролідоні, а також плівки ПЕ набуханням в суспензії багатостінних нанотрубок в тетрагідрофурані. У обох випадках процес інтенсифікували дією ультразвуку.



### Контрольні запитання

1. Як залежать механічні характеристики МКМ від механічних характеристик армувальних волокон і механічних характеристик матричного матеріалу?
2. Які явища можуть призвести до розчинення і рекристалізації металевих волокон в МКМ?
3. Які метали і сплави використовують як матричні матеріали при виготовленні МКМ?
4. Які матричні матеріали використовують для виготовлення жароміцних МКМ?
5. Які цінні фізико-механічні властивості (як матричний матеріал) має титан та його сплави?
6. Чим зумовлена висока жароміцність сплавів на кобальтовій основі?
7. Назвіть найпоширеніші способи орієнтування волокон і об'єднання їх з матрицею.
8. Які метали найчастіше застосовують для просочення каркасів із ниткоподібних кристалів?
9. Які способи використовують для очищення поверхні волокон від різних забруднень?
10. Назвіть найбільш поширені способи об'єднання волокон і матриці при розробці технологій отримання МКМ.
11. Які способи отримання МКМ методами порошкової металургії найбільше поширені?
12. Які різновиди шлікерного лиття використовують для виготовлення МКМ?
13. Які матеріали використовують як наповнювачі для полімерних КМ?
14. Які молекули вуглецю, що мають форму замкнутої поверхні, називають фулеренами?
15. Назвіть відомі Вам нанорозмірні наповнювачі.
16. Які основні відмінності нанокompозитів від макро- і мікрокомпозитів?
17. Основні методи отримання полімерних нанокompозитів.

## 5 НОВІ МАТЕРІАЛИ

### 5.1 Графен

Вуглець — воістину унікальний хімічний елемент. Він здатний утворювати найрізноманітніші хімічні структури у вигляді одновимірних ланцюжків, циклічних утворень і просторових з'єднань. Завдяки цьому різноманіттю забезпечується, серед іншого, функціонування генетичних кодів всього живого на Землі.

Довгий час були відомі три основні алотропні модифікації вуглецю — графіт, алмаз і сажа (аморфний вуглець). Проте з середини минулого століття вуглецеве сімейство стало швидко поповнюватися. Спочатку були знайдені одновимірний варіант вуглецю карбін і гексагональний різновид алмазу лонсдейліт. У 1985 році були виявлені молекули фулеренів C<sub>60</sub> і їх похідні C<sub>n</sub> (низькі фулерени — C<sub>24</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub>; середні фулерени — C<sub>50</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>; гіперфулерени — C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>96</sub>, C<sub>102</sub>, C<sub>106</sub>, C<sub>110</sub> і фулерени-гіганти — C<sub>240</sub>, C<sub>540</sub>, C<sub>960</sub>), що згодом (у 1996 році) принесли своїм першовідкривачам Нобелівську премію з хімії. Менш ніж через 10 років світ дізнався про існування циліндрової модифікації вуглецю — одновимірних одношарових і багат шарових вуглецевих нанотрубок. І нарешті, в 2004 році групою учених з Англії і Росії була отримана двовимірна форма вуглецю — графен.

Графіт — сильно анізотропна речовина; він складається зі слабо взаємодійних плоских шарів атомів вуглецю (рис. 5.1). Те, що зв'язок між атомними площинами слабкий, можна спостерігати в процесі малювання олівцем на папері, коли шари графіту легко зміщуються і від'єднуються, залишаючи на папері слід [4, 5].

Припустимо, що нам якимось чином удалося «відщепити» від кристала графіту одну атомарну площину. Отриманий одиничний шар атомів вуглецю і є графен (через плоску форму графен називають ще двовимірною алотропною формою вуглецю). Отже, можна вважати, що графіт — це штабель графенових площин.

Атоми графену зібрані в гексагональну кристалічну ґратку (за типом бджолиних сотів); відстань між сусідніми атомами 0,142 нм. Ця «упаковка» настільки щільна, що вона не пропускає навіть маленькі атоми гелію.

Хоча термін «графен» як назва одиничного шару графіту з'явився відносно недавно, в 1987 році [6], теоретичне вивчення властивостей цієї речовини почалося ще в далекому 1947 році. Канадський фізик Філіп Уоллес розрахував закон руху електронів в одиничному шарі графіту і виявив, що в окремих його ділянках залежність енергії електронів від їх імпульсу (закон дисперсії) є лінійною (детальніше про це див. в пункті 5.1.1. «Властивості графену»). Проте до 2004 року отримати графен не вдавалося. Головна перешкода, що стояла на шляху експериментаторів,

полягала в неможливості стабілізувати форму графену. Через прагнення мінімізувати свою поверхневу енергію він згортається, трансформуючись у всілякі алотропні модифікації вуглецю — фулерени, нанотрубки і аморфний вуглець.

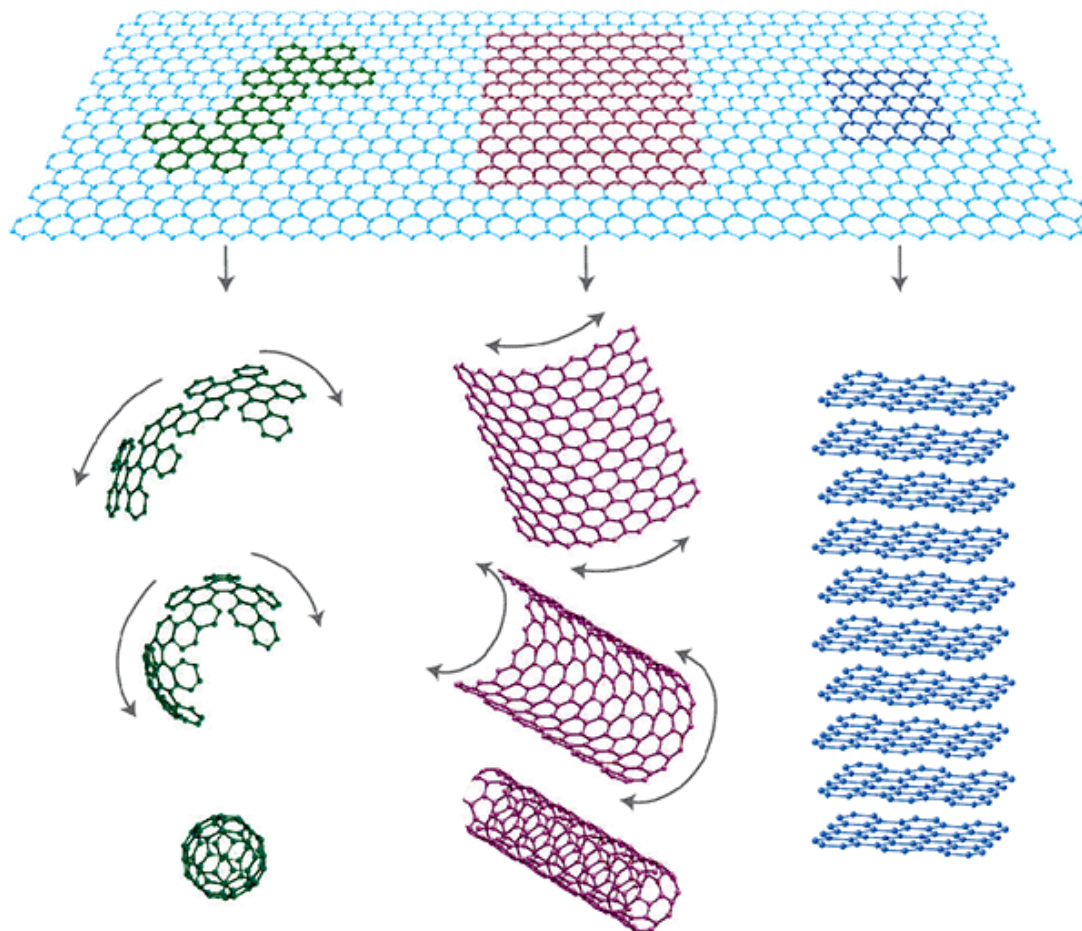


Рисунок 5.1 – Графен (верхній малюнок) – це 2D – (двовимірний) будівельний матеріал для інших вуглецевих алотропних модифікацій. Він може бути згорнутий в 0D-фулерен (зліва), скручений в 1D-вуглецеву нанотрубку (у центрі) або укладений в 3D-штабелі, утворюючи графіт (праворуч) [7]

Детектувати графен в тонкі неоднорідні за товщиною графітові пластини за допомогою атомно-силових і сканувальних електронних мікроскопів технічно важко. Тому для пошуку моношару графіту використовували звичайний оптичний мікроскоп. Товщина підкладки з оксиду кремнію (300 нм), на яку переносилася тонка пластинка з графіту, була підібрана настільки вдало, що завдяки інтерференції світла ділянки різної товщини мали різне забарвлення (рис. 5.2). Найменш контрастні, майже безбарвні області відповідали найтоншим ділянкам. Саме серед них і був виявлений графен.

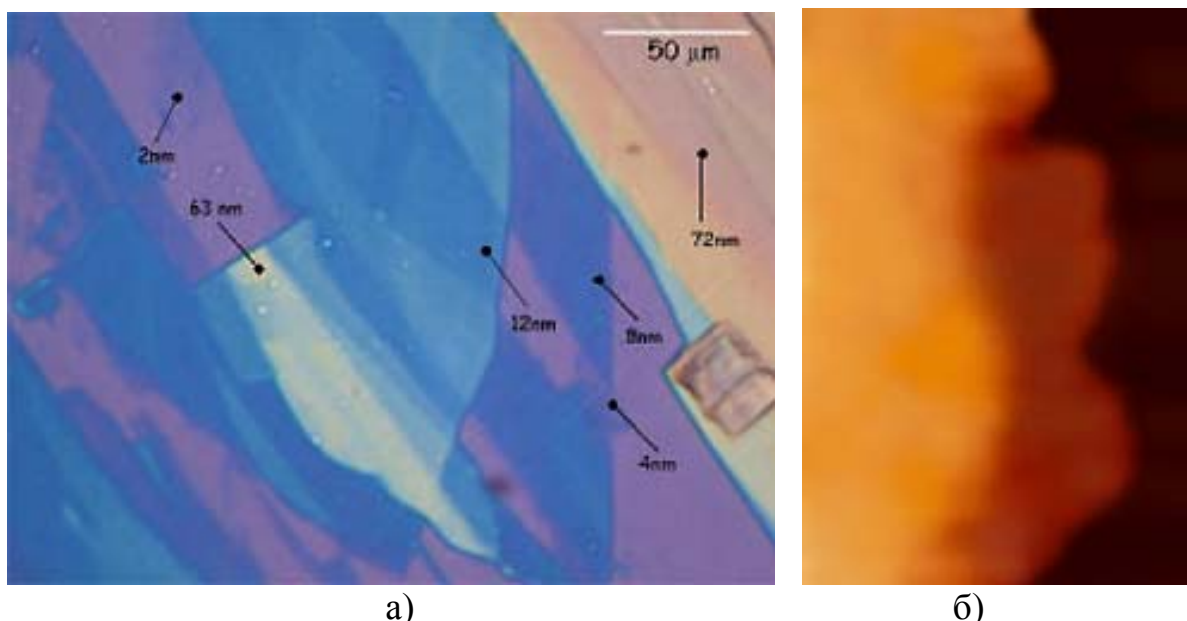


Рисунок 5.2 – Тонка пластинка графіту, а) – фотографія графітової пластини неоднорідної товщини; б) – зображення графену [8]

Товщина окремих ділянок наведена на рис. 5.2. На рис. 5.2, а зображення графену, отримане за допомогою атомно-силового мікроскопа. Чорна область (див. рис. 5.2, б) відповідає підкладці окисленого кремнію, темно-сіра ділянка товщиною 0,5 нм — це графен, світло-сіра ділянка містить декілька шарів графену і має товщину 2 нм [8].

### 5.1.1 Властивості графену

Електронні властивості нової форми вуглецю корінним чином відрізняються від властивостей тривимірних речовин. Зокрема, експерименти підтвердили передбачення теоретиків про лінійний закон дисперсії електронів. Але фізикам було відомо, що подібну залежність енергії від імпульсу мають і фотони (маса яких дорівнює нулю), що поширюються в просторі зі швидкістю світла. Виходило, що електрони в графені, як і фотони, не мають маси, але рухаються в 300 разів повільніше за фотони і мають ненульовий заряд. (Щоб уникнути непорозумінь підкреслимо, що нульова маса електронів спостерігається лише в межах графену. Якщо такий електрон удалося б «витягнути» з графену, то він набув би своїх звичайних властивостей.)

Лінійний закон дисперсії електронів, а також те, що вони є ферміонами (мають напівцілий спин), змушує використовувати для опису графену не рівняння Шредінгера, як у фізиці твердого тіла, а рівняння Дірака. Тому електрони в графені називають діраковськими ферміонами, а певні ділянки кристалічної структури графену, для яких закон дисперсії лінійний, — діраковськими точками.

Оскільки ці особливості поведінки електронів у двовимірному вуглеці властиві релятивістським частинкам (із швидкістю руху близькою

до швидкості світла), з'являється можливість експериментальним шляхом змоделювати в графені деякі ефекти з фізики високих енергій (наприклад, парадокс Клейна), які в звичайних умовах досліджуються в прискорювачах заряджених частинок.

У макроскопічному масштабі лінійний закон дисперсії приводить до того, що графен є напівметалом, тобто напівпровідником з нульовою шириною забороненої зони, а його провідність в нормальних умовах не поступається провідності міді. Більш того, його електрони надзвичайно чутливі до дії зовнішнього електричного поля, тому рухливість носіїв заряду в графені при кімнатній температурі теоретично може сягати рекордних значень — в 100 разів більших, ніж у кремнію, і в 20 разів більших, ніж в арсеніді галію. Ці два напівпровідники, разом з германієм, найчастіше використовуються при створенні різних високотехнологічних пристроїв (інтегральних схем, діодів, детекторів і т. п.), а оскільки швидкість і ефективність їх роботи визначається якраз рухливістю електронів, то чим більша ця величина, тим швидше і продуктивніше працюють пристрої.

Графен встановив рекорд і щодо теплопровідності. Вимірний коефіцієнт теплопровідності двовимірного вуглецю в 10 разів більший коефіцієнта теплопровідності міді, яка вважається відмінним провідником теплоти. Цікаво, що до відкриття графену звання кращого провідника теплоти належало іншій алотропній формі вуглецю – вуглецевій нанотрубці. Графен поліпшив цей показник майже в 1,5 раза.

Список галузей, де використання графену вже почалося:

- це матеріал для виготовлення електродів в іонисторах — конденсаторах з величезною ємністю, порядку 1 Ф і більше;
- на основі графену створюються мікрометрові газові сенсори, здатні «відчути» навіть одну молекулу газу;
- за допомогою графену вчені провели секвенування ДНК;
- у комбінації з лазером графен може виявитися ліками від раку.

### 5.1.2 Використання графену

**Графенові листи в літєвих батареях.** Не дивлячись на всі зусилля дослідників, щільність енергії в літєвих батареях все ще недостатня для їх практичного застосування в транспортних засобах, багато в чому через труднощі з підбором відповідного електроліту. Просунутися у вирішенні існуючих технологічних труднощів спробував колектив японських дослідників.

Основною новаторською ідеєю, реалізованою дослідниками, є не тільки вибір двофазного електроліту (водна та органічна фаза), розділений шаром твердого електроліту LISICON, що запобігає змішуванню двох фаз, але й відповідний вибір матеріалу електрода. У останньому випадку вибір зроблено на користь графенових нанолістів (GNS), які до цього

розглядалися дослідниками виключно як матриця для нанесення каталізатора (рис. 5.3).

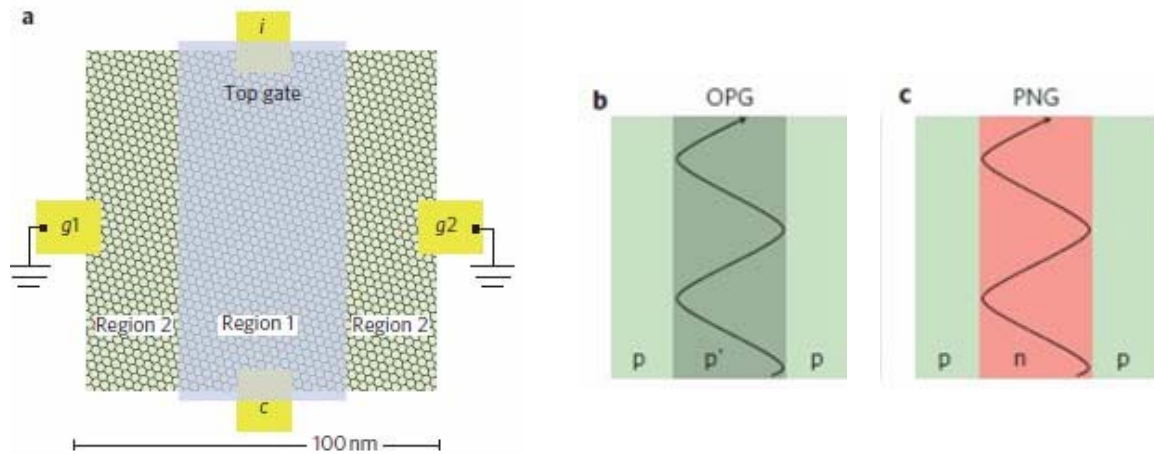


Рисунок 5.3 – а) загальний вигляд польового транзистора;  
 б) пропускання електронів у разі оптично керованого механізму;  
 с) пропускання електронів у разі p-n керованого механізму

Це пояснюється не тільки високою провідністю й розвиненою поверхнею графенових нанолістів, але також їх структурою, яка рясніє різного роду дефектами (вуглецеві вакансії, п'яти- і семичленні вуглецеві цикли), що каталізують відновлення кисню. Доказом високої каталітичної активності графенових нанолістів можуть служити криві розрядки (рис. 5.4), розташовані в безпосередній близькості кривих розрядки для вуглецевого електрода з платиновим каталізатором.

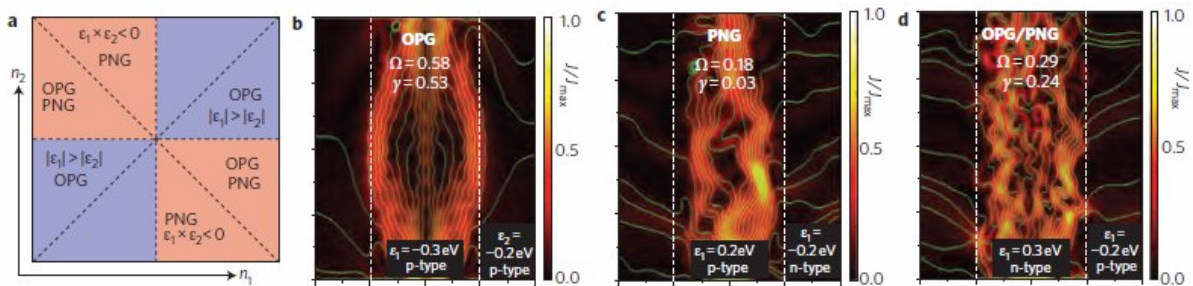


Рисунок 5.4 – а) на діаграмі показано переважання того чи іншого механізму, залежно від концентрації носіїв заряду під верхнім затвором ( $n_1$ ) і за його межами ( $n_2$ ); б)-d) на діаграмах показана густина струму для трьох механізмів управління

Після декількох циклів заряджання-розряджання напруга заряджання істотно збільшується, і після 50 циклів досягає 0.4 В, що автори пояснюють окисненням GNS в процесі зарядження. Проте відпал GNS дозволив зменшити падіння напруги до 0.16 В, що пояснюється видаленням кисневомістких функціональних груп (C-O, C=O, O-C=O), а також збільшенням частки атомів вуглецю, що знаходяться в  $sp_2$ -

гібридизованому стані, про що можна з упевненістю судити на підставі рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (рис. 5.5). Проте встановлення детальнішого механізму такого значного зменшення падіння напруги зарядки - мета майбутніх наукових досліджень.

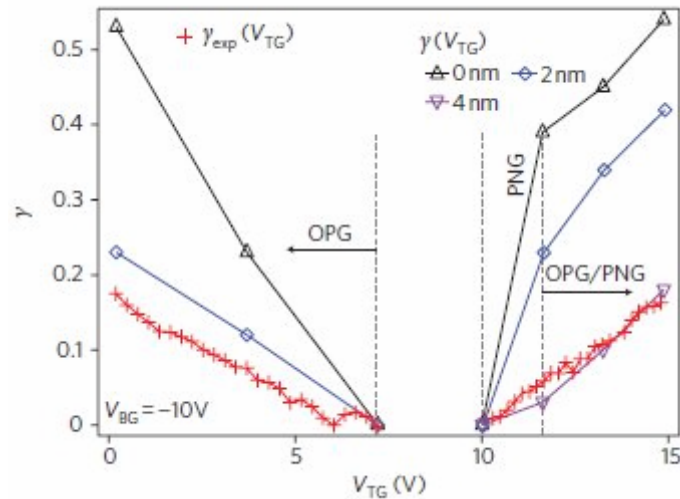


Рисунок 5.5 – Залежність ефективності пропускання електронів від напруги, що подається на верхній затвор при постійній напрузі на зворотному затворі (-10 В) для різних величин невпорядкованості на р-n переході

### 5.1.3 Вуглецеві нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки — видовжені циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох мікронів – складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку гексагональних графітових площин (графенів) і закінчуються, зазвичай, півсферичною головкою (рис. 5.6). В літературі вуглецеві нанотрубки інколи називають так: волокнистий вуглець, каталітичний філаментарний вуглець, волокнистий піровуглець, нановолокна вуглецю.

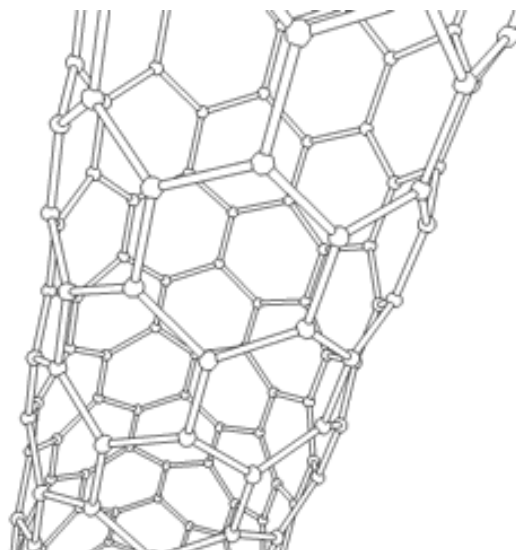


Рисунок 5.6 – Модель вуглецевої нанотрубки

Нанотрубки вуглецю – трубчасті наноутворення вуглецю. Виявлені у 1991 р., бувають одно- і багат шарові. Відповідно, діаметр цих трубок знаходиться у межах 0,4 – 500 нм, а довжина від 1 мкм до декількох десятків мікрометрів (при синтезі довгих волокон) – і до десятків см. Утворюються при розкладанні газів, що містять вуглець ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , парів  $\text{C}_6\text{H}_6$  і т. д.) на каталітично активних поверхнях металів (Fe, Co, Ni тощо) при температурах 300 – 1500 °С. Нанотрубки вуглецю можуть набувати найрізноманітніших форм: від прямолінійних – до скручених волокон (у т. ч. спіралей, рис. 5.7). Головна особливість цих вуглецевих наноструктур (як і фулеренів) – їх каркасна форма. Виявлені природні форми нанотрубок вуглецю (наприклад, у шунгітах), також можуть продукуватися штучно. При цьому встановлено, що нанотрубки вуглецю утворюються при обробці біологічних тканин, що містять вуглець, особливим грибок карбоксиметилцелюлофагом, який виявлений, зокрема, в карстових печерах Нової Зеландії та в Карелії (родовище шунгіту).

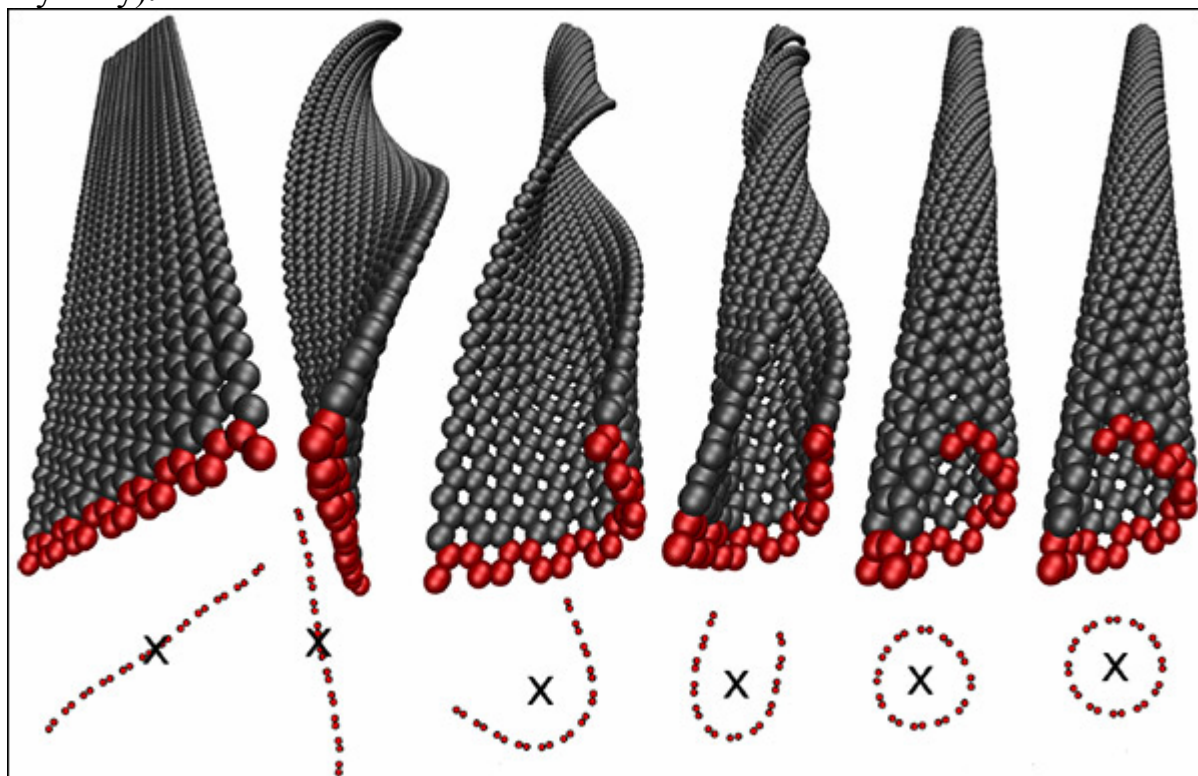


Рисунок 5.7 – Етапи скручування нанострічки у нанотрубку

### Основні властивості

Характеристики міцності. Нанотрубки вуглецю дуже міцні як на розтяг, так і на згинання – модуль пружності вздовж осі трубки складає 7000 ГПа, тоді як для легованої сталі і найбільш пружного металу ітрію відповідно 200 і 520 ГПа.

Адсорбція газів нанотрубками може відбуватися на зовнішніх і внутрішніх поверхнях, а також у міжтрубному просторі. Так,



експериментальне вивчення адсорбції азоту при температурі 77 °К на багатошарових трубках із мезопорами завширшки  $4,0 \pm 0,8$  нм показало, що на внутрішній поверхні адсорбується у 5 разів більше частинок, ніж на зовнішній, а ізотерми цих процесів мають різний вигляд. Адсорбція у мезопорах загалом відбувається за класичною теорією капілярної конденсації, а обчислений діаметр пор дорівнює 4,5 нм. Певна специфічність процесу пов'язана з тим, що трубки відкриті тільки з одного кінця. Зростки одношарових нанотрубок добре адсорбують азот. Вихідні очищені трубки мали внутрішню питому поверхню 233 м<sup>2</sup>/г, зовнішню – 143 м<sup>2</sup>/г. Обробка нанотрубок соляною та азотною кислотами збільшувала сумарну питому поверхню та адсорбційну ємність за бензолом і метанолом.

Електропровідність вуглецевих нанотрубок є ключовим параметром цих об'єктів, від неї залежить їх подальше використання з метою мініатюризації приладів мікроелектроніки. Як показують результати чотириконтактних вимірювань температурних залежностей питомого опору плівки нанотрубок, виконаних в діапазоні температур  $0,03 < T < 300$  К, величина опору, вимірюного у напрямку, що збігається з напрямком орієнтації нанотрубок  $R_{\text{пар}}$ , знаходиться у діапазоні від 1 до 0,08 Ом. При цьому характер температурної залежності опору наближений до залежності  $T^{1/2}$ . Аналогічною функцією описується температурна залежність опору  $R_{\text{перп}}$ , що вимірюється у поперечному напрямку. Анізотропія опору  $R_{\text{перп}} / R_{\text{пар}}$  наближена до 8 і практично не залежить від температури. При температурах нижче 0,1 К обидві залежності виходять на насичення. Як видно з порівняння результатів вимірювань із наведеними нижче даними, що отримані для індивідуальних нанотрубок, значення питомого опору плівки нанотрубок суттєво перевищує величину, яка характеризує індивідуальну нанотрубку, питомий опір якої, у свою чергу, близький до відповідного значення для графіту. Звідси випливає, що питомий опір плівки нанотрубок визначається не стільки самими нанотрубками, скільки точками контакту між окремими нанотрубками, так що за перенесення заряду відповідає стрибковий механізм. Наявність анізотропії вказує на те, що число точок контакту на одиницю довжини в повздовжньому напрямку значно менше, ніж у поперечному. Падіння опору зі зростанням температури вказує на активаційний характер стрибкового перенесення заряду. При дуже низьких температурах головним механізмом провідності залишається квантове підбар'єрне тунелювання, що обмежує опір. Обробка експериментальних даних дозволила оцінити висоту потенціального бар'єра (10 MeV) та довжину стрибка (10 нм).

Одна з помітних властивостей нанотрубок – чітко виражена залежність електропровідності від магнітного поля. При цьому у більшості дослідів спостерігається ріст провідності зі збільшенням індукції

магнітного поля, що відповідає результатам модельних передбачень, згідно з якими магнітне поле, лінії якого орієнтуються перпендикулярно до осі зразка, веде до утворення рівня Ландау у точці перетину валентної зони та зони провідності. Щільність станів на рівні Фермі зростає, внаслідок чого провідність збільшується. У рамках даної моделі передбачається, що за низьких температур магнітоопір не залежить від температури, а за температур, що більші або наближені до ширини рівня Ландау, він зменшується із збільшенням температури. Ця залежність корелює із результатами вимірювань електричного опору джгутів багатошарових трубок діаметром близько 50 нм. Прояв властивостей напівпровідника або металу в нанотрубках вуглецю також залежить від їх геометричних параметрів і виду каталізатора.

#### Класифікація нанотрубок

Для отримання нанотрубки  $(n, m)$ , графітову площину треба розрізати по напрямках пунктирних ліній і скрутити уздовж напрямку вектора  $R$  90 (рис. 5.8) [9].

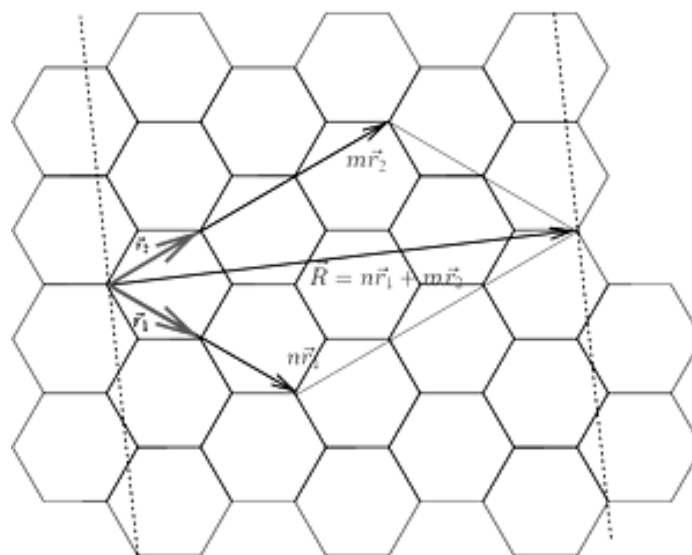


Рисунок 5.8 – Схема отримання нанотрубки  $(n, m)$  [9]

Як впливає з визначення, основна класифікація нанотрубок проводиться за способом згортання графітової площини. Цей спосіб згортання визначається двома числами  $n$  і  $m$ , які задають розкладання напрямку згортання на вектори трансляції графітових ґраток. Це проілюстровано на рис. 5.8.

За значенням параметрів  $(n, m)$  розрізняють:

- прямі (ахіральні) нанотрубки;
- «крісло» (armchair)  $n=m$ ;
- зигзагоподібні (zigzag)  $m=0$  або  $n=0$ ;
- спіральні (хіральні) нанотрубки.

Як неважко здогадатися, при дзеркальному відображенні  $(n, m)$

нанотрубка переходить в (m, n) нанотрубку, тому трубка загального вигляду дзеркально несиметрична. Прямі ж нанотрубки або переходять в себе при дзеркальному відображенні (конфігурація «крісло»), або переходять в себе з точністю до повороту.

Розрізняють металеві і напівпровідникові нанотрубки. Металеві нанотрубки проводять електричний струм навіть при абсолютному нулі температур, тоді як провідність напівпровідникових трубок рівна нулю при абсолютному нулі і зростає при підвищенні температури. Технічно кажучи у напівпровідникових трубках існує заборонена зона. Трубка виявляється металевою, якщо  $n-m$  ділиться на 3. Зокрема, металевими є всі трубки типу «крісло».

Одношарові і багатошарові нанотрубки. Вище сказане стосується простих одношарових нанотрубок. У реальних умовах трубки нерідко виходять багатошаровими, тобто є декількома одношаровими нанотрубками, вкладеними одна в одну (так звані «російські матрьошки»).

Одношарові та багатошарові коаксіальні нанотрубки утворюються в результаті згортання смуг плоских атомних сіток графіту у безшовні циліндри. Внутрішній діаметр вуглецевих нанотрубок може змінюватися від 0,4 нм до кількох нанометрів, а у внутрішній об'єм можуть входити інші сполуки. Одношарові трубки мають менше дефектів, а після високотемпературного випалювання у інертній атмосфері можна отримати й бездефектні трубки. Тип будови трубки впливає на її хімічні, електронні та механічні властивості. Індивідуальні трубки агрегують із утворенням різних типів зростків (рис. 5.9), що мають різну форму.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових більш широким набором форм і конфігурацій. Різні види будови виявляються як у повздовжньому, так і в поперечному напрямках. Будова типу «російської матрьошки» (Russian dolls) являє собою сукупність коаксіально вкладених одна в одну одношарових циліндричних нанотрубок. Інший різновид цієї будови являє собою сукупність вкладених одна в одну коаксіальних призм; остання з наведених структур нагадує сувій (scroll). Для всіх наведених структур характерне значення відстані між сусідніми графеновими шарами, близьке до величини 0,34 нм, що відповідає площинам кристалічного графіту. Реалізація тієї чи іншої будови у певній експериментальній ситуації залежить від умов синтезу нанотрубок.

Хімія вуглецевих нанотрубок. Спочатку головним був метод випаровування графіту у електричній дузі в потоці інертного газу. Його активно використовують і нині. Подібним способом в присутності  $\text{CO}_2$  та нанорозмірного нікелю отримані одношарові вуглецеві нанотрубки 0,79 нм. Дугу замінило випаровування графітової мішені в нагрітій печі стрибкоподібним променем лазера. Сьогодні все більш поширеним стає каталітичний піроліз метану, ацетилену та оксиду вуглецю. Нанотрубки із діаметром 20 - 60 нм отримані при згорянні метану на дроті Ni – Cr.

Багатошарові нанотрубки довжиною 30 – 130 мкм із внутрішнім діаметром 10 – 200 нм синтезовані з високим виходом при піролізі аерозолі, розчину бензолу з фероценомом за температури 800–950 °С.

Метод заснований на використанні розчинів вуглеводнів і каталізаторів. Отримання нанотрубок – процес, що важко контролюється, як правило, він супроводжується утворенням інших форм вуглецю. У наш час під терміном «хімія нанотрубок» розуміють синтез, очищення та різні форми хімічної модифікації внутрішньої та зовнішньої поверхонь трубок. До хімії нанотрубок можна також віднести введення інших частинок у міжтрубний простір зростків, використання нанотрубок як матриць для отримання різних матеріалів, включаючи адсорбенти, сенсори та каталізатори.

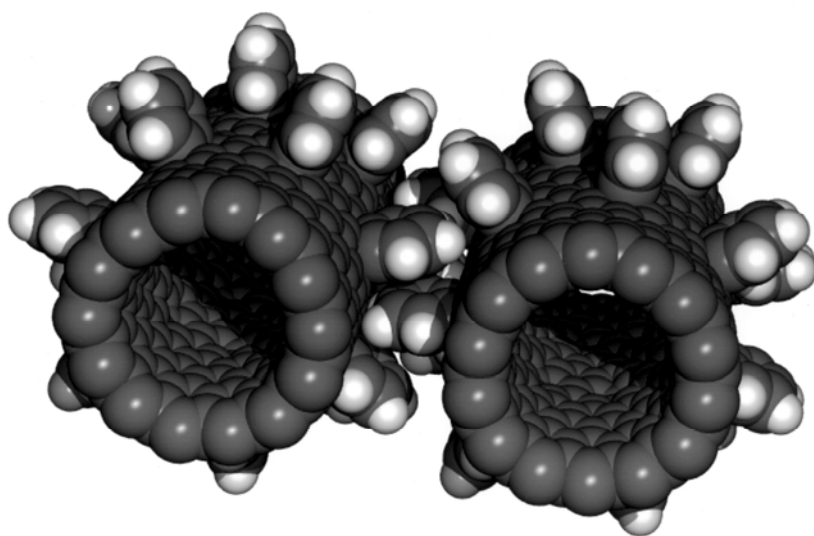


Рисунок 5.9 – Фулеренові нанощестерні

Особливості будови вуглецевих нанотрубок приводять до того, що їх хімія відрізняється від хімії фулеренів і графіту. Фулерени мають невеликий об'єм внутрішньої порожнини, в якій можуть міститися лише кілька атомів інших елементів, у вуглецевих нанотрубок об'єм більший. Фулерен може утворювати молекулярні кристали, графіт – шаровий полімерний кристал. Нанотрубки – проміжний стан. Одношарові трубки ближчі до молекул, багатошарові – до вуглецевих волокон. Окрему трубку прийнято розглядати як одношаровий, а зросток трубок – як двовимірний кристал. Можливі два варіанти заповнення вуглецевих нанотрубок: у процесі синтезу і після отримання трубок. Для заповнення у процесі синтезу важливі добавки сполук, що зупиняють закриття каналу трубки. До таких речовин належить, наприклад, бор. Внутрішні порожнини трубок вдалося заповнити фулеренами C<sub>60</sub> та C<sub>70</sub>. Подібні матеріали становлять інтерес як композити. Цікаво, що в продуктах лазерно–термічного синтезу після їх випалювання у вакуумі при температурі 1100 °С знайдені структури типу наностручка. В таких структурах діаметр трубки (1,4 нм)

вдвічі перевищує діаметр молекули C<sub>60</sub> (0,7 нм), тож молекули фулерену можуть переміщуватися та формувати пари.

З метою з'єднання трубок необхідно відкрити їх кінці, наприклад, шляхом селективного окиснення. Кінці нанотрубок часто закриті п'яти- або шестивуглецевими циклами, п'ятивуглецеві цикли менш стійкі до окиснення. Окиснення може бути проведене такими газоподібними речовинами, як кисень, повітря, діоксид вуглецю. Можливе використання водних розчинів. Розкриття кінців трубок проходить в концентрованій соляній кислоті. Можлива обробка й іншими кислотами, найбільш часто використовується азотна кислота. Механізм окиснення повністю не вивчений. Заповнення внутрішніх порожнин можна виконувати у рідких середовищах, наприклад, розплавленими оксидами різних металів. При цьому, якщо діаметр трубок менший за 3 нм, утворюється скловидна, а не кристалічна фаза.

Речовини, що вводяться в порожнини каналів вуглецевих нанотрубок, можуть брати участь в різних хімічних реакціях. При термічному розкладі оксидів і їх відновленні були отримані трубки, що вміщували метали, і було виконано внутрішньотрубчасте перетворення оксиду калію на його сульфід. Заповнення внутрішніх порожнин трубок також можна виконувати шляхом хімічного осаджування з газової фази, використовуючи, наприклад, леткі сполуки металів.

Великий та важливий розділ нанохімії вуглецевих трубок присвячено отриманню різних функціональних груп на їх бічних поверхнях. Реалізація цього процесу можлива за тривалої обробки кислотами, при цьому поведінка одношарових нанотрубок залежить від способу їх отримання. З поверхні трубки функціональні групи можна видаляти за допомогою нагріву до температури вище 623 К.



Рисунок 5.10 – Структура зі стабільним нанопуп'янком

Приєднання функціональних груп до бічних поверхонь вуглецевих трубок (рис. 5.10) використовують для надання різних функцій зондам атомно-силових мікроскопів. Найкращі результати отримують при застосуванні газів.

Використання вуглецевих нанотрубок як матриць дозволяє

отримати частинки міді із вузьким розподілом за розміром. Вихідні трубки з діаметрами від 5–10 до 25–35 нм синтезували каталітичним піролізом метану. Змінюючи концентрацію солі міді у водному розчині і відношення мідь – трубка, отримували, після відновлення воднем, або наночастинки, або нанодротинки міді. Найменший розмір частинок міді (5–10 нм) досягався за низьких концентрацій солі міді в розчині. Збільшення концентрації солі сприяло утворенню нанодротинок міді діаметром від 100 нм до 5 мкм та довжиною до сотень мікронів.

Інтеркалювання одношарових і багатошарових трубок різне. У багатошарових трубках частинки, що інтеркалюються, розташовані між окремими шарами, в одношарових – потрапляють крізь міжтрубний простір зростків.

Інтеркалювання нанотрубок відрізняється від аналогічного процесу у фулеренах. Фулерени, наприклад, C<sub>60</sub>, утворюють комплекси з перенесенням заряду тільки з донорами електронів. За даними спектроскопії і вимірювань провідності зростки одношарових трубок мають подвійні властивості: вони можуть взаємодіяти і з донорами, і з акцепторами. Кристалічні зростки одношарових трубок мають металічні властивості. У таких трубках спостерігається позитивний температурний коефіцієнт. Введення бромиду та калію зменшує електроопір трубок за температури 300 К у 30 разів і розширює межі додатнього температурного коефіцієнта. Як наслідок, трубки, леговані бромом або калієм, можна віднести до синтетичних металів.

**Застосування вуглецевих нанотрубок.** Унікальні властивості вуглецевих нанотрубок обумовлюють їх перспективне використання в ряді галузей: як армувальних добавок в композиційних матеріалах, для одержання елетропровідних композиційних полімерів; як добавок в метали для одержання надпровідникових матеріалів; як компонент холодних емісійних катодів в дисплеях; як якісно нове джерело світла; як напівпровідникових транзисторів з р-n переходами, для виробництва особливих марок графіту, пористого графіту, сировина для виробництва теплоізоляційних матеріалів, як сорбентів і сховищ водню; як носіїв каталізаторів, для виготовлення вуглець-літієвих батарей і суперконденсаторів; як мікроелектроди; як мікросонди і т. д. Надзвичайно продуктивними є хімічні та біологічні галузі застосування вуглецевих нанотрубок.

Сфери, способи та можливості застосування нанотрубок численні й широкі. Навіть беручи до уваги те, що більша частина результатів останніх дослідів може бути невідома громадськості, вже зараз можна передбачити, що нанотрубки з часом стануть універсальним матеріалом для побудови багатьох об'єктів. Застосування нанотрубок можна розділити на кілька категорій за їх властивостями:

- 1) фізичні, наприклад, присадка до композитних матеріалів, що

дозволяє створити із звичайного полімеру об'єкт із більшою міцністю і витривалістю, ніж із легованих сталей. Завдяки капілярним властивостям нанотрубок нині створюють ємкості для водню, що дозволяє у десятки разів збільшити їх об'ємну ємність;

2) фізико-хімічні – тут відкривається цілий пласт невідомих реакцій та процесів, із часом нанотрубки стануть основним структурним елементом в електроніці та техніці.

Якщо глобально оцінювати застосування нанотрубок, то можна впевнено стверджувати, що ми стали свідками початку ще однієї технічної революції. В наступні десять років будуть створені нанороботи-репліканти, на основі нанотрубок та інших наноматеріалів. Головною метою їх створення є побудова інших роботів і структур із атомарною якістю. Важко осягнути всі можливості такої перспективи. Ми зможемо, наприклад, перемогти практично всі інфекційні, хронічні, генетичні хвороби, досить буде мати індивідуальну програму керування для нанороботів та один наноробот-репліканти. Він розмножить себе до достатньої кількості та, згідно з програмою, буде на молекулярному рівні відшукувати збудника хвороби і переробляти його, наприклад, на глікоген [10-14].

#### **5.1.4 Сенсори типу «штучна шкіра» – датчики тиску і деформації, створені на основі прозорих гнучких плівок з вуглецевих нанотрубок**

Прозорі гнучкі провідники є важливими компонентами електронних і оптоелектронних пристроїв, наприклад, інтерактивної електроніки, медичних приладів, що імплантуються, і роботизованих систем з людиноподібними здібностями до сприйняття. Дані компоненти полегшують взаємодію людини з пристроєм і покращують біологічний зворотний зв'язок. Існування провідних тонких плівок з такими властивостями могло б привести до розробки датчиків ідентичних людській шкірі, які оборотно розтягуються, відчують тиск (не тільки дотик), сильно скручуються, взаємодіють зі складними здеформованими та механічно твердими екранами і сонячними батареями, а також охоплюють неплоскі біологічні поверхні без зморщування. В роботі [15] розповідається про отримання за допомогою методу розпилювання прозорих провідних плівок з одношарових вуглецевих нанотрубок, які можуть бути розтягнуті прикладанням навантаження уздовж будь-якої осі, а після звільнення від цього навантаження приймати початкову форму. Цей процес викликає утворення пружних структур в нанотрубках, які забезпечують деформації аж до 150% і питому провідність близько  $2200 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$  [Сіменс] у розтягнутому стані. Також плівки з нанотрубок використовуються як електроди в матрицях прозорих гнучких

конденсаторів, які працюють як датчики тиску і деформації [5].

Металеві плівки на гнучких підкладках можуть забезпечувати деформації за допомогою контрольованих тріщин і вигинів, але вони в основному, непрозорі. Провідні полімери можуть бути зігнуті для формування розтягваних прозорих електродів, але при цьому дані вигини можуть бути несумісні з пристроями, в яких існують плоскі поверхні. Плівки з вуглецевих нанотрубок і графену є кандидатами для використання в розтягваних прозорих електродах, оскільки велика довжина вільного пробігу електронів в бездефектних плівках створює високу провідність без зменшення прозорості, а мережі з нанотрубок і графенових шарів мають деяку гнучкість без порушення цілісності плівки. З даної тематики проводиться велика кількість досліджень, в яких використовуються такі матеріали, як графенові шари з оксидами титану та індію, вертикально орієнтовані нанотрубки, фторкаучукові сполуки, з'єднання зі срібними нанотрубками. Але створення матеріалу одночасно з високою провідністю ( $\sigma > 100 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ ) і прозорістю ( $> 80\%$ ) все ще залишається складним завданням.

Розглянемо провідну прозору розтягвану плівку, отриману напиленням нанотрубок, розчинених в N – метилпірролідоні, на підкладку з полідиметилсилоксану (PDMS), активовану в ультрафіолеті та озоні. Для набуття кращого значення опору квадрата  $R_s$  плівка була легована домішкою з високою швидкістю перенесення заряду (F4TCNQ).

На рис. 5.11 наведена функція зміни опору ( $DR/R_0$ ) від деформації для 7 послідовних стадій деформації та звільнення від навантаження (релаксації): 0% – 50%, 0% – 100%, 0% – 150%, 0% – 200%. При першій 50% деформації опір виріс на 0,71 від початкового, що можна пояснити незворотними втратами в з'єднаннях між нанотрубками. Після повернення плівки в первинний стан (0% деформацій) відношення  $DR/R_0$  трохи зменшилося (0,64), але 0 не досягло. При подальшій деформації до 100% опір пройшов зворотний шлях від 0,64 до 0,71 досягши 50% (попередній максимум деформації), а потім нахил кривої  $DR/R_0$  виріс. Така ж поведінка була відмічена на подальших стадіях деформації та релаксації. При деформації більше 170% опір плівки необернено зріс на декілька порядків величини.

На рис. 5.11 наведені результати дії навантаження, прикладеного до плівок з вуглецевих нанотрубок на PDMS підставках: а) графік залежності зміни опору  $R/R_0$  від деформації плівки. Коли плівка розтягується, відношення  $R/R_0$  зростає і залишається постійним, як тільки навантаження знімається. Коли навантаження знову прикладається, відношення  $R/R_0$  залишається постійним, поки значення деформацій не перевищить величини, при якій навантаження було зняте в попередній раз, і потім  $R/R_0$  починає рости; б) залежність відношення  $R/R_0$  від часу у відповідь на чотири цикли розтягувань від 0 до 50%; в) залежність опору від кількості



циклів розтягувань (у логарифмічному масштабі). Всього 12500 циклів розтягувань від 0 до 25%.

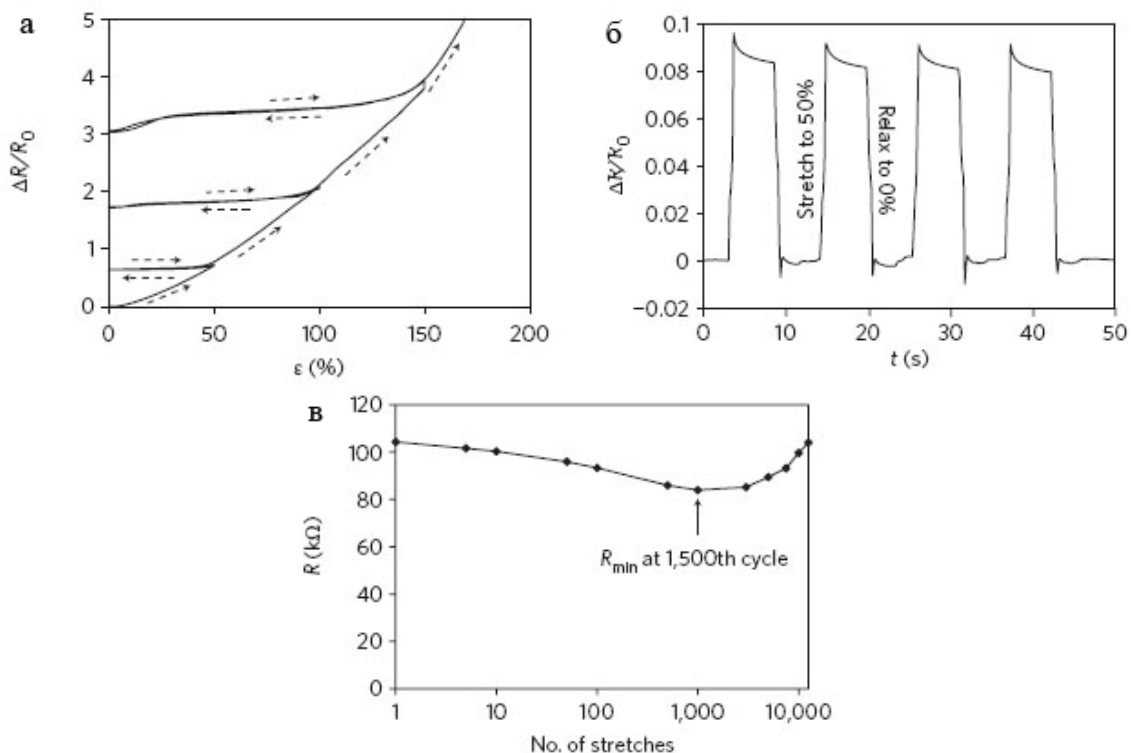


Рисунок 5.11 – Результати дії навантаження, прикладеного до плівок з вуглецевих нанотрубок на PDMS підставках: а – графік залежності зміни опору  $R/R_0$  від деформації плівки; б – залежність відношення  $R/R_0$  від часу у відповідь на чотири цикли розтягувань від 0 до 50%; в – залежність опору від кількості циклів розтягувань (у логарифмічному масштабі)

Вплив історії деформації на опір припускає, що ці плівки з нанотрубок можуть бути «запрограмовані» на певний опір за допомогою першого циклу деформації і звільнення від деформації, а потім оборотно розтягуватися з постійним опором в діапазоні, визначеному першою деформацією.

На рис. 5.11, в показана залежність опору від кількості циклів деформації і релаксації (всього 12500 циклів). Мінімальне значення на 1500 циклі пояснюється тим, що в цей період зростки нанотрубок приймають оптимальну структуру.

Структура плівок з нанотрубок була вивчена за допомогою атомно-силового мікроскопа для того, щоб пояснити, чому опір є функцією історії деформації. На рис. 5.7 показана серія тих ескізів і зображень з мікроскопа, що відображають зміни в структурі плівок. Спочатку зростки нанотрубок (діаметром 10–20 нм) мають ізотропну орієнтацію. При деформації зростки, розташовані у напрямі деформації, витягуються в цьому напрямі, а зростки, розташовані перпендикулярно до напрямі деформації, внаслідок

ефекту Пуассона, хвилеподібно згинаються. При знятті напруження згустки, розташовані у напрямі деформації, також хвилеподібно згинаються. Варто відмітити, що після розтягування уздовж однієї осі провідність в цьому напрямі та у перпендикулярному стають нерівними.

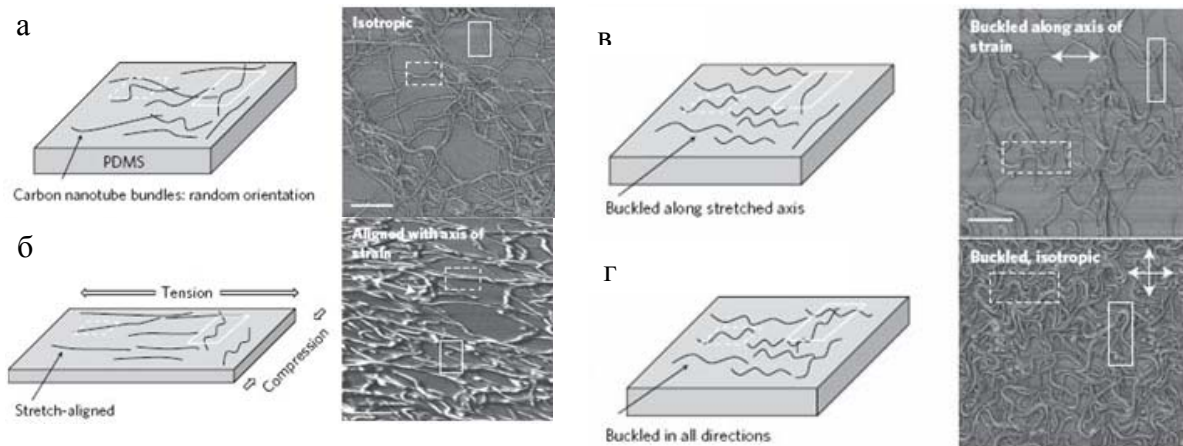


Рисунок 5.12 – Зміна структури плівки з вуглецевих нанотрубок в процесі розтягування. Схемне (зліва) і відповідне зображення з атомно-силового мікроскопа (справа) плівки з нанотрубок: а) після наплення; б) під навантаженням; в) розтягнутої і звільненої уздовж однієї осі; г) розтягнутої і звільненої уздовж двох осей. Зростки значно довші, ніж окремі нанотрубки в них. Підкреслення і білі прямокутники виділяють згустки нанотрубок, які зігнуті уздовж горизонтальної та вертикальної осей, відповідно

Технологічною метою є впровадження цих розтягваних прозорих провідників в інтерактивні оптоелектронні прилади і датчики для біологічного зворотного зв'язку. Були створені конденсатори з паралельними обкладинками, які можуть відчувати зміни тиску та деформацій і при цьому змінювати свою ємність (рис. 5.13). Ємність (С) лінійно залежить від тиску до 1МПа і деформації розтягу до 50%. Найменшу зміну ємності відмінну від шуму було відмічено при тиску ~ 50 кПа.

Також була виготовлена матриця конденсаторів для створення пристрою з просторовим розділенням (рис. 5.14). Дві PDMS–мембрани з відміченими лініями з нанотрубок були заздалегідь деформовані для можливості подальшого зворотного розтягування. Далі мембрани були встановлені так, що лінії з нанотрубок почали розташовуватися ортогонально одна до одної. Краплі рідкого металу (EGaIn) і мідні дроти, підключені до ліній з нанотрубок, забезпечили контакт пристрою з іншими приладами. Потім мембрани були склеєні одна з одною за допомогою Ecoflex.

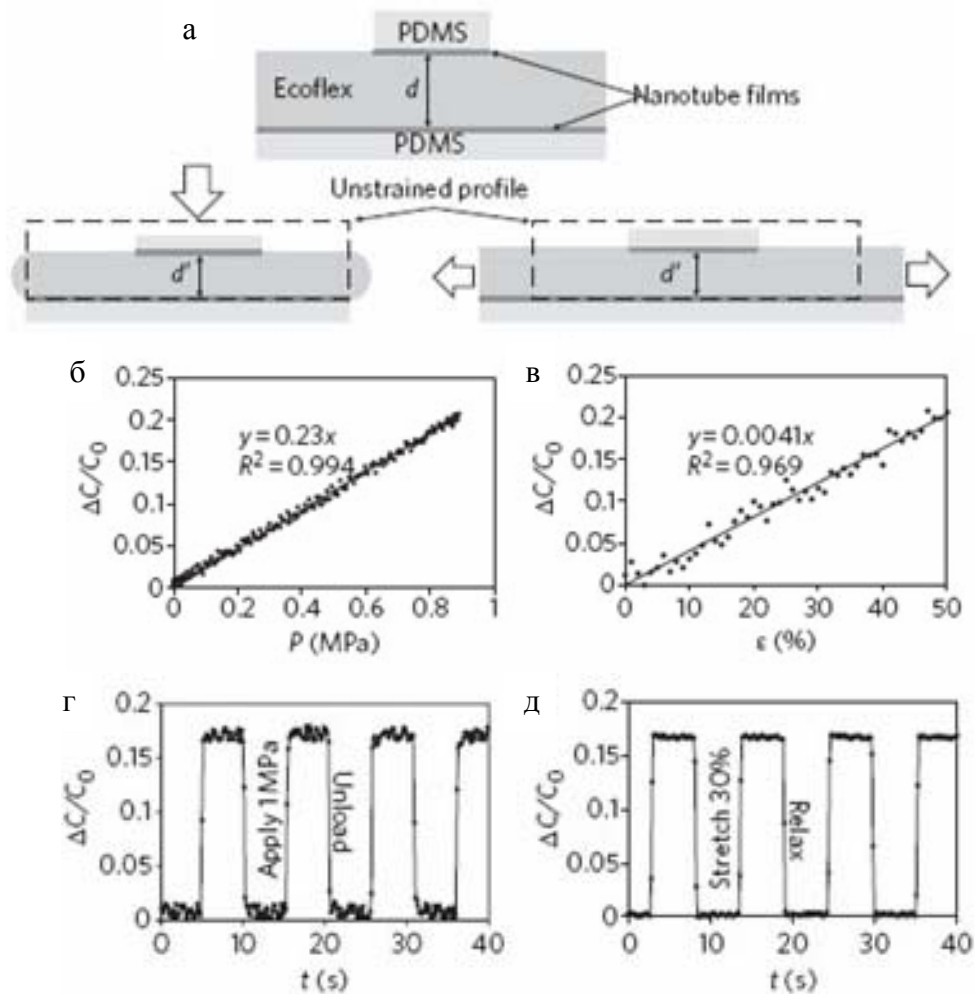


Рисунок 5.13 – Використання розтягнутих плівок з нанотрубок у стискуваних конденсаторах, які можуть сприймати тиск і деформації: а) схемне зображення розтягнутого конденсатора з прозорими електродами, а також конденсатора під впливом стиску (зліва) і розтягувальної сили (справа); б, в) залежність зміни ємності  $C/C_0$  від тиску  $P$  (б) і деформації (в); г, д) залежність відношення  $C/C_0$  від часу при чотирьох циклах дії тиском (г) і розтягуванням (в)

Середня ємність кожного пікселя (при ширині лінії 2 мм і товщині шарів Ecoflex 300 мкм) складала  $13,3 \pm 1,4$  пФ (всього 64 пікселі, матриця  $8 \times 8$ ). Прозорість пристрою лежала в діапазоні 88–95%. Було виявлено, що перехресні перешкоди (вплив одного пікселя на інший) є мінімальними. Зміна ємності пікселя, до якого було прикладено тиск, була в 5 разів більша, ніж у 4 сусідніх пікселів (рис. 5.15).

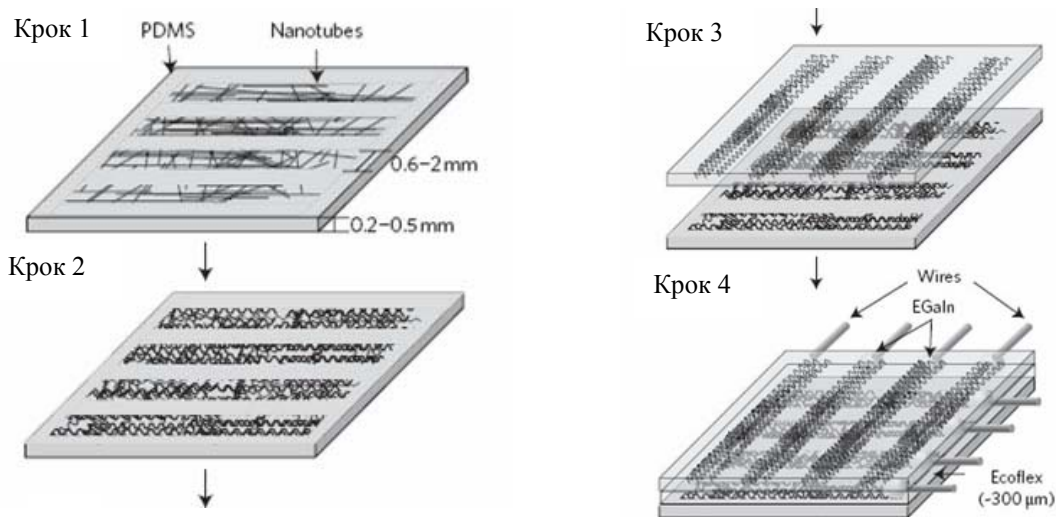


Рисунок 5.14 – Процес, використовуваний для створення матриць прозорих датчиків стискуваних ємностей. Напилення через маску ліній вільно орієнтованих нанотрубок (крок 1). Одноразове прикладання напружень і звільнення для створення хвиль у напрямі деформації (крок 2). Взаємна орієнтація підкладок з лініями з нанотрубок (крок 3). Скріплення підкладок, використовуючи Ecoflex–кремнієвий каучукоподібний полімер (крок 4)

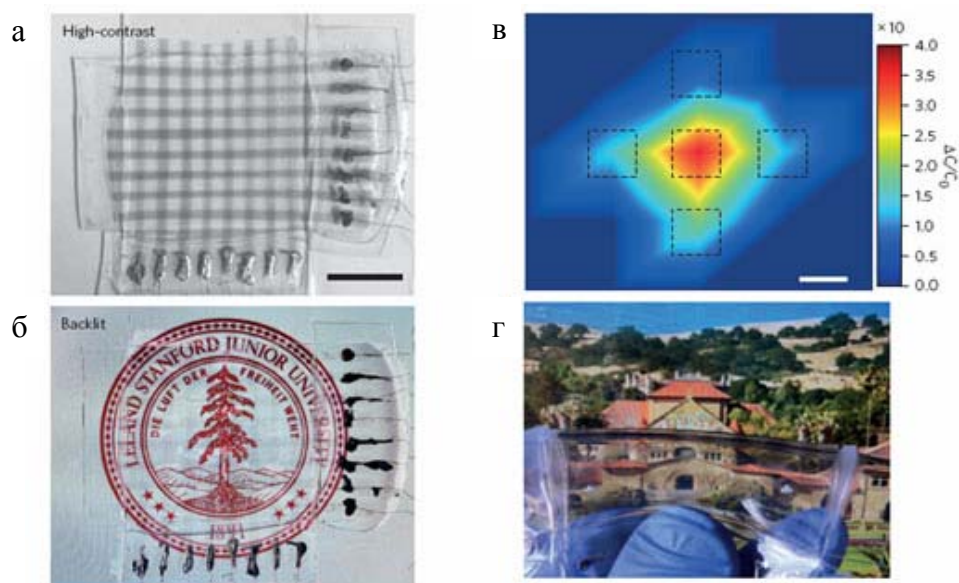


Рисунок 5.15 – Зображення що показують характеристики 64–піксельної матриці стискуваних датчиків тиску:

- а) фотографія пристрою зі збільшеною контрастністю, щоб показати лінії нанотрубок; б) фотографія того ж пристрою, прикріпленого до ЖК-екрана з підсвічуванням; в) розрахований за зміною ємності профіль тиску в двовимірній області одного центрального і чотирьох сусідніх пікселів (тиск на центральний піксел дорівнює 1 МПа); г) зображення деформованого вручну пристрою

Створений пристрій менш чутливий, ніж аналогічні, описані в літературі, ідентичні шкірі пристрої, проте на даний момент не існує ще пристроїв, які були б і прозорими, і щоб розтягувались, а також демонстрували здатність відчувати і тиск, і деформації.

У перспективній електроніці гнучкі та zdeформовні плівки, що мають певну провідність, знайдуть найширше застосування. До теперішнього часу отримано і досліджено безліч матеріалів на основі графену і вуглецевих нанотрубок (УНТ), проте істотним недоліком існуючих матеріалів є неможливість їх нанесення на підкладку. З цієї причини стаття корейських учених, в якій вони презентують композитну плівку з максимальною питомою провідністю 20 См/см при 140% деформації, викликає певний інтерес [15, 16].

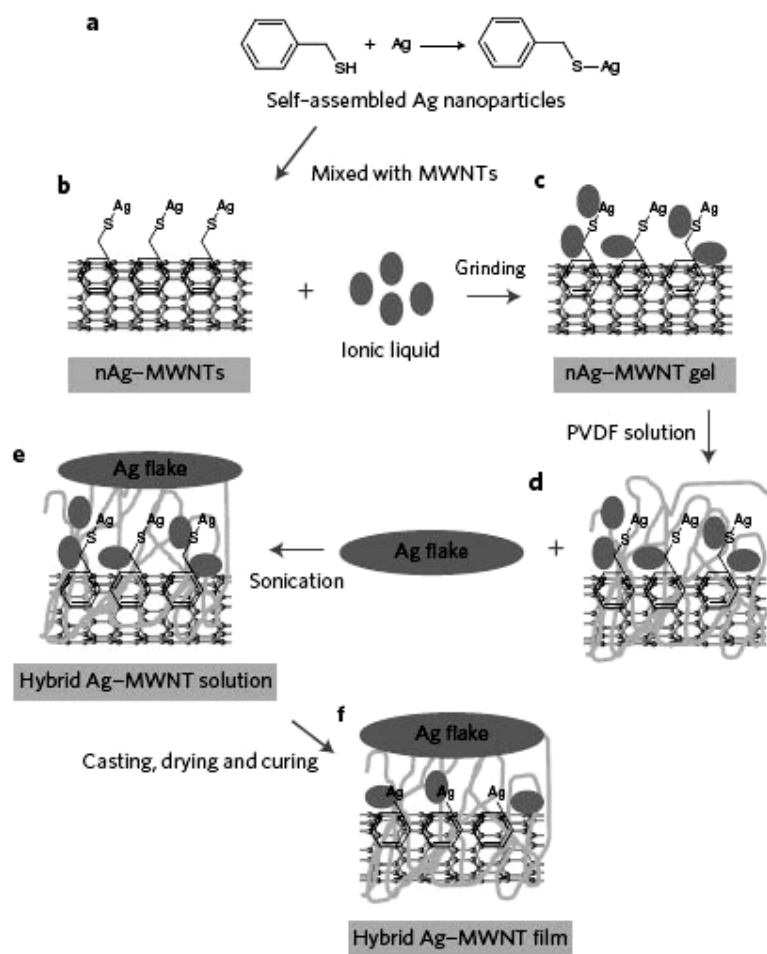


Рисунок 5.16 – Схематичне зображення процесу отримання композиту

Для приготування композитного матеріалу дослідники спочатку отримали модифіковані срібні наночастинки (модифіковані бензилтіолом), які були пришиті за рахунок n-p взаємодії до поверхні МУНТ (багатостінні вуглецеві нанотрубки) при перемішуванні. Потім при перемішуванні з іонною рідиною (1-бутил-4-метилпіридин тетрафторборат) був отриманий провідний гель, який після цього був змішаний з пластинками срібла в

розчині PVDF (полівініліденфторид) і диспергований в ультразвуковій ванні. На довершення технологічного процесу композит був висушений і схильний до вулканізації (рис. 5.16). Варіюючи вміст пластинок срібла, учені досліджували залежність провідності від прикладеної напруги (рис. 5.17).

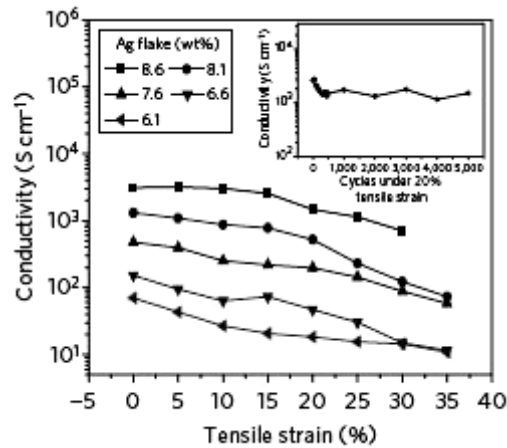


Рисунок 5.17 – Залежність провідності від прикладеної напруги

Гранична деформація в 30% може бути збільшена на 5%, якщо в отриманій композитній плівці зробити два отвори діаметром 1 мм, що приведе до розривів в полі напруги та до збільшення еластичності. Гранична деформація може бути значно збільшена, якщо вбудувати отриманий композит в гуму нітрилу (NBR): до 75% без отворів і до 120% з отворами. Проте по-справжньому поліпшити фізичні параметри авторам статті вдалося, застосувавши деформацію гарячого плющення (20 См/см при деформації 140%). На думку авторів дослідження [16], таке плющення привело до щільнішого упакування срібних пластинок в зразку (рис. 5.18). Удосконалюючи технологію синтезу та плющення, дослідники чекають в майбутньому ще щільнішого упакування срібних пластинок і, як наслідок, поліпшення механічних і електричних характеристик.

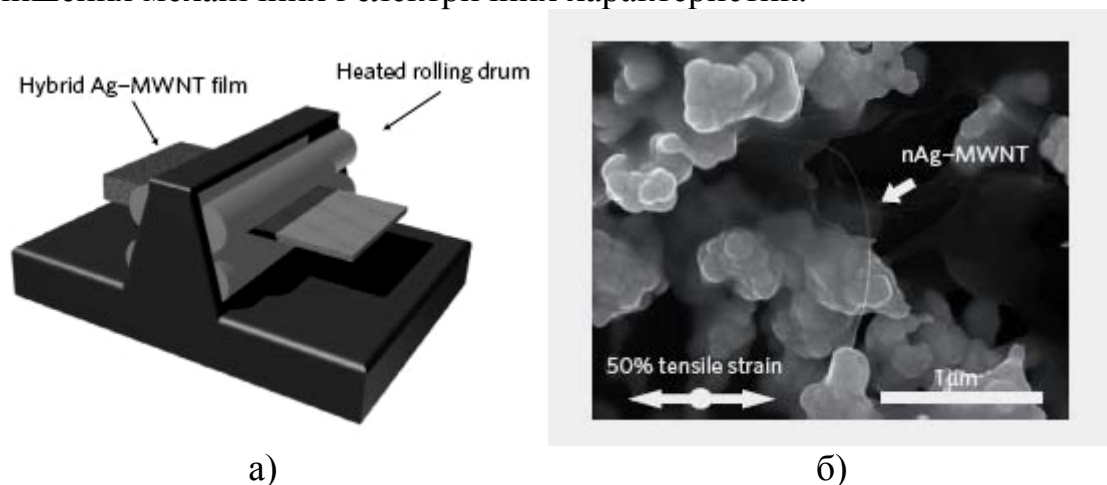


Рисунок 5.18 – Гаряче плющення: а) – схематичне зображення процесу; б) – СЕМ-фотографія плівки при 50% деформації

Дуже часто технології, використовувані в лабораторній практиці для створення дослідних зразків матеріалів і пристроїв, малоприсади для масового виробництва. Зокрема, для створення електронних пристроїв (OLED, польові транзистори, літєві батареї) в промислових масштабах однією з найбільш перспективних є технологія друку (нанесення) різних шарів [17]. Проте для застосування подібної технології необхідно використовувати розчини сполук, що наносяться при друці. У свою чергу, це вимагає модифікації вживаних прекурсорів, що позначається на структурі і властивостях кінцевих матеріалів.

Як приклад можна навести матеріали електроду літєвих батарей. Зокрема, багато слів сказано про перспективність графену при використанні його як матеріалу для електродів літєвих батарей завдяки високій провідності, площі поверхні та широкого «електрохімічного вікна». Одним з методів отримання графену є відновлення так званого оксиду графену (GO). Для стабілізації утвореної суспензії графену застосовуються різні полімери (наприклад, полі(4-стиренсульфонат), скорочено PSS). На рис. 5.19 наведено порівняння першого циклу розрядження для батарей з різними електродами.

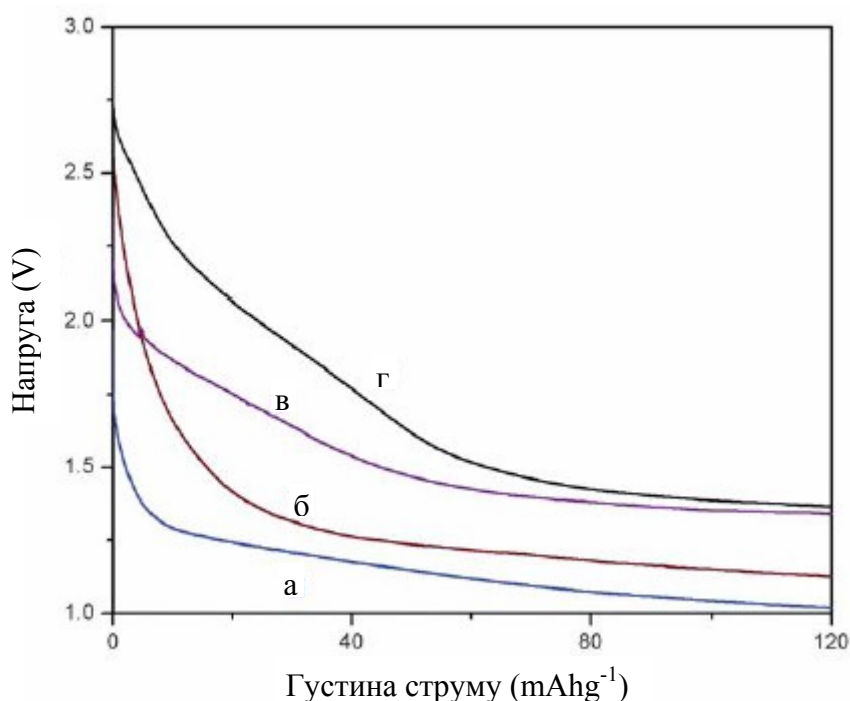


Рисунок 5.19 – Порівняння першого циклу розрядження для батарей з різними електродами: а) електрод, нанесений з розчину графену, обробленого лугом, з додаванням наночастинок діоксиду титану; б) розчин, що складається з графену, наночастинок  $\text{TiO}_2$  і поліаніліну; в-г) у суспензіях нейтральний поліанілін замінений на аніонні полімери

Міжнародний колектив дослідників експериментував з суспензіями графену різного складу. Зокрема вони додавали до суспензії відновленого графену наночастинки  $\text{TiO}_2$ , відомого своєю високою питомою ємністю ( $1307 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^3$ ). Синергізм достатньо високої питомої ємності  $\text{TiO}_2$  і високої провідності графену привів до двократного збільшення питомої ємності (до  $87 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^3$ ) літєвої батареї при високих швидкостях заряджання в порівнянні з чистим  $\text{TiO}_2$  (рис. 5.20).

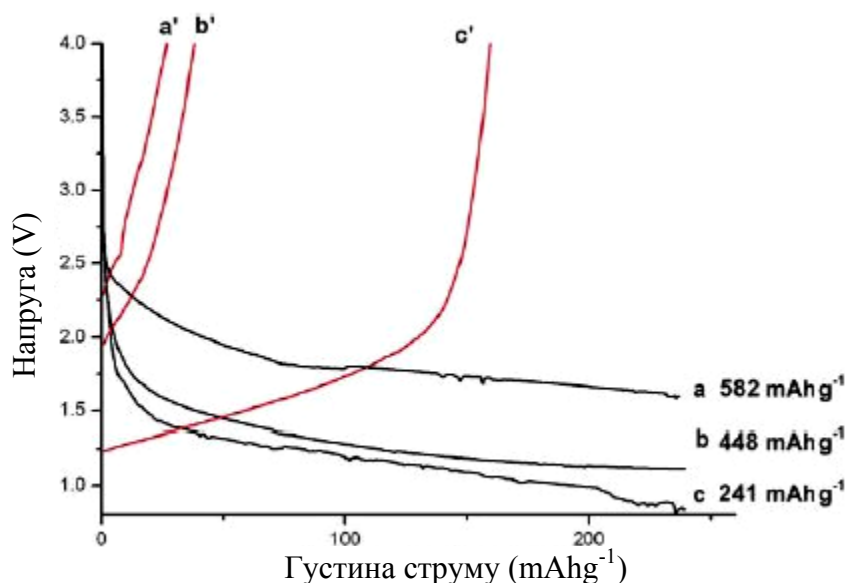


Рисунок 5.20 – Криві заряджання-розрядження для батарей з електродом оптимального складу (графен+PSS+ $\text{TiO}_2$ + $\text{LiClO}_4$ ): a,a' ) перший цикл; b,b' ) другий цикл; c,c' ) десятий цикл.

Густина струму зарядження-розрядження  $100 \text{ mA/г}$

Автори статті [17] порівняли поведінку батарей з різними матеріалами катода при розрядження (рис. 5.21). Було встановлено, що якнайкращі результати досягаються при спільному використанні аніонних полімерів і наночастинок діоксиду титану, а саме, спостерігається збільшене плато в кінці процесу розрядження.

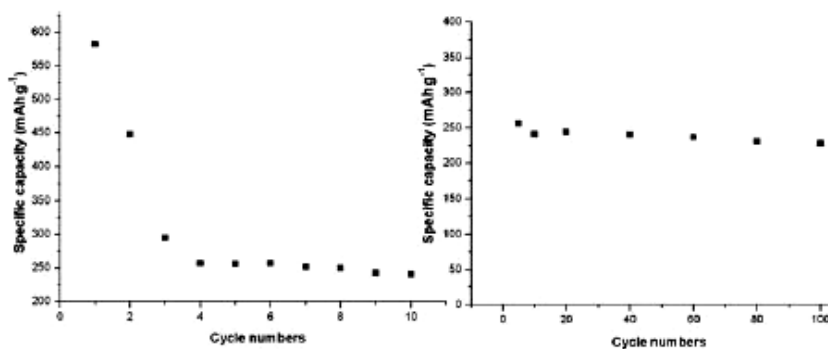


Рисунок 5.21 – Залежність питомої ємності батареї залежно від циклу заряджання-розрядження



Розчин найбільш оптимального складу авторам дослідження вдалося досягти після додавання перхлората літію до суміші графена, модифікованого PSS, і діоксиду титану. Отримана батарея продемонструвала високу ємкість ( $582 \text{ мАч} \cdot \text{см}^3$  після першої зарядки) і хорошу стабільність.

## 5.2 Надлегкі пористі матеріали

Надлегкі пористі матеріали знаходять все більше застосування як термоізолятори, матеріали електродів батарей і каркасів каталізаторів. Проте велика частка існуючих матеріалів характеризується хаотичною структурою пор, що істотно знижує характеристики міцності, а також електро- і теплопровідності в порівнянні з об'ємними кристалічними матеріалами. У свою чергу, отримання впорядкованої системи пор в матеріалах з вкрай низькою густиною (менше  $10 \text{ мг/см}^3$ ) залишається вельми важким завданням.

Група дослідників з університету Каліфорнії в Ірвіні, лабораторії HRL і Каліфорнійського технологічного інституту [18] під керівництвом Вільяма Картера (William Carter, керівник науково-дослідної групи) спільно з групою вчених Тобіаса Шедлера з HRL Laboratories (США) розробила штучний матеріал, який в 100 разів легший пінопласту. Винайдений матеріал має надзвичайно високу здатність поглинати енергію та характеризується високою міцністю і пружністю.

Вільям Картер, керівник науково-дослідної групи, яка розробила новий матеріал в лабораторії HRL, порівняв винахід з такими великими відомими архітектурними будівлями, як паризька Ейфелева вежа (рис. 5.22) або міст Золоті Ворота, що з'єднує місто Сан-Франциско на півночі півострова Сан-Франциско і південну частину округу Марін. Цитуємо його слова : «Сучасні споруди, представлені такими пам'ятками Парижу та Сан Франциско, як Ейфелева вежа і міст Золоті Ворота, є неймовірно легкими завдяки своїй унікальній архітектурі. Ми перевернемо поняття про легкі матеріали, переводячи це поняття в нано- і мікромасштаби».

Колектив американських дослідників [18] запропонував красивий і відносно доступний метод отримання впорядкованих пористих матеріалів (рис. 5.23). Спершу дослідники виготовляли полімерний каркас із заданою структурою (її можна варіювати відповідним підбором маски і кута падіння колімованого ультрафіолетового пучка, який проходить через рідкий мономер, що полімеризується при проходженні ультрафіолетового випромінювання), на який методом хімічного відновлення наносився шар нікелю (з додаванням фосфору) необхідної товщини з тим, щоб в подальшому обробити полімерний каркас лугом. За словами авторів статті замість нікелю може бути нанесений будь-якій інший необхідний для вирішення конкретного завдання метал.

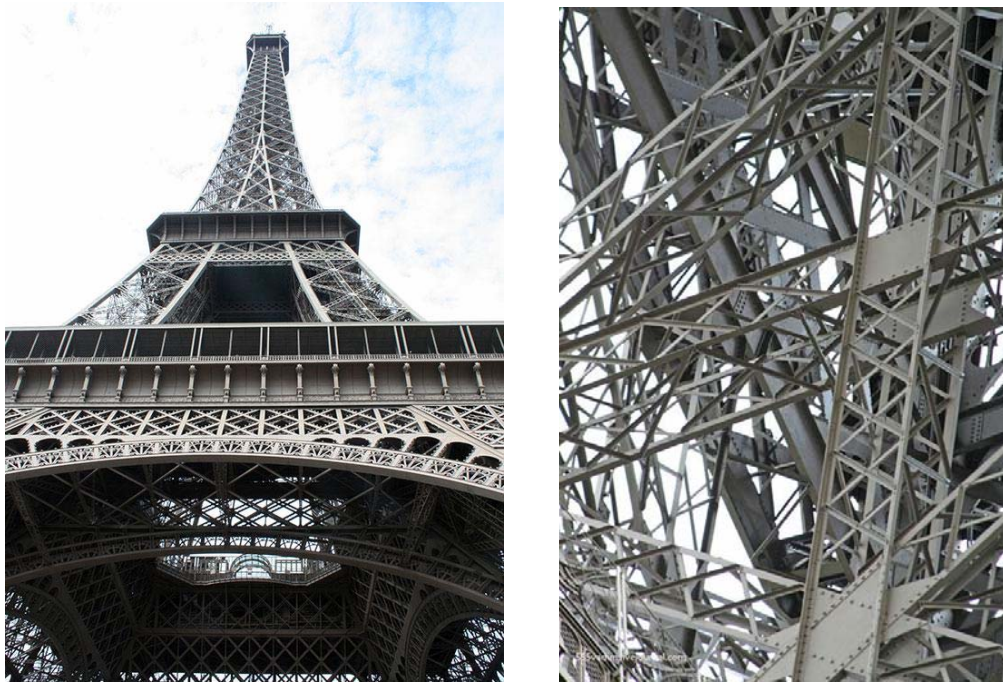


Рисунок 5.22 – Ейфелева вежа – приклад міцної неймовірно легкої конструкції, чия відносна густина відповідає густині аерогелів

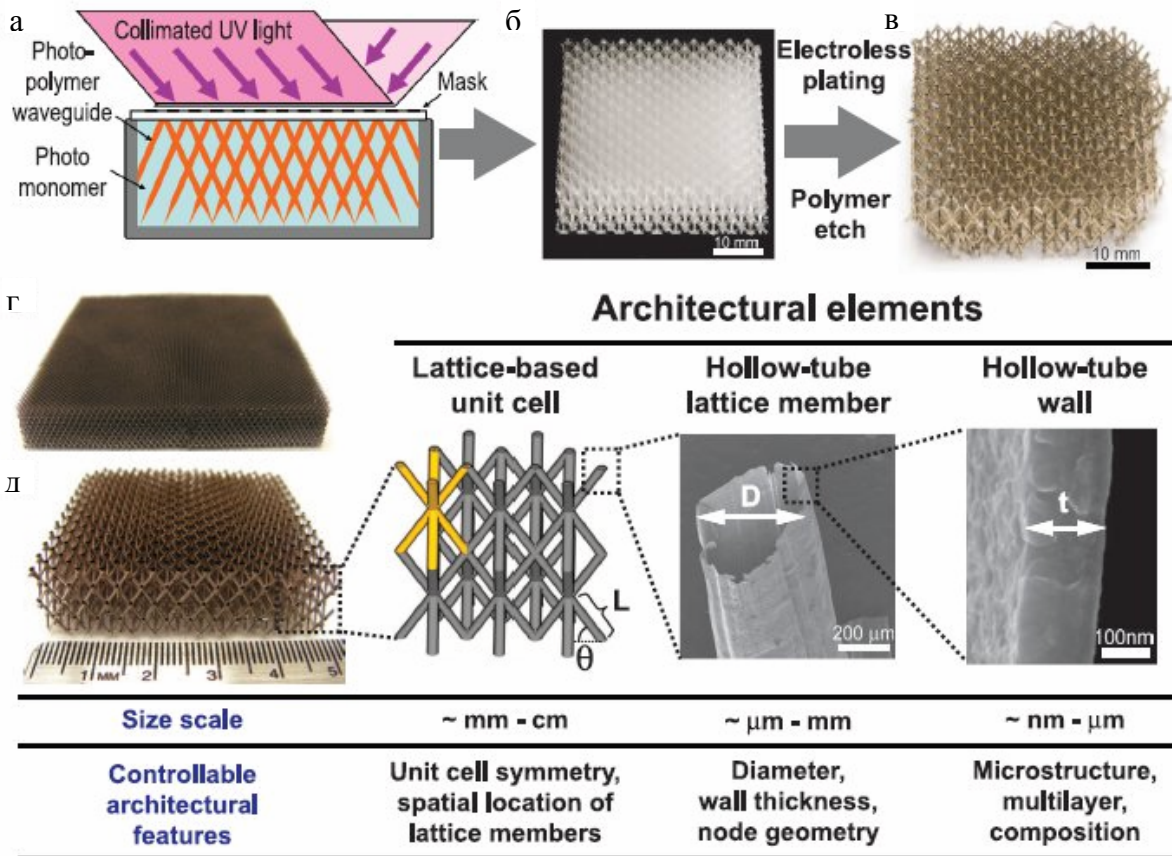


Рисунок 5.23 – а-в) основні стадії отримання впорядкованої пористої структури. г-д) в процесі отримання можна контролювати структуру на трьох рівнях - упаковку трубчастого каркаса, розмір трубок, а також їх

### товщину

Як і очікувалося, отриманий матеріал виявився дуже легким (густина від  $0,9 \text{ мг/см}^3$ ), таким, що повністю відновлює свою форму після 50% деформації і має квадратичну залежність модуля пружності від густини  $E(\rho)$ , яка є типовою для важких аерогелів (на противагу кубічній залежності для матеріалів з неупорядкованою структура і близькою густиною).

Незважаючи на досить крихкі властивості нікель-фосфорного складу, новий матеріал виявився пружним і може повністю відновлювати свою форму та властивості після стиснення. Він також має дуже хороші показники поглинання енергії. Необхідно відмітити, що міцність цього матеріалу пояснюється його впорядкованою структурою. На відміну від нього, аерогелі та металізована піна мають аморфну структуру. Це означає, що вони мають меншу міцність, пружність і здатність поглинати енергію, ніж ті вихідні матеріали, з яких вони утворені.

При випробуваннях ці мікрорешітки піддавалися механічному стиску до половини свого об'єму. Після усунення навантаження матеріал відновлювався до 98% свого початкового об'єму і форми. Після першого такого впливу матеріал ставав менш міцним і пружним, а подальші навантаження практично не погіршували його властивості. Даний процес схематично в хронологічній послідовності зображений на рис. 5.24.

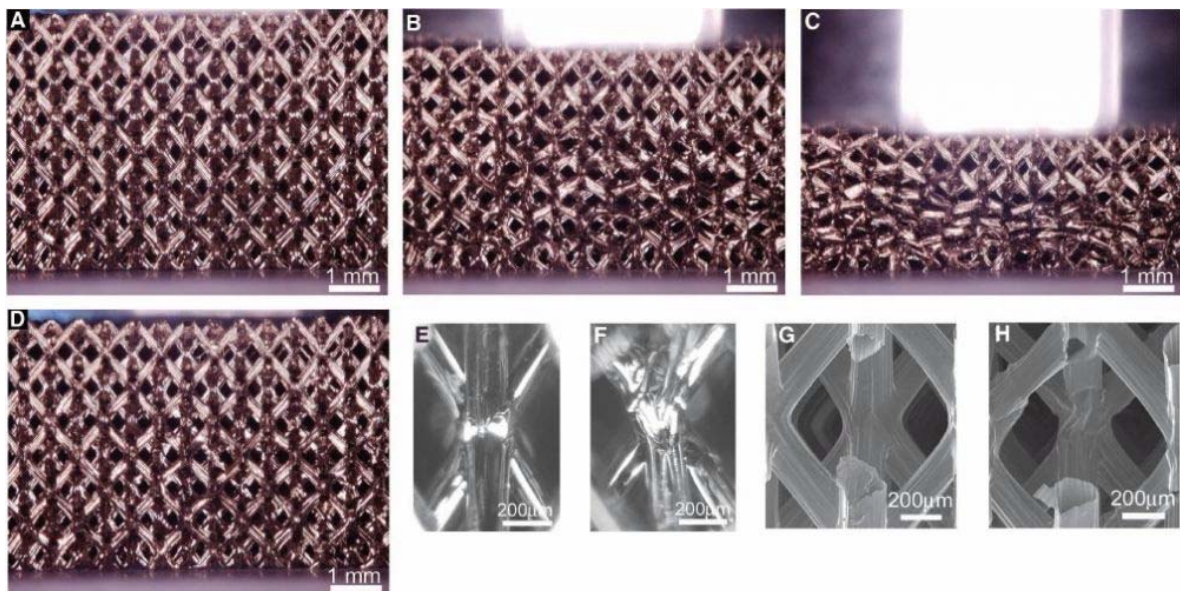


Рисунок 5.24 – Отримана нікелева структура до деформації (А), в процесі 15% стискування (В), 50% стискування (С) і після нього (D). Вузол трубчастого каркаса до деформації (E,G), в процесі деформації (F і після 6 циклів навантаження-розвантаження при 50% деформації (H)

Автори роботи [18] вважають, що розроблений спеціально для агентства оборонних дослідницьких проектів цей інноваційний матеріал

може бути використаний у багатьох галузях: від виготовлення ізоляційних матеріалів для аерокосмічної промисловості – до застосування в конструкції акумуляторних батарей майбутнього і в різних амортизаційних пристроях. Цей матеріал, який поки не має назви, може знайти застосування як основа для каталізаторів з великою площею поверхні, електродів для акумуляторних батарей чи поглинача ударів, звукових коливань і вібрацій.

Цей винахід приведе до появи нового підходу (під попередньою назвою «структурна архітектура») до створення матеріалів, при якому ретельний контроль структури допоможе виробляти матеріали з властивостями, які сильно відрізняються від властивостей елементів періодичної таблиці.

### **5.3 Формування в металах ультрадрібнозернистих (УДЗ) структур**

Формування в металах ультрадрібнозернистих (УДЗ) структур шляхом інтенсивної пластичної деформації є одним із перспективних напрямків одержання наноструктурних матеріалів. Інтенсивна пластична деформація – це напрям досліджень, який лежить на стику обробки металів тиском і фізики твердого тіла. Виникла вона близько 10–15 років тому, коли був опублікований цикл статей з формування в металах ультрадрібнозернистих (УДЗ) структур з розміром кристалітів близько 100 нм і менше [19].

Процеси обробки тиском, що приводять до утворення УДЗ-структур в металах, тоді ж, на початку 90-х ХХ ст., їх запропонували називати інтенсивною пластичною деформацією (ІПД). Інтерес до процесів ІПД продовжує бурхливо наростати. Тільки у 2002–2003 рр. близько десяти міжнародних форумів були присвячені безпосередньо методам ІПД і їх дії на метали.

Характеристика металів з УДЗ-структурою. Наноструктурні матеріали вже близько 15 років знаходяться в центрі уваги фахівців в області фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства. Ці матеріали характеризуються тим, що розміри елементів їх структури спільновимірні з характеристичною довжиною різних фізичних явищ (розміром петлі Франка–Ріда для ковзання дислокацій, довжиною вільного пробігу електронів для електрокінетичних явищ, розміром домену для магнітних явищ і так далі). Через малі розміри окремих структурних елементів (близько десятків нанометрів) і розвинену мережу границь розділу між ними процеси перенесення речовини та енергії протікають в наноструктурних матеріалах іншим чином, ніж в системах того ж хімічного складу, але з набагато більшими розмірами елементів. Це обумовлює абсолютно незвичайні, іноді парадоксальні, властивості добре відомих матеріалів в наноструктурному стані.

В результаті великих пластичних деформацій металів завдяки процесам фрагментації розміри кристалітів зменшуються і досягають значень, характерних для наноструктур. Внаслідок цього сильно zdeформовані метали набувають якісно нових властивостей, багато з яких становлять практичний інтерес. Зокрема, вони мають аномально високу пластичність у поєднанні з великою міцністю. У сильно zdeформованому стані значно змінюються й такі фундаментальні характеристики металів, як модулі пружності, температури Кюрі і Дебая, намагніченість насичення та ін.

Способи забезпечення інтенсивної пластичної деформації. Інтенсивна пластична деформація — це нова технологія обробки металів тиском, що дозволяє отримувати об'ємні наноструктурні матеріали з унікальними властивостями за допомогою сильного подрібнення зерен до нанорозмірів.

Для здійснення великих пластичних деформацій в принципі можна використовувати традиційні процеси обробки тиском: плющення, волочіння, пресування та ін. Проте цьому, перш за все, заважає недостатньо висока пластичність металів. Крім того, монотонне формозмінення заготовки (постійне збільшення довжини при плющенні і волочінні, зменшення висоти при осаджуванні), очевидно, приводить до того, що при великих деформаціях її розмір, хоч би в одному з напрямів, стає надзвичайно малим.

Дослідження показують, що ефект великих деформацій за певних умов можна отримати шляхом немонотонного формозмінення заготовок, що якраз і використовується в процесах обробки тиском, основною метою яких є накопичення деформації в заготовках, а не зміна їх форми. Саме такі процеси зараховують, в даний час, до ПД. Оскільки форма заготовки після ПД практично збігається з початковою, то є можливість їх багатократної обробки для накопичення достатньої деформації.

З одного боку, операції ПД є процесами обробки тиском. Тому їх реалізація неможлива без вирішення характерних для таких процесів завдань: визначення напружено-деформованого стану заготовки, розрахунку силових параметрів процесу, проектування та виготовлення деформувального інструменту й оснащення, підбору мастил і так далі. З іншого боку, ПД — це не звичайні операції обробки тиском, метою яких є, перш за все, формозмінення заготовок, а процеси, покликані формувати структуру матеріалів, що забезпечує задані фізико-механічні властивості. Для цього використовують цілий ряд відомих і принципово нових процесів накопичення пластичних деформацій. Тому для ефективного застосування ПД необхідно мати уявлення про можливості тих або інших схем навантаження в плані структуроутворення, про вплив температурно-швидкісних режимів деформації на структуру та властивості оброблюваних матеріалів. Нижче наведені найбільш поширені в даний час

схеми навантаження, які використовують для отримання субмікроструктур в об'ємних зразках (рис. 5.25 – 5.33) [19].

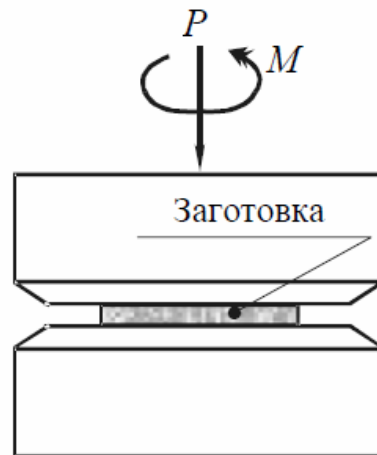


Рисунок 5.25 – Кручення під високим тиском (High Pressure Torsion)

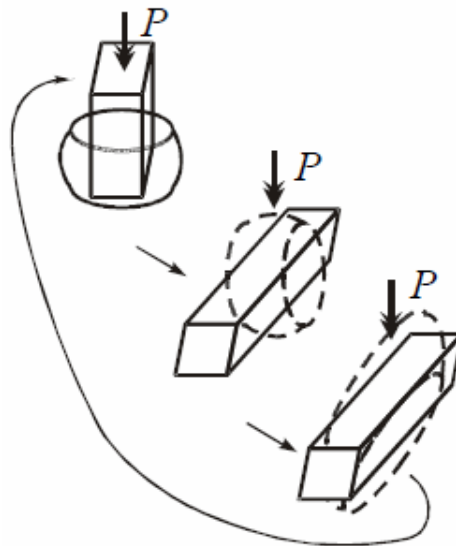


Рисунок 5.26 – Всестороннє кування (3D forging)

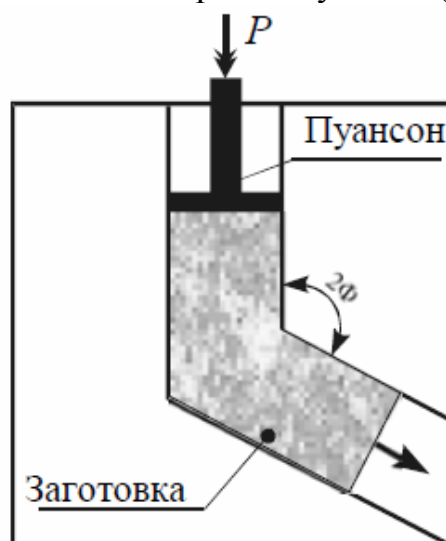


Рисунок 5.27 – Рівноканальна кутова екструзія (Equal channel angular extrusion)

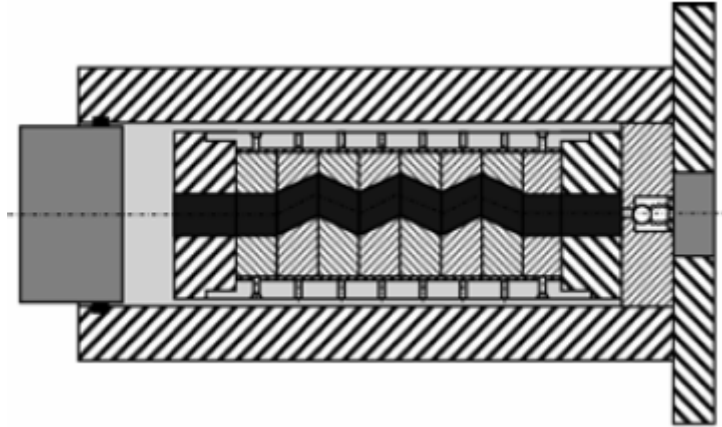


Рисунок 5.28 – Рівноканальна багатокутова екструзія (Equal channel multiangular extrusion)

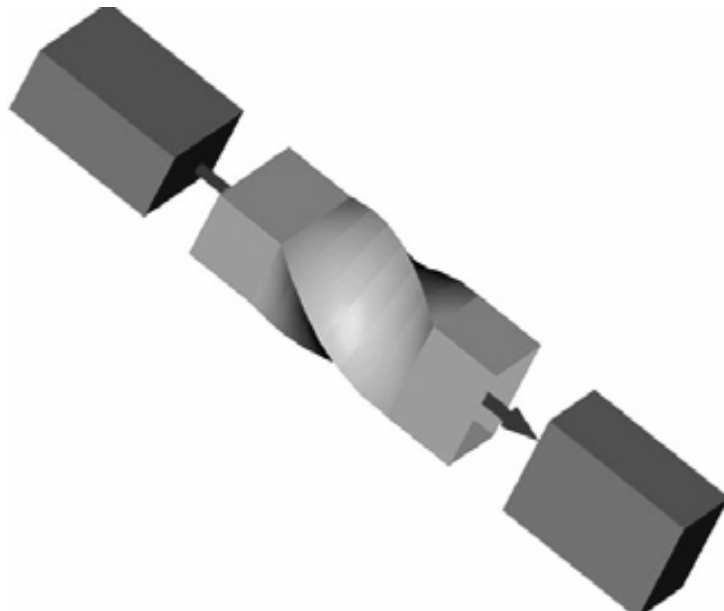


Рисунок 5.29 – Гвинтова екструзія (Twist extrusion)

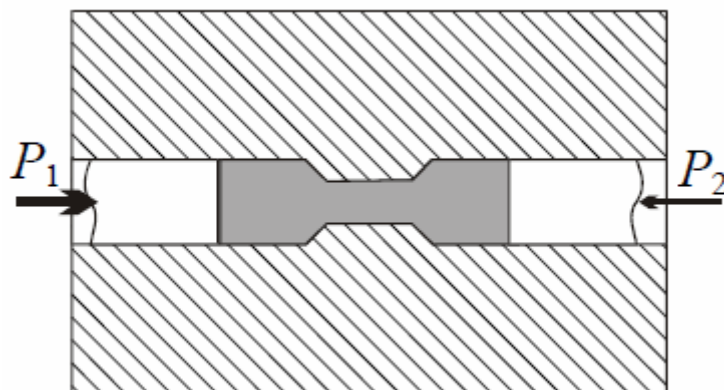


Рисунок 5.30 – Пісочний годинник (Sandglass)

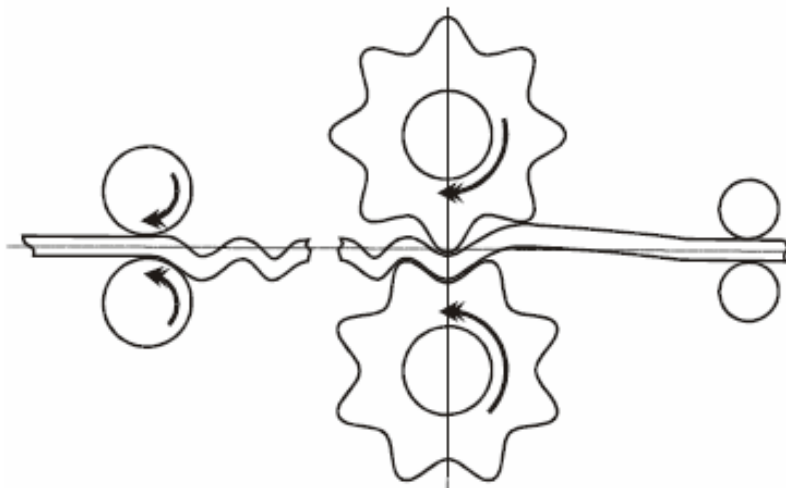


Рисунок 5.31 – Рифлення та випрямлення, які повторюються (Repetitive corrugation and straightening)

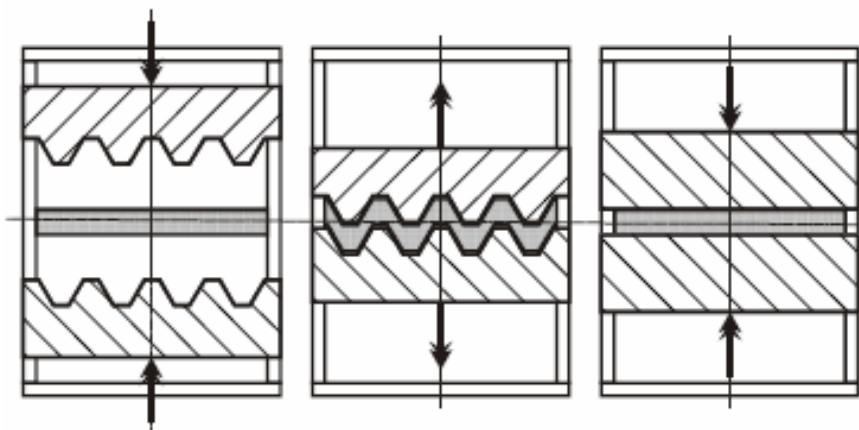


Рисунок 5.32 – Примусове рифлення пресуванням (Constrained Groove Pressing)

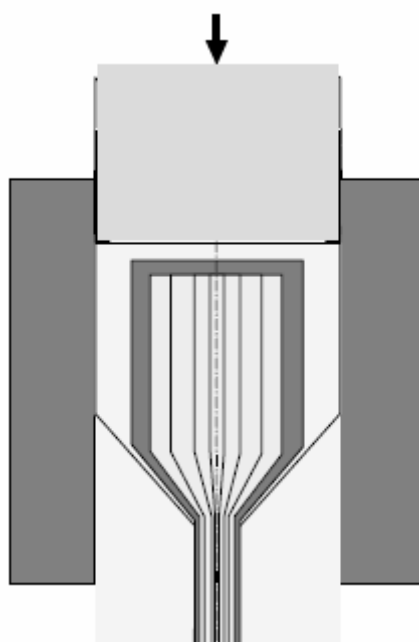


Рисунок 5.33 – Пакетна гідроекструзія (Vale hydroextrusion)



**Вплив гвинтової екструзії на структуру і властивості технічно чистого титану VT1-0.** Як приклад розглянемо вплив гвинтової екструзії на структуру і властивості технічно чистого титану VT1-0. Зразки титану VT1-0, після попередньої деформаційно-термічної обробки, піддавали деформації за схемою гидромеханічної екструзії. Матриця мала переріз  $14 \times 16 \text{ мм}^2$  і кут нахилу гвинтової лінії  $60^\circ$ . Деформація здійснювалася при кімнатній температурі. Тиск в контейнері дорівнював 700 МПа.

Структуру титану аналізували за допомогою оптичної мікроскопії на приладі «Neophot-32» при збільшеннях до 2000 крат (спостереження структури при великих збільшеннях здійснювали за допомогою імерсійного об'єктива) і електронної мікроскопії, що просвічує, на приладі JEM-100C. Середній розмір структурних елементів (зерен, фрагментів) розраховували методом січних.

Механічні властивості титану при випробуванні на розтягування (табл. 5.1) проводили на стандартних зразках згідно з ГОСТ 1497-84.

На рис. 5.34 наведена вихідна структура титану, а на рис. 5.35 – структури титану після одного і трьох проходів гвинтової екструзії [20].

Таблиця 5.1 – Механічні властивості зразків VT1-0 після деформації гвинтової екструзії

№ п/п	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\delta$ , %	ТО (Відпал $300^\circ\text{C}$ , 1 година)	Напрямок вирізання зразків	База, мм
Поч.*	470	400	30	Поч. стан	Поздовжній	25
1	882	800	15	Без ТО	Поперечний	5
2	790	725	19			
3	830	741	38	Після ТО		
4	900	733	37			
5	541	486	12	Без ТО	Поздовжній	12
6	471	440	13			
7	473	417	15	Після ТО		
8	523	465	15			

Початковий стан – гарячекатаний пруток. Мікротвердість вимірялась на поверхнях заготовки.

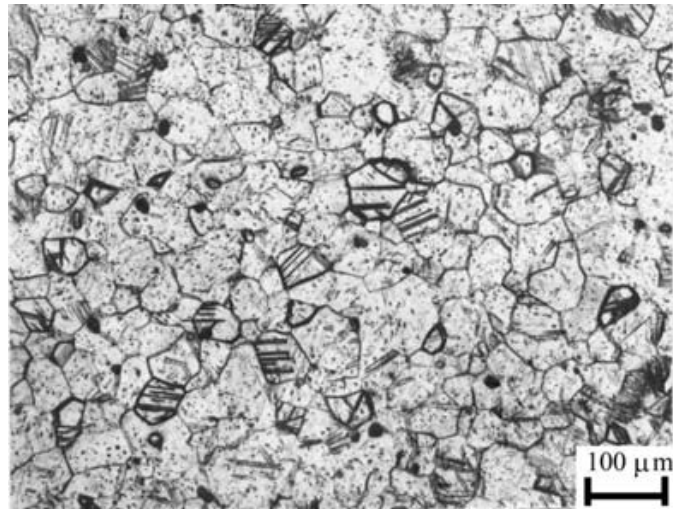
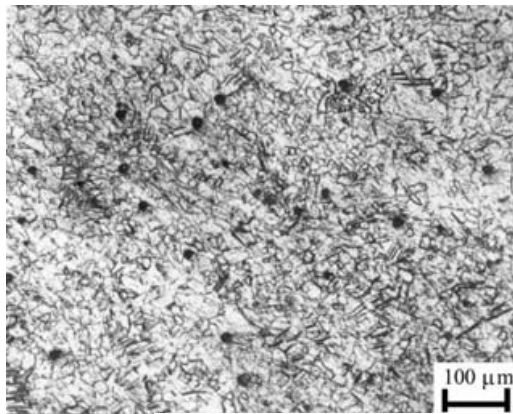
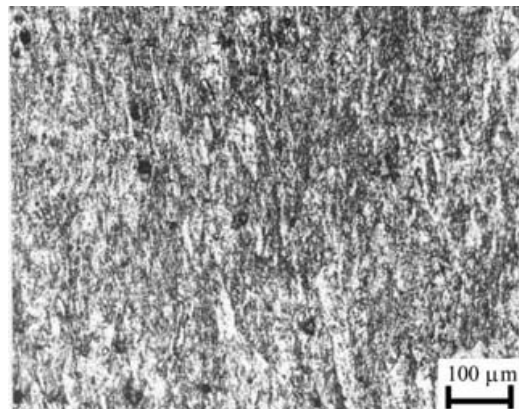


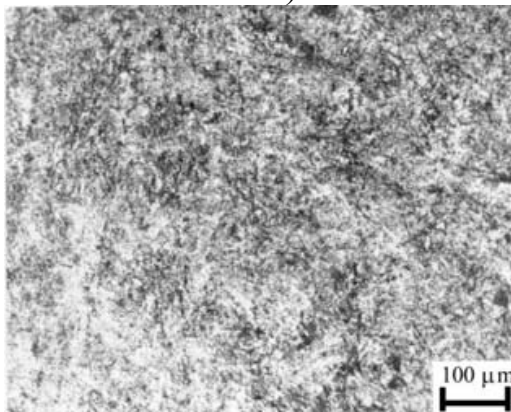
Рисунок 5.34 – Початкова структура зразків титану VT1-0  $\times 100$



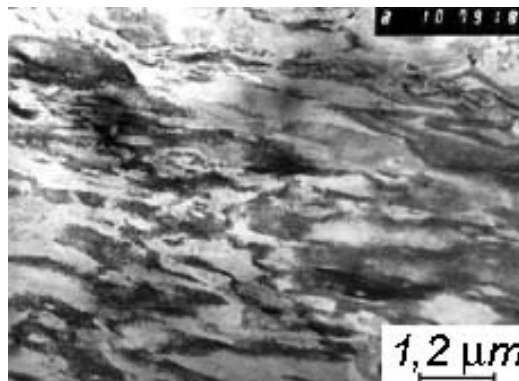
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.35 – Мікроструктури зразків титану VT1-0 після гвинтової екструзії: а) – 1 перехід ГЕ; б–г – 3 переходи ГЕ; б, в – оптична мікроскопія (у поперечному і поздовжньому напрямках відповідно), г – електронна мікроскопія (у поздовжньому напрямі)

Розрахунок показує, що максимальна інтенсивність деформації заготовки на перерізі за один прохід складала  $\epsilon_{1\max} = 1,38$ ; а мінімальна –  $\epsilon_{1\min} = 0,54$ . На квазімонотонних ділянках максимальна та мінімальна

інтенсивності деформації складала, відповідно 0,69 і 0,27.

Металографічний аналіз показав, що як в поперечному, так і в поздовжньому перерізах зразка титану зі зростанням кількості переходів при гвинтовій екструзії і, отже, зі збільшенням ступеня накопиченої деформації розмір зерен  $d$  різко зменшується. Якщо в структурі титану в початковому стані  $d \approx 25$  мкм, то після першого проходу  $d \leq 10$  мкм, а після трьох проходів  $d \leq 1$  мкм. При цьому ступінь однорідності розміру кристалітів зростає зі збільшенням числа переходів. У поздовжньому перерізі заготовки після трьох проходів спостерігається змішана структура, що складається з пластин і рівноосних фрагментів (рис. 5.35, г). Результати випробувань на розтяг після гвинтової екструзії показують, що, разом із значною зміною кристалічної структури, відбувається також істотна зміна рівня механічних властивостей титану (див. табл. 5.1).

З таблиці 5.1 видно, що після деформаційної обробки спостерігається значна анізотропія властивостей. У поздовжньому напрямі характеристики міцності заготовки трохи виросли при зниженні пластичності майже в два рази (зразки 5, 6). При цьому післядеформаційний відпал практично не вплинув на механічні властивості титану (зразки 7, 8).

У напрямі, перпендикулярному до осі заготовки, границя текучості і границя міцності титану виросли майже в два рази (зразки 1, 2), при цьому рівень пластичних характеристик знизився з 30% до 15–19%. Післядеформаційний низькотемпературний відпал (300 °С, 1 година) привів до зростання як характеристик міцності, так і пластичних характеристик (зразки 3, 4). Цікавий той факт, що рівень  $\delta$  став навіть вищим, ніж в початкових зразках (збільшився від 30% до 37–38%).

У нас поки що мало даних, щоб робити остаточні висновки щодо причин, які привели до такої зміни властивостей титану. Можливо це обумовлено його специфічною структурою. Проте безперечно, що свій внесок до формування властивостей внесли знакозмінність деформації та простий зсув по площині, ортогональній до осі заготовки. Дійсно, згідно з відомими даними, наведеними в літературі, знакозмінне кручення зразка слабо збільшує його границю текучості для подальшого розтягу уздовж осі кручення. У той же час інтенсивний простий зсув, при недостатньо високому рівні тиску, приводить до утворення пластів зародкових мікропор, що знижують пластичність в напрямі, перпендикулярному до площині зсуву. З аналізу літературних джерел [9] витікає, що властивості металу після гвинтової екструзії можна поліпшити шляхом порівняно невеликої додаткової пластичної деформації заготовки, відмінної від кручення навколо її осі. По-перше, це приведе до інтенсивного зміцнення матеріалу. По-друге – до часткового заліковування зародкових мікропор і підвищення пластичності (особливо, якщо додаткова деформація буде відбуватися в умовах достатньо високого тиску).

#### Контрольні запитання

1. Які переваги інтенсивної пластичної деформації?
2. Які структури називають ультрадрібнозернистими?
3. Властивості матеріалів в наноструктурному стані.
4. Яка різниця між наноструктурними матеріалами і матеріалами такого ж хімічного складу з набагато більшими розмірами елементів?
5. Як пояснити одночасне зростання міцності та пластичності металів після інтенсивної пластичної деформації?
6. Назвіть найбільш поширені в даний час схеми навантаження, що їх використовують для отримання субмікроструктур?
7. Як впливає гвинтова екструзія на структуру та механічні властивості чистого титану VT1-0?

## ЛІТЕРАТУРА

1. Карпинос Д. М. Новые композиционные материалы / Карпинос Д. М., Тучинский Л. И., Вишняков Л. Р. – К. : Вища школа, 1977. – 312 с.
2. Основы механики и технологии композиционных материалов : учебн. пос. / [Фрегер Г. Е., Аптекарь М. Д., Игнатъев Б. Б. и др.]. – К. : Аристей, 2004. – 524 с.
3. Шевченко В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / Шевченко В. Г. – М. : МГУ им М. В. Ломоносова, 2010. – 98 с.
4. Anke Krueger, Ed. *Carbon Materials and Nanotechnology*. 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
5. Gate-controlled guiding of electrons in graphene / J. R. Williams, Tony Low, M. S. Lundstrom & C. M. Marcus / *Nature Nanotechnology* 6, 222–225 (2011) doi:10.1038/nnano.2011.3
6. S. Mouras et al. Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides // *Revue de chimie minerale* (1987). ISSN 0035-1032. – V. 24. – № 5. – P. 572–582.
7. A. K. Geim i K. S. Novoselov / The rise of graphene в *Nature Materials*
8. K. S. Novoselov, A. K. Geim et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films в *Science*
9. Anke Krueger, Ed. *Carbon Materials and Nanotechnology*. 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
10. Саранчук В. И. Углерод: неизвестное об известном / Саранчу В. И. и др. – Донецк : УК Центр, 2006.
11. Ефремкин А. Ф. Структурные особенности диенстирольных термоэластопластов, модифицированных мономерами / А. Ф. Ефремкин, В. Б. Иванов, А. П. Романюк, В. В. Шибанов // *Ж. ВМС. А.* – 1990. – Т. 32. – № 9. – С. 1995–2001.
12. Иванов В. Б. Кинетика полимеризации в диенстирольных блок-сополимерах / В. Б. Иванов, А. П. Романюк, В. В. Шибанов // *Ж. ВМС.* – 1993. – Т. 35. – №2. – С. 119–124.
13. Ван-Чин-Сян Ю. Я. Дослідження пошарової полімеризації трикомпонентних систем на основі термоеластопласту / Ю. Я. Ван-Чин-Сян, О. П. Романюк // *Вісник НУ «Львівська політехніка»* – № 426. – Львів. – 2001. – С. 24–28.
14. Мала гірнича енциклопедія. В 3-х т. ; За ред. В. С. Білецького. – Донецьк : «Донбас», 2004. — ISBN 966-7804-14-3.
15. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes / Darren J. Lipomi, Michael Vosgueritchian, Benjamin C-K. Tee, Sondra L. Hellstrom, Jennifer A. Lee, Courtney H. Fox & Zhenan Bao / *Nature Nanotechnology* 6, 788–792 (2011)

doi:10.1038/nnano.2011.184

16. Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver / Kyoung-Yong Chun, Youngseok Oh, Jonghyun Rho, Jong-Hyun Ahn, Young-Jin Kim, Hyouk Ryeol Choi & Seunghyun Baik / *Nature Nanotechnology* 5, 853–857 (2010) doi:10.1038/nnano.2010.232 / Received 09 July 2010 Accepted 25 October 2010 Published online 28 November 2010
17. Flexible solid state lithium batteries based on graphene inks / Di Wei, Piers Andrew, Huafeng Yang, Yuanyuan Jiang, Fenghua Li, Changsheng Shan, Weidong Ruan, Dongxue Han, Li Niu, Chris Bower, Tapani Ryhanen, Markku Rouvala, Gehan A. J. Amaratunga and Ari Ivaska / *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 9762-9767 / DOI: 10.1039/C1JM10826C
18. Ultralight Metallic Microlattices / T. A. Schaedler<sup>1,\*</sup>, A. J. Jacobsen<sup>1</sup>, A. Torrents<sup>2</sup>, A. E. Sorensen<sup>1</sup>, J. Lian<sup>3</sup>, J. R. Greer<sup>3</sup>, L. Valdevit<sup>2</sup>, W. B. Carter<sup>1</sup> / *Science* 18 November 2011: Vol. 334 no. 6058 pp. 962-965 / DOI: 10.1126/science.1211649
19. Бейгельзимер Я. Е. Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций / [Я. Е. Бейгельзимер, В. Н. Варюхин, Д. В. Орлов, С. Г. Сынков]. – Донецк : Фирма ТЕАН, 2003. – 87 с.

*Навчальне видання*

**Буренніков Юрій Анатолійович  
Сивак Іван Онуфрійович  
Сухоруков Сергій Іванович**

**НОВІ МАТЕРІАЛИ  
ТА КОМПОЗИТИ**

Навчальний посібник

Редактор В. Дружиніна

Оригінал-макет підготовлено С. Сухоруковим

Підписано до друку  
Формат 29,7×42 1/4. Папір офсетний.  
Гарнітура Times New Roman.  
Друк різнографічний. Ум. друк. арк.  
Тираж        прим. Зам. №

Вінницький національний технічний університет,  
навчально-методичний відділ ВНТУ.  
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,  
ВНТУ, ГНК, к. 114.  
Тел. (0432) 59-85-32.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано у Вінницькому національному технічному університеті  
в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі.  
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,  
ВНТУ, ГНК, к. 114.  
Тел. (0432) 59-87-38.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.