

определенной дислокационной структуры, также как и повышение плотности (устранение остаточной пористости).

Следует заметить, что приведенное выше разделение технологических операций довольно условно: на практике многие операции для конкретного материала могут быть совмещены. Так, горячая обработка давлением порошковых объектов (например, ковка или экструзия) могут использоваться непосредственно для консолидации. Например, можно получать металлические листы с помощью горячей прокатки порошка в эластичной оболочке.

Порошковая металлургия интенсивно развивается, начиная с 70-х годов XX в., когда таким способом начали получать жаропрочные материалы для космического применения. Например, панели теплозащиты, упрочненные стойкими к коагуляции частицами окислов. В настоящее время детали, полученные из порошков, широко применяются в самых разных областях техники, например при производстве автомобилей.

## 2.2. Композиционные материалы

Композиционные материалы представляют собой металлические и неметаллические матрицы (основы) с заданным распределением в них упрочнителей (волокон, дисперсных частиц и др.); при этом эффективно используются индивидуальные свойства составляющих композиции. Применительно к конструкционным материалам возможно сочетание высокой прочности, создаваемой волокнами упрочнителя, и пластичности, обеспечиваемой матрицей.

По характеру структуры композиционные материалы подразделяются в зависимости от размерности материала-упрочнителя:

волокнистые, упрочненные непрерывными волокнами или нитевидными кристаллами (одномерные),

дисперсноупрочненные, полученные путем введения в металлическую матрицу дисперсных частиц упрочнителей (нуль-мерные),

слоистые, созданные путем прессования или прокатки разнородных материалов (двумерные).

Комбинируя объемное содержание компонентов, можно в зависимости от назначения получать материалы с требуемыми значениями прочности, жаропрочности, модуля упругости, абразивной стойкости, а также создавать композиции с необходимыми магнитными, диэлектрическими, радиопоглощающими и другими специальными свойствами. В том числе возможны сочетания веществ, не встречающиеся в природе.

Волокнистые композиционные материалы, армированные нитевидными кристаллами и непрерывными волокнами тугоплавких соединений и элементов (SiC,  $Al_2O_3$ , бор, углерод и др.) появились в числе конструкционных материалов в XX в. Однако принципы армирования для упрочнения известны в технике с глубокой древности, когда использовали тростник для армирования глины при постройке жилищ, или железными прутьями укрепляли мраморные колонны при постройке дворцов и храмов. Примером композиционного материала является железобетон, представляющий собой сочетание бетона, работающего на сжатие, и стальной арматуры, работающей на растяжение.

Успешному развитию современных композиционных материалов содействовали:

- разработка и применение в конструкциях волокнистых стеклопластиков, обладающих высокой удельной прочностью (1940–50 гг.);
- открытие высокой прочности, приближающейся к теоретической, нитевидных кристаллов и доказательства возможности использования их для упрочнения металлических и неметаллических материалов (1950–60 гг.);
- разработка новых армирующих материалов – высокопрочных и высокомодульных непрерывных волокон бора, углерода,  $Al_2O_3$ , SiC и волокон других неорганических тугоплавких соединений, а также упрочнителей на основе металлов (1960–70 гг.).

В технике широкое распространение получили волокнистые композиционные материалы, армированные высокопрочными и

высокомодульными непрерывными волокнами, в которых армирующие элементы несут основную нагрузку, тогда как матрица передаёт напряжения волокнам. Чаще всего под термином «композиционные материалы» подразумевают именно такие материалы.

Весьма перспективны композиты, армированные нитевидными кристаллами (усами) керамических, полимерных и др. материалов. Размеры усов обычно составляют от долей до нескольких микрометров по диаметру и примерно 10–15 мм по длине.

Таблица 2.2

**Свойства нитевидных кристаллов и непрерывных волокон**

Волокно	Температура плавления, °C	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_B$ , ГН/м <sup>2</sup>	Удельная прочность, МН·м/кг	Модуль упругости, ГН/м <sup>2</sup>	Удельный модуль упругости, МН·м/кг
<b>Непрерывные волокна</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	3960	21	0,53	450	113
B	2170	2630	35	1,33	420	160
C	3650	1700	25	1,47	250—400	147—235
B <sub>4</sub> C	2450	2360	23	0,98	490	208
SiC	2650	3900	25	0,64	480	123
W	3400	19400	42	0,22	410	21
Mo	2620	10200	22	0,21	360	35
Be	1285	1850	15	0,81	240	130
<b>Нитевидные кристаллы (усы)</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	3960	28*	7,1	500	126
AlN	2400	3300	15*	4,55	380	115
B <sub>4</sub> C	2450	2520	14*	5,55	480	190
SiC	2650	3210	27*	8,4	580	180
Si <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	1900	3180	15*	4,72	495	155
C	3650	1700	21*	12,35	700	410

\*максимальные значения

**Углеродные волокна** получают термической обработкой химических или природных органических волокон (чаще всего вискозных и полиакрилонитрильных), при которой в материале волокна остаются главным образом атомы углерода. Волокна могут иметь разнообразную текстильную форму, возможна переработка исходного сырья в тканые и нетканые материалы с использованием обычного текстильного оборудования (непрерывные или штапельные нити, жгуты, ленты, войлок, ткани и др.). Затем проводится термообработка. Ее температура может составлять менее 900°C (в результате волокна будут содержать 85 – 90 % углерода), 900 – 1500 °C (95-99 %) или 1500 – 3000 °C (более 99 %).

Углеродные волокна имеют исключительно высокую теплостойкость: при тепловом воздействии вплоть до 1600 – 2000°C в отсутствии кислорода механические показатели волокна не изменяются. Это предопределяет возможность применения их для тепловых экранов и теплоизоляционного материала в высокотемпературной технике. На основе углеродных волокон изготавливают армированные пластики, которые отличаются высокой устойчивостью к агрессивным химическим средам.

На основе высокопрочных углеродных волокон с использованием полимерных связующих получают конструкционные углеродопласти – важную группу композиционных материалов, используемых в авиастроении (обеспечивают снижение массы деталей фюзеляжа, крыла, оперения самолёта на 15 – 50 %). Из них изготавливают детали самолетов скоростной авиации и космических летательных аппаратов, спортивный инвентарь (например, лыжи), химическое оборудование; используют в судо- и автомобилестроении.

Важнейшими технологическими методами изготовления композитов являются: пропитка армирующих волокон матричным материалом; формование в пресс-форме лент упрочнителя и матрицы, получаемых намоткой; холодное прессование обоих компонентов с последующим спеканием; электрохимическое нанесение покрытий на волокна с последующим прессованием; осаждение матрицы плазменным напылением на

упрочнитель с последующим обжатием; пакетная диффузионная сварка монослойных лент компонентов; совместная прокатка армирующих элементов с матрицей, порошковая металлургия для дисперсно-упрочненных материалов и другие.

Критическое объемное содержание упрочнителя, как правило, составляет 10 – 15 % по объему изделия, меньшее содержание не оказывает существенного влияния на свойства матрицы. Важным параметром является близость значений коэффициента термического расширения матрицы и волокна, особенно для жаропрочных материалов, слишком большое несовпадение их может привести в значительным термическим напряжениям и развитию трещины.

Таблица 2.3

**Механические свойства волокнистых композиционных материалов с непрерывными волокнами**

Матрица (основа)	Упрочнитель, объемное содержание, %		$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_B$ , ГН/м <sup>3</sup>	Удельная прочность, кН·м/кг	Модуль упругости, ГН/м <sup>3</sup>
Ni	W проволока	40	12500	8	64	265
	Mo проволока	50	9300	7	75	235
Ti	Карбид кремния	25	4000	9	227	210
Al	Борное волокно	45	2600	11	420	240
	Стальная проволока	25	4200	12	280	105
Mg	Углеродн. волокно	50	1600	12	737	168
Полимер	Борное волокно	60	1900	14	736	260

Возможны различные типы взаимодействия на границе упрочнитель – матрица:

1. Компоненты не взаимодействуют (нерасторимы и не вступают в химические реакции). Поверхность контакта практически не имеет толщины. Сцепление упрочнитель – матрица число механическое, на трении. Чем более гладкие волокна использованы в композиции, тем слабее связь.

2. Компоненты растворимы с образованием твердого раствора, в этом случае имеет смысл рассматривать две поверхности пограничного слоя: внешнюю и внутреннюю по отношению к волокну. Сцепление на границе волокно-матрица более прочное, чем в первом случае. Требуется предварительная очистка волокон от адсорбированных газов, пленок примесей и окислов; так готовят композиции, например, с углеродными волокнами.

3. Компоненты образуют при взаимодействии фазы – интерметаллиды, карбиды и т.д. Трудность в этом случае состоит в том, что трещина, зарождаясь в хрупком пограничном слое, приводит к зарождению трещины в волокне.

Отдельной проблемой является выбор оптимального диаметра волокна: при малом диаметре его материал может полностью прореагировать с матрицей, при слишком большом – ухудшаются свойства композиции.

Уменьшить слишком сильное взаимодействие на границе упрочнитель-матрица можно с помощью легирования матрицы, создания защитных барьерных слоев на волокнах; применения скоростных методов (и по возможности – низкотемпературных) получения деталей, чтобы уменьшить время взаимодействия.

Образование интерметаллида на границе волокно-матрица ухудшает механические свойства композита, но в ряде случаев такого выделения специально добиваются, например, при получении гибких сверхпроводящих проводов из композиции волокон ниобия в матрице из оловянной бронзы (Cu – Sn). Технология изготовления композита заключается в совместном

холодном волочении бронзовых и ниобиевых (18 мас. %) прутков, средний поперечный размер ниобиевых волокон составляет около 100 нм. Отжиг готового композита приводит к образованию на границе волокно-матрица слоя интерметаллического соединения  $Nb_3Sn$  – сверхпроводящего, но при этом чрезвычайно хрупкого. Такой слой не мог бы быть привнесен в композит извне.

Волокнистые композиты анизотропны. Механические свойства их определяются не только свойствами самих волокон, но и их ориентацией, объёмным содержанием, способностью матрицы передавать волокнам приложенную нагрузку и др. Диаметр непрерывных волокон углерода, бора, а также тугоплавких соединений ( $B_4C$ ,  $SiC$  и др.) обычно составляет 100 – 150 мкм. Композиты, в отличие от монолитных сплавов, обладают высокой усталостной прочностью, которая, например, для алюминиевых сплавов составляет 130-150 МН/м<sup>2</sup>, в то время как у армированного борным волокном алюминиевого сплава около 500 МН/м<sup>2</sup> (база  $10^7$  циклов). Временное сопротивление и модуль упругости композита на основе алюминия с волокнами бора в 2 раза больше, чем у алюминиевых сплавов В-95 и АК4-1. Такие материалы не чувствительны к надрезу.

В узлах конструкций, требующих наибольшего упрочнения, армирующие волокна располагаются по направлению приложенной нагрузки. Цилиндрические изделия и другие тела вращения (например, сосуды высокого давления) армируют волокнами, ориентируя их в продольном и поперечном направлениях. Увеличение прочности и надежности в работе цилиндрических корпусов, а также уменьшение их массы достигается внешним армированием узлов конструкций высокопрочными и высокомодульными волокнами, что позволяет повысить в 1,5 – 2 раза удельную конструктивную прочность по сравнению с цельнометаллическими корпусами. Упрочнение материалов волокнами из тугоплавких веществ значительно повышает их жаропрочность. Например, армирование никелевого сплава вольфрамовым волокном (проволокой) позволяет повысить его жаропрочность при 1100 °С в 2 раза.

Разрабатываются композиты со специальными свойствами, например: радиопрозрачные материалы и радиопоглощающие материалы, с малым коэффициентом линейного термического расширения, с высоким удельным модулем упругости и другие.

**Жаропрочные материалы** используются для тепловой защиты орбитальных космических аппаратов и в авиации, а также в энергетическом турбостроении. Применение композиционных материалов на никелевой или кобальтовой основе, упрочненных дисперсными частицами окислов, позволяет увеличить уровень рабочих температур оборудования от 1000°C до 1300°C, а на основе тугоплавких металлов и соединений – до 1500–2000°C. Повышение прочностных и упругих свойств материалов позволяет существенно облегчить конструкции, а увеличение рабочих температур этих материалов дает возможность повысить мощность двигателей. Однако такие материалы не могут полностью заменить традиционные литые жаропрочные материалы, упрочненные за счет выделения из твердого раствора дисперсных частиц интерметаллидной фазы. Литые материалы имеют преимущества в том случае, когда деталь сильно нагружена, поскольку требуется высокое сцепление упрочняющих частиц с матрицей, или в том случае, когда условия эксплуатации требуют применения деталей в монокристаллическом состоянии (например, турбинные лопатки авиационных двигателей).

**Твердые сплавы** – особый класс износостойких материалов большой твердости, которая незначительно меняется при нагреве. Спечённые твердые сплавы – композиционные материалы, состоящие из карбида, связанного металлом или сплавом, получают методом порошковой металлургии. Их основой чаще всего являются карбиды вольфрама или титана, сложные карбиды вольфрама и титана (или тантала), карбонитрид титана, в качестве металла-связки обычно используют кобальт, реже – никель, его сплав с молибденом, сталь. Впервые спечённый твердый сплав получен из карбида вольфрама и кобальта в Германии в 1923 г., промышленное производство начато в 1926 г. (сплав 94 % WC и 6 % Co). В СССР первый твердый сплав из

карбида вольфрама (90 %) и кобальта (10 %) – сплав «победит» был создан в 1929 г.

Основу выпуска композиционных твердых сплавов составляют вольфрамовые (вольфрамокобальтовые) с 3-25 % Со, титановольфрамовые с 4 – 40 % TiC и 4 – 12 % Со и титано-тантало-вольфрамовые твердые сплавы. Эти группы обозначают буквами ВК, ТК и ТТК с цифрами: после Т указывают содержание (%) карбида титана, после ТТ – суммы карбидов титана и тантала, а после К – кобальта; в сплавах ВК после цифры иногда добавляют буквы В, М или ОМ, указывающие на крупность зёрен карбида вольфрама (крупно-, мелко-, особомелкозернистые сплавы). Например, ВК6М — сплав на основе карбида вольфрама с 6 % Со, мелкозернистый. Эти сплавы характеризуются большой твёрдостью (86-92 HRA), прочностью (у сплавов ВК временное сопротивление при изгибе достигает 1000–2500 МПа, при сжатии 3200–5900 МПа, в зависимости от содержания кобальта; у сплавов ТК – соответственно 1150–1600 МПа и 3800– 6500 МПа), и высокой износостойкостью (эти свойства сохраняются на достаточно высоком уровне даже при нагреве до 800–900°C), а также электро- и теплопроводностью.

Все большее значение приобретает производство безвольфрамовых твердых сплавов. Их выпуск позволяет заменить относительно дорогой вольфрам более дешёвыми металлами. Чрезвычайно важное направление развития производства твердых сплавов – быстро возрастающий выпуск неперетачиваемых режущих пластинок с тонкими (толщиной 5–15 мкм) покрытиями из карбонитрида, карбида или нитрида титана, имеющих нанокристаллическую структуру (повышение стойкости при резании в 3–10 раз). Применение режущего инструмента с такими пластинками особенно перспективно на автоматических линиях обработки резанием деталей машин в автомобильной и др. отраслях промышленности.

К композиционным материалам относятся также материалы, полученные **направленной кристаллизацией эвтектических структур** (естественные композиты). В таких материалах естественным образом

обеспечено высокое сцепление между волокнами упрочнителя и матрицей; главная их проблема – сохранение морфологии волокон в процессе нагрева, эксплуатации и т.д.

Распространение трещины в композиционном материале начинается с разрушения отдельных волокон. Существенное торможение трещины происходит из-за расслоения по границе матрица-волокно на каждом шаге распространения трещины (рис. 2.3). В результате разрушение оказывается существенно замедленным.

Разрыв одного волокна не приводит к разрушению образца в целом. Последовательный разрыв волокон по мере продвижения трещины приводит к тому, что на кривой растяжения волокнистого композита появляются характерные скачки, каждый из которых соответствует разрыву одного волокна (рис. 2.4).

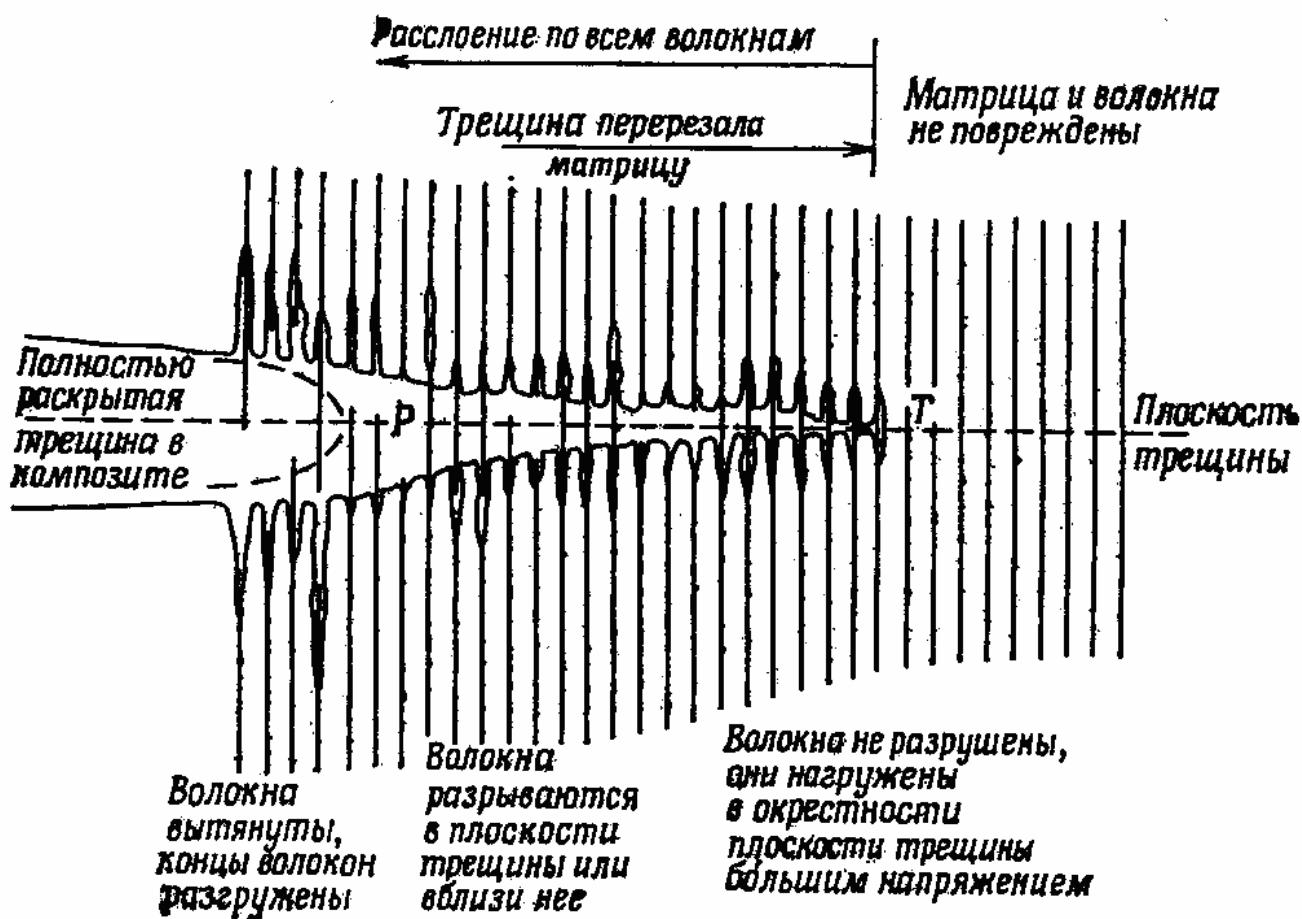


Рис. 2.3. Распространение трещины в волокнистом композиционном материале

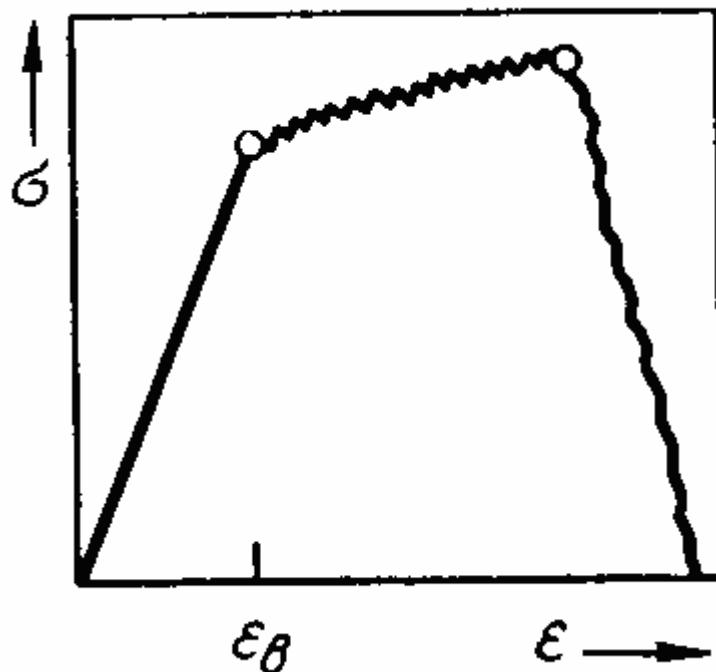


Рис. 2.4. Кривая деформации композита

Области применения композитов многочисленны; кроме авиационно-космической, ракетной и других специальных отраслей техники, они могут быть успешно применены в автомобильной промышленности – для деталей двигателей и кузовов автомашин; в машиностроении – для корпусов и деталей машин; в горнорудной промышленности – для бурового инструмента, буровых машин и др.; в металлургической промышленности – в качестве огнеупорных материалов для футеровки печей, кожухов и другой арматуры печей, наконечников термопар; в строительстве – для пролетов мостов, опор мостовых ферм, панелей для высотных сборных сооружений и др.; в химической промышленности – для автоклавов, цистерн, аппаратов сернокислотного производства, емкостей для хранения и перевозки нефтепродуктов и др.; в текстильной промышленности – для деталей прядильных машин, ткацких станков и др.; в сельскохозяйственном машиностроении – для режущих частей плугов, дисковых косилок, деталей тракторов и др.; в бытовой технике – для деталей стиральных машин, рам гоночных велосипедов, деталей радиоаппаратуры и др.

## 2.3. Субмикрокристаллические материалы. Сверхпластичность

Под субмикрокристаллическим состоянием материала понимается структура с зерном порядка нескольких микрометров. Такое состояние может быть создано как традиционными методами (модифицирование сплава при плавке; пластическая деформация и рекристаллизация), так и методами порошковой металлургии.

По мере уменьшения размера зерна возрастает твердость материала и происходит значительное его упрочнение (табл. 2.4), что связано с наличием большого количества границ зерен, выступающих в роли барьеров при движении дислокаций. Именно поэтому при низких температурах ультрамелкозернистые материалы высокопрочны и успешно противостоят деформации. Следует подчеркнуть, что дислокации принимают участие в деформации таких материалов при комнатной температуре.

При высоких температурах наличие границ, являющихся источниками или стоками дефектов, повышает пластичность. В субмикрокристаллических материалах сочетание дислокационной деформации и диффузионного массопереноса в приграничных областях приводит к высокой пластичности, проявляющейся в специфическом механизме деформации поликристаллов – "проскальзывании" по границам зерен, в котором участвуют только пограничные области без деформации внутреннего объема зерна (рис. 2.5). Результатом является состояние сверхпластичности, что в некоторых случаях обеспечивает деформацию более 1000 %.



Рис. 2.5. Перемещение зёрен относительно друг друга за счет проскальзывания зерна по границам

**Сверхпластичность** проявляется как резкое увеличение пластичности сплава при значительном снижении напряжения течения (рис. 2.6). Это явление было обнаружено на цинковых сплавах Zn – 22 % Al, имеющих субмикрокристаллическую структуру, и наблюдается в условиях деформации в диапазоне 0,4–0,8  $T_{\text{пл}}$ . Проявление сверхпластичности не зависит от способа получения субмикрокристаллической структуры.

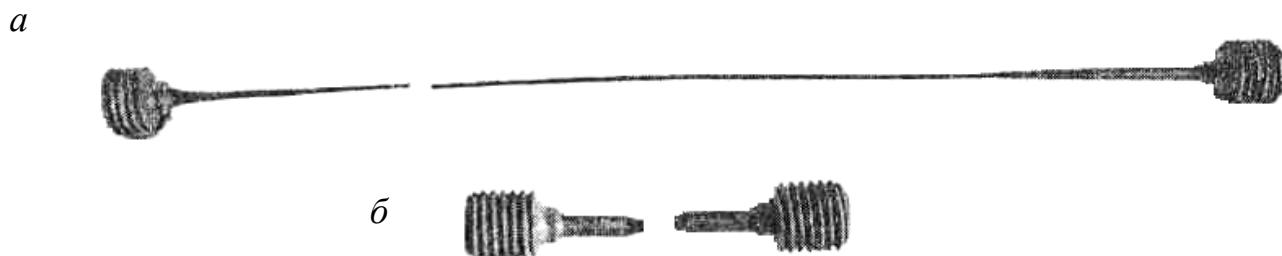


Рис. 2.6. Образцы сплава Zn – 22 % Al после испытаний на растяжение при 250°C: *а* – субмикрокристаллическое состояние; *б* – крупнокристаллическое состояние

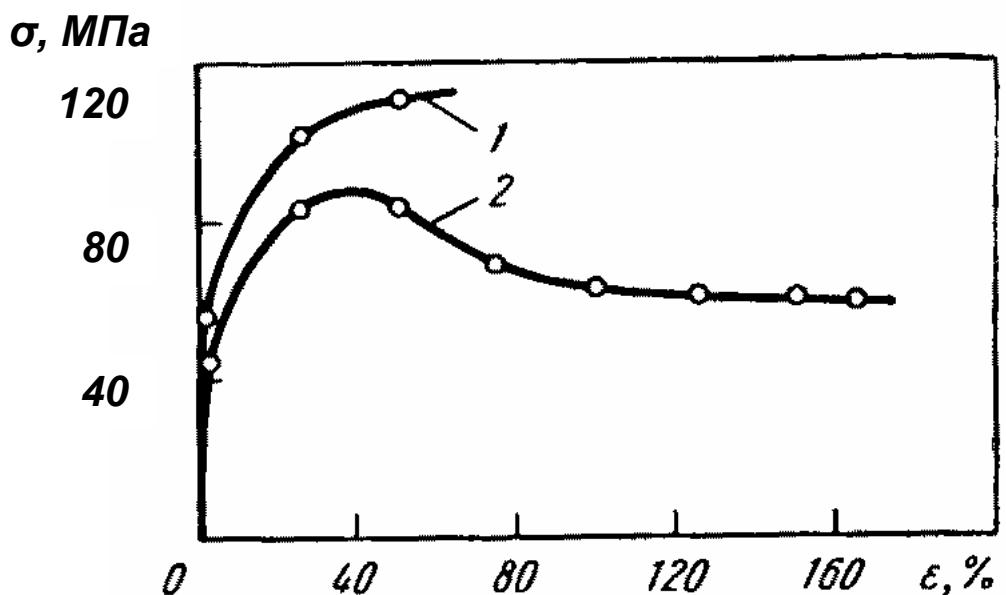


Рис. 2.7. Истинные кривые напряжение-деформация для никелевого сплава (нихром) при 800°C,  $\square = 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ : 1 – размер зерна 100 мкм; 2 – 4 мкм

Характер кривых напряжение-деформация при сверхпластическом течении сплава указывает на то, что в этих условиях деформация осуществляется без заметного упрочнения (рис. 2.7). Происходит

значительное равномерное удлинение образца без образования шейки. Существенным параметром является также скорость деформации.

Таблица 2.4

### Влияние условий деформации на параметры сверхпластического течения

Материал	Размер зерен, мкм	Условия деформации		Относительное удлинение, $\delta$ , %
		T, °C	скорость $\square$ , $\text{с}^{-1}$	
Zn – 22 % Al	0,5	250	$5 \cdot 10^{-1}$	800
Zn – 38 % Pb	1,2	20	$2 \cdot 10^{-3}$	850
Zn – 0,4 % Al	0,7	20	$2 \cdot 10^{-4}$	650
Нихром	2	1000	$7 \cdot 10^{-2}$	190
Ti-6 % Al-4 % V	6	950	$4 \cdot 10^{-4}$	1600

Наиболее часто явление сверхпластичности наблюдается в эвтектических или эвтектоидных сплавах. Быстрое укрупнение зерен при нагреве образца является препятствием для осуществления сверхпластичности в однофазных металлических материалах, даже если их удалось получить в ультрамелкозернистом состоянии при комнатной температуре.

Обрабатываемые давлением цинковые сплавы в состоянии сверхпластичности применяются в различных областях техники для изготовления изделий глубокой штамповкой или пневмоформовкой.

## 2.4. Нанотехнология

Нанотехнология как междисциплинарное направление сформировалось в мировой науке и технике в последние 15 – 20 лет. Под наноструктурными материалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых (кристаллиты, волокна, слои, поры) имеют размеры примерно от 1 до 100 нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ).

Подавляющее большинство наноматериалов по своей природе неравновесны. Характерные особенности структуры наноматериалов: