

УДК 620.22-419.8
Б69

Рецензент
доктор технических наук, профессор *В.С. Панов*

Блинков И.В., Челноков В.С.

Б69 Композиционные материалы: Курс лекций. – М.: МИСиС, 2004. – 105 с.

Рассмотрены классификация композиционных материалов и основные требования, предъявляемые к ним и компонентам их составляющим. Выделены две основные группы композиционных материалов: дисперсно-упрочненные и волокнистые. Рассмотрены их особенности и механизмы работы. Особое внимание уделено высокотемпературным композиционным материалам на органической основе, используемым, главным образом, в качестве теплозащитных материалов. Рассматриваются их свойства, процессы, протекающие при получении и эксплуатации таких материалов. Даны основные механизмы процессов. Приведены примеры термодинамических расчетов высокотемпературных процессов и кинетические данные.

Настоящее пособие соответствует программе учебной дисциплины «Композиционные материалы», специальность 070800.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Общая характеристика композиционных материалов	7
2. Классификация композиционных материалов	10
3. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы	15
4. Волокнистые композиционные материалы	18
5. Композиционные высокотемпературные теплозащитные материалы	24
6. Механизмы разрушения теплозащитных материалов	38
6.1. Термическое разложение	38
6.2. Химическое взаимодействие теплозащитных материалов со средой	44
6.2.1. Химическое взаимодействие с кислородом и кислородсодержащими компонентами газовой среды	44
6.2.2. Химическое взаимодействие с конденсированными компонентами газового потока	54
6.3. Химическое взаимодействие компонентов композиционного материала и композиционного материала с компонентами газового потока	85
6.4. Механизм разрушения теплозащитных материалов с участием процесса плавления	94
6.5. Химико-механическая эрозия структурно-неоднородных материалов	97
6.6. Тепломеханическое разрушение теплозащитных материалов	99
6.7. Сублимация	102
Библиографический список	104

ВВЕДЕНИЕ

Появление композиционных материалов было обусловлено стремлением создать материал, наиболее полно отвечающий многочисленным требованиям, выдвигаемым со стороны различных потребителей.

Действительно, не существует универсального высокотемпературного материала, который бы удовлетворял всем требованиям, предъявляемым к нему со стороны высокотемпературной техники. Поэтому, для работы в определенных условиях разработаны различные типы высокотемпературных материалов. Они обладают набором характеристик, позволяющим использовать их для определенных назначений. Так, в зависимости от условий эксплуатации, на первый план могут выступать жаропрочность и тугоплавкость. В других случаях от материала требуется жаростойкость и высокая температура плавления и т.д. Например, высокотемпературные материалы на основе тугоплавких металлов и графита обладают высокими температурами плавления, но имеют низкую жаростойкость и требуют, как правило, создания на рабочей поверхности защитных покрытий, способных противостоять воздействию агрессивных сред при высоких температурах. Тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и т.п.) характеризуются высокой жаростойкостью, но имеют низкие параметры термостойкости, ударной вязкости и прочности при растяжении.

Устранить, в определенной мере, указанные недостатки можно созданием систем, включающих материалы по свойствам дополняющие друг друга. К таким системам относятся композиционные материалы. Существует огромное количество композиционных материалов, применяемых в самых разнообразных отраслях техники. В высокотемпературной технике композиционные материалы могут использоваться для изготовления конструкций и деталей машин воспринимающих механические нагрузки; в качестве теплозащитных материалов и для других назначений. В конструкциях материалы могут испытывать различные воздействия, которые можно классифицировать по:

- видам нагрузки,
- характеру нагружения,
- воздействию окружающей среды.

К видам нагрузки можно отнести растяжение, сжатие, изгиб.

По характеру различают нагрузки статические и динамические. Окружающая среда может быть окислительной, восстановительной, нейтральной, вакуум и т.д.

Перечисленные факторы определяют комплекс конструкционно-эксплуатационных требований, предъявляемых к композиционным материалам. Механические, физические и другие свойства композиционных материалов определяют способность материалов удовлетворять комплексу требований, предъявляемых к ним в зависимости от области применения.

Помимо конструкционно-эксплуатационных требований, очень важное значение имеют требования по технологичности материала. Технологические свойства должны обеспечивать возможность изготовления того или иного изделия из данного материала с минимальной трудоемкостью. Технологичность материала характеризуется способностью его приобретать заданную форму под действием различных факторов, например, температуры, давления и т.д., подвергаться механической обработке, соединяться различными методами (сваркой, пайкой, склеиванием и пр.) с другими материалами. Особое значение технологичность материала приобретает при массовом производстве.

Очень важной областью применения композиционных материалов является их использование для тепловой защиты. Современные тепловые машины и конструкции работают в условиях воздействия на них горячих потоков газов. Газ может быть нагрет до тысяч, десятков тысяч градусов и двигаться со скоростью до нескольких километров в секунду. В таких условиях конструкционные материалы и покрытия могут претерпевать различные физические и химические превращения. Они могут оплавляться, испаряться, разлагаться, вступать в химические реакции между собой и со средой. В результате происходит разрушение материала, унос массы, изменение конфигурации и размеров детали. Чтобы сохранить конструкционный материал, обеспечить его работоспособность приходится защищать его от воздействия горячих, часто и агрессивных, высокоскоростных газовых потоков. Важно не допустить нагрев конструкционного материала до температуры, при которой начинается его разрушение. Эффективность тепловой защиты зависит от условий нагревания. Необходимо учитывать скорость, давление, температуру газового потока. Для оптимального решения задачи необходимо выявить механизм взаимодействия теплозащитного материала с газовым потоком.

Рассмотренные явления и процессы происходят при эксплуатации плазменных установок, магнитогидродинамических генераторов, космических объектов, в ракетных двигателях, газотурбинных двигателях.

Из изложенного следует, что для решения сложных технических проблем, связанных с разработкой современных машин и конструкций, требуются материалы, обладающие качественно новыми свойствами по сравнению с традиционными. Многие проблемы были решены благодаря разработке и использованию композиционных материалов. Их применение позволяет в значительной степени повысить эксплуатационные характеристики ответственных, высоконагруженных изделий, повысить их технологичность, расширить возможности машиностроения, энергетики, электронной, электротехнической промышленности, транспорта и других отраслей народного хозяйства.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

К композиционным материалам относят искусственно соединенные различающиеся по форме и свойствам два или более вещества (компонента) с четкой границей раздела между ними. Из определения вытекает, что компоненты композиционного материала следует выбирать с отличающимися свойствами и между ними должна существовать явная граница раздела. Композиционный материал можно считать близким к идеальному, когда его компоненты находятся в полном равновесии между собой в максимально широком диапазоне температур.

Принцип создания композиционных материалов заимствован у природы. Например, с древних времен известны такие естественные волокнистые композиционные материалы как бамбук. Однако, реализовать принцип упрочнения волокнами при разработке конструкционных материалов удалось сравнительно недавно. Благодаря разработке волокнистых композиционных материалов появилась возможность создавать элементы конструкций с заранее заданными свойствами, с высокими удельными характеристиками, высокой технологичностью, что привело к качественным изменениям в авиационной, космической, судостроительной и других отраслях промышленности.

Свойства композиционных материалов, в основном, зависят от физико-механических свойств компонентов и прочности связи между ними. Отличительной чертой композиционных материалов является то, что в них проявляются достоинства составляющих их компонентов, а не их недостатки. Вместе с тем, композиционным материалам присущи свойства, которыми не обладают отдельно взятые компоненты, входящие в их состав. Для оптимизации свойств композиционных материалов выбирают компоненты с резко отличающимися, но дополняющими друг друга свойствами. В большинстве случаев компоненты различаются по геометрическому признаку. Из определения композиционного материала может создаться впечатление, что достаточно взять компоненты с экстремальными свойствами, чтобы получить необходимый композиционный материал. Однако это не так. Задача разработки и получения композиционного материала с заданными свойствами является достаточно сложной. Недостаточно, чтобы компоненты обладали суммарными свойствами,

соответствующими требованиями, предъявляемым к композиционному материалу. Необходимо также, чтобы они не взаимодействовали между собой, изменяя свойства друг друга и, чтобы между ними существовала прочная непрерывающаяся связь. Эти требования необходимо учитывать при разработке технологии получения композиционного материала, которая позволила бы получить материал с требуемыми свойствами и высокой технологичностью.

В композиционном материале различают основу (или матрицу) и наполнитель (или упрочнитель). Матрица должна обладать способностью упруго или пластически деформироваться, а упрочняющий элемент должен обладать высокой прочностью и воспринимать на себя нагрузку. Действия отдельных компонентов проявляются в совокупности, т.е. осуществляется принцип взаимодействия или суммирования свойств.

Однако работоспособность композиционных материалов зависит не только от механических и других свойств составляющих их компонентов. Должны также соблюдаться такие требования как физическая и химическая совместимость компонентов. Каков же механизм взаимодействия компонентов, например, конструкционного композиционного материала во время его эксплуатации? Если рассмотреть волокнистый композиционный материал с металлической матрицей, то картину его поведения можно представить следующим образом. При приложении нагрузки к композиционному материалу первой начинает пластически (или упруго) деформироваться матрица, имеющая меньший модуль упругости. При этом второй компонент (волокно), имеющий высокий модуль упругости, воспринимает нагрузку и препятствует деформации.

Но для такого взаимодействия волокно должно быть прочно связано с матрицей по всей границе раздела и эта связь должна быть без разрывов. Итак, матрица обладает меньшей прочностью, чем волокно, но это компенсируется высокой прочностью последнего. Матрица защищает волокно от воздействия окружающей среды, препятствуя их окислению, коррозии, механическим повреждениям и т.д. В то же время, матрица не должна разрушать волокна в результате взаимодействия (химического или диффузионного). Кроме того, взаимодействие может привести к образованию хрупкой вторичной фазы, исчезновению границы раздела и, в итоге, нарушению прочной связи между волокном и матрицей.

Таким образом, проблема заключается в объединении в одной системе двух или более резко отличных по свойствам компонентов,

каждый из которых должен сохранить свои индивидуальные свойства и одновременно действовать как единое целое. Очевидно, что эта проблема тем сложнее, чем разнородней компоненты. Но, с другой стороны, для оптимизации свойств композиционного материала необходимо использовать компоненты, обладающие совершенно различающимися, но дополняющими друг друга свойствами. Следовательно, сложность проблемы заключается в образовании между этими компонентами очень прочного и специфического соединения. Одновременно, должно быть исключено, или снижено до минимального, допустимого уровня взаимодействие между ними, которое может привести к разрушению этой связи между ними.

Таким образом, перед материаловедцами, разработчиками композиционных материалов стоит очень важная и сложная задача, заключающаяся в выборе исходных компонентов и разработке технологических схем получения композиционных материалов. Решается эта задача путем теоретического анализа с привлечением химической термодинамики и кинетики, а также проведением экспериментов в условиях получения и эксплуатации композиционных материалов.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Существуют различные виды классификации композиционных материалов. Но, пожалуй, наиболее часто упоминаемым видом является классификация, основанная на материале, используемом в качестве основы.

В зависимости от основы композиционные материалы делятся на следующие две большие группы:

1) композиционные материалы на металлической основе. Основой служат металлы или сплавы,

2) композиционные материалы на неметаллической основе. Основой служат полимеры, углеродные, керамические материалы.

На начальных стадиях применения композиционных материалов в технике использовались материалы с неорганической матрицей или основой. Затем начали широко использовать композиционные материалы с органической матрицей, которые стали вытеснять неармированные пластики. Когда возросли требования к материалам, используемым для работы в условиях повышенных механических и термических напряжений, то появились композиционные материалы на металлической основе с волокнистыми наполнителями. Они прежде всего использовались в авиации, космической и военной технике, т.е. там, где проявляются экстремальные условия работы: высокие температуры, причем быстроменяющиеся, высокие механические напряжения и др. В последние годы как наиболее перспективные для высокотемпературной техники рассматриваются композиционные материалы на керамической основе. Они могут работать в наиболее тяжелых условиях. Например, к ним относят композиционные материалы с керамической матрицей из карбида кремния (SiC) упрочненной волокнами из карбида кремния (SiC – SiC). Считается, что они превосходят углерод–углеродные композиционные материалы, которые являются одними из лучших материалов для высокотемпературной техники. Например, предполагалось использовать такой материал для изготовления носовой части и фюзеляжа возвращаемого космического корабля «Гермес». При возвращении в атмосферу корабль подвергается воздействию теплового потока с энергией превышающей 20 МВт/м^2 и должен выдерживать давления свыше 100 бар. В таких условиях металлы и сплавы разрушаются. Как правило, при температурах превышающих $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, их свойства катастрофически ухудшаются. Керамика же может выдерживать очень высокие температуры, но она очень чувствительна к термическому удару и, кроме того, у нее высокая хрупкость. Поэтому одно из решений пробле-

мы состоит в использовании композиционных материалов с керамической матрицей (оксид алюминия Al_2O_3 , оксид циркония ZrO_2 , карбид кремния SiC и др.). Именно они могут частично вытеснить композиционный материал углерод–углерод. Сейчас в высокотемпературной технике углерод–углеродные материалы используются в сопловых устройствах реактивных двигателей, для тормозных колодок в сверхзвуковой и мощной грузовой авиации, для машин, участвующих в «Формуле 1» и т.п. Одним из мировых лидеров по разработке композиционных материалов с неорганической матрицей является Европейское общество развития (SEP). Здесь, также как и в Японии и США, считают, что композиционные материалы с керамической матрицей должны постепенно вытеснить композиционные материалы с металлической матрицей в космических кораблях и в сверхзвуковых самолетах. Композиционные материалы с керамической матрицей завоевывают все больше позиций в высокотемпературной технике. Именно поэтому многие фирмы во всем мире интенсивно работают с этими материалами. Например, в Японии в 1990-х годах с ними работали в пятнадцати отраслевых и шести научно-исследовательских институтах. Лидерство в области исследований принадлежит Германии, США, Франции и Японии. Так, SEP построило печь диаметром 3 м и такой же высоты, позволяющей получать изделия для возвращаемых кораблей «Гермес». Композиционный материал способен выдерживать подъем температуры от 20 до 2000 °С за время менее секунды без разрушения. В стендовых испытаниях с использованием в качестве источника нагрева солнечной печи, композиционный материал выдерживает 17 имитаций возвращения в атмосферу при потере массы 2 %. Такие композиционные материалы предназначены для деталей двигателей возвращаемого корабля и для деталей тепловой защиты космических кораблей.

Один из компонентов, обладающий непрерывностью по всему объему композиционного материала, является матрицей. Матрица связывает композицию, придает ей форму. От свойств матрицы, в значительной степени, зависят технологические режимы получения композиционного материала и такие эксплуатационные характеристики как рабочая температура, сопротивление усталостному разрушению, сопротивление воздействию окружающей среды, плотность, удельная прочность. Разработаны композиционные материалы с комбинированными матрицами, состоящими из чередующихся слоев, так называемые полиматричные композиционные материалы.

Другой компонент равномерно распределен в матрице. Он усиливает или армирует матрицу и называется наполнителем или упрочнителем. Упрочнителями служат дисперсные частицы тугоплавких ве-