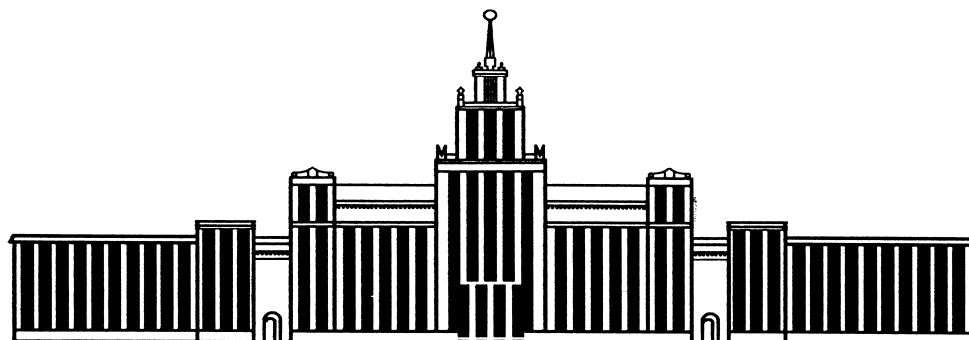


---

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---



---

ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

620.22(07)п  
Ш138

Н.А. Шабурова

**НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ  
КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Учебное пособие

---

Челябинск  
2013

---

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Южно-Уральский государственный университет  
Кафедра «Физическое металловедение и физика твердого тела»

620.22(07)  
Ш138

Н.А. Шабурова

## **Неметаллические конструкционные материалы**

Учебное пособие

Челябинск  
Издательский центр ЮУрГУ  
2013

УДК 620.22(075.8)+669.017(075.8)  
Ш138

*Одобрено  
учебно-методической комиссией  
физико-металлургического факультета*

*Рецензенты:*  
д.т.н., профессор Емелюшин А.Н., д.т.н., профессор Потехин Б.А.

**Шабурова Н.А.**

Ш138 Неметаллические конструкционные материалы: учебное пособие  
/ Н.А. Шабурова. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ,  
2013. – 80 с.

В пособии рассмотрены характеристики пластмасс, резин, керамических и композиционных материалов, применяемых в технике в качестве конструкционных. Так же описаны технологии изготовления деталей из этих неметаллических материалов.

Учебное пособие составлено в соответствии с рабочими программами курсов «Материаловедение», «Материаловедение и ТКМ», «Основы технологии получения неметаллических материалов» и предназначено для студентов дневной и заочной форм обучения машиностроительных и металлургических специальностей по направлениям подготовки бакалавров и магистров 150100 и 150400 III-го поколения.

УДК 620.22(075.8)+669.017(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ПЛАСТМАССОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....	6
1.1. Характеристика пластмасс .....	6
1.2. Термопласты .....	8
1.3. Терморектопласты .....	11
1.4. Газонаполненные пластмассы .....	13
1.5. Технологии и оборудование для изготовления изделий из пластмасс..	14
1.5.1. Экструзия .....	14
1.5.2. Вакуумная формовка .....	17
1.5.3. Литьё пластмасс под давлением .....	18
1.6. Вопросы по теме «Пластмассовые материалы»:	21
2. РЕЗИНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....	21
2.1. Состав и классификация резиновых материалов .....	22
2.2. Классификация резиновых материалов .....	24
2.3. Получение изделий из резины .....	29
2.4. Вопросы по теме «Резиновые материалы»:	31
3. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ .....	31
3.1. Виды керамических материалов и их характеристики .....	31
3.2. Технологии изготовления керамических деталей .....	41
3.3. Вопросы по теме «Керамические материалы»:	44
4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....	44
4.1. Характеристики композиционных материалов .....	45
4.2. Матрицы композиционных материалов .....	46
4.2.1. Металлическая матрица .....	47
4.2.2. Полимерная матрица .....	48
4.3. Наполнители композиционных материалов .....	53
4.3.1. Зернистый наполнитель композиционных материалов .....	53
4.3.2. Волокнистый наполнитель композиционных материалов .....	59
4.4. Технологии изготовления изделий из композиционных материалов....	65
4.4.1. Технология получения изделий из металлических композиционных материалов .....	65
4.4.2. Изготовление деталей из композиционных порошковых материалов.	69
4.4.3. Получение деталей из композиционных пластиков .....	75
4.4. Вопросы по теме «Композиционные материалы»:	77
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	79

## **ВВЕДЕНИЕ**

Неметаллические материалы – это органические, и неорганические полимерные материалы: различные виды пластических масс, композиционные материалы на неметаллической основе, каучуки и резины, клеи, герметики, лакокрасочные покрытия, а также графит, стекло, керамика. В качестве конструкционных материалов они служат важным дополнением к металлам, в некоторых случаях с успехом заменяют их, а иногда сами являются незаменимыми. Достоинством неметаллических материалов являются такие их свойства, как достаточная прочность, жесткость и эластичность при малой плотности, светопрозрачность, химическая стойкость, диэлектрические свойства. Также следует отметить их технологичность и эффективность при использовании. Трудоемкость при изготовлении изделий из неметаллических материалов в 5–6 раз ниже, они в 4–5 раз дешевле по сравнению с металлическими. В связи с этим непрерывно возрастает использование неметаллических материалов в машиностроении автомобилестроении, авиационной, пищевой, холодильной и криогенной технике и др.

Изложенные в пособии материалы описывают наиболее популярные неметаллические материалы, используемые в качестве конструкционных: пластмассы, резины, керамику, композиционные материалы.

# 1. ПЛАСТМАССОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Пластические массы (далее – пластмассы) – это синтетические материалы, получаемые на основе органических и элементоорганических полимеров.

## 1.1. Характеристика пластмасс

Свойства пластмасс определяются свойствами полимеров, составляющих их основу.

*По составу* пластмассы могут быть простыми (термопласты – химические полимеры линейной или разветвленной структуры) и сложными (которые помимо полимеров, содержат различные добавки: наполнители, красители, пластификаторы, отвердители и т.д.).

*Связующее вещество* является обязательным компонентом. Такие простые пластмассы, как полиэтилен, вообще состоят из одного связующего вещества.

*Наполнителями* служат твердые материалы органического и неорганического происхождения. Наполнители придают пластмассам прочность, твердость, теплостойкость, а также некоторые специальные свойства, например антифрикционные или наоборот фрикционные. Кроме того, наполнители снимают усадку при прессовании.

В зависимости от наполнителя различают пресс-порошковые, волокнистые и слоистые пластмассы, а также пенопласты, когда наполнитель применяется в виде газа (воздух или нейтральный газ).

*Пластификаторы* представляют собой нелетучие жидкости с низкой температурой замерзания. Растворяясь в полимере, пластификаторы повышают его способность к пластической деформации. Пластификаторы вводят для расширения температурной области высокоэластического состояния, снижения жесткости пластмасс и температуры хрупкости. В качестве пластификатора применяют сложные эфиры, низкомолекулярные полимеры и др. Пластификаторы должны оставаться стабильными в условиях эксплуатации. Их наличие улучшает морозостойкость и огнестойкость пластмасс.

В состав пластмасс могут также входить стабилизаторы, отвердители, красители и другие вещества.

*Стабилизаторы* вводят в пластмассы для повышения долговечности. Светостабилизаторы предотвращают фотоокисление, а антиокислители – термоокислительные реакции.

*Отвердители* изменяют структуру полимеров, влияя на свойства пластмасс. Чаще используют отвердители, ускоряющие полимеризацию. К ним относятся оксиды некоторых металлов, уротропин и др.

*Специальные химические добавки* вводят с различными целями;

например, сильные органические яды – фунгициды – для предохранения пластмасс от плесени и поедания насекомыми в условиях тропиков.

*Смазывающие вещества* (стеарин, олеиновая кислота) применяют для предотвращения прилипания пластмассы к оборудованию при производстве и эксплуатации изделий.

*Красители и пигменты* придают пластмассам желаемую окраску.

Для пластмасс характерны следующие свойства:

- низкая плотность (обычно 1–1,8 г/см<sup>3</sup>, в некоторых случаях 0,02–0,04 г/см<sup>3</sup>);

- высокая коррозионная стойкость. Пластмассы не подвержены электрохимической коррозии, на них не действуют слабые кислоты и щелочи. Существуют пластмассы, стойкие к воздействию концентрированных кислот и щелочей. Большинство пластмасс безвредны в санитарном отношении;

- высокие диэлектрические свойства;

- хорошая окрашиваемость в любые цвета. Некоторые пластмассы могут быть изготовлены прозрачными, не уступающими по своим оптическим свойствам стеклам;

- механические свойства широкого диапазона. В зависимости от природы выбранных полимеров и наполнителей пластмассы могут быть твердыми и прочными или же гибкими и упругими. Ряд пластиков по своей механической прочности превосходит чугун и бронзу. При одной и той же массе пластмассовая конструкция может по прочности соответствовать стальной;

- антифрикционные свойства. Пластмассы могут служить полноценными заменителями антифрикционных сплавов (оловянных бронз, баббитов и др.). Например, полиамидные подшипники скольжения длительное время могут работать без добавления смазочного материала;

- высокие теплоизоляционные свойства. Все пластмассы, как правило, плохо проводят теплоту, а теплопроводность таких теплоизоляторов, как пено- и поропласты, почти в 10 раз меньше, чем у обычных пластмасс;

- хорошие технологические свойства.

Изделия из пластмасс изготавливают способами безотходной технологии (без снятия стружки) – литьем, прессованием, формованием с применением невысоких давлений или в вакууме.

Недостатком большинства пластмасс является их невысокая теплостойкость (100–120 °С). В настоящее время верхний температурный предел для некоторых пластмасс поднялся до 300–400 °С. Пластмассы могут работать при умеренно низких температурах (до -70 °С), а в отдельных случаях – при криогенных температурах. Недостатками пластмасс также являются их низкая твердость, склонность к старению, ползучесть, нестойкость к большим статическим и динамическим нагрузкам. Однако достоинства пластмасс значительно превосходят их

недостатки, что обуславливает высокие темпы роста их ежегодного производства.

Свойства пластмасс зависят от состава отдельных компонентов, их сочетания и количественного соотношения, что позволяет изменять характеристики пластиков в достаточно широких пределах.

По характеру связующего вещества пластмассы подразделяют на термопластичные (термопласты), получаемые на основе термопластичных полимеров, и термореактивные (реактопласты), получаемые на основе термореактивных смол. Термопласты удобны для переработки в изделия, дают незначительную усадку при формовании (1–3%). Материал отличается большой упругостью, малой хрупкостью и способностью к ориентации. Обычно термопласты изготовляют без наполнителя. В последние годы стали применять термопласты с наполнителями в виде минеральных и синтетических волокон (органопласты).

Термореактивные полимеры после отверждения и перехода связующего в термостабильное состояние хрупки, часто дают большую усадку (до 10 – 5%) при их переработке, поэтому в их состав вводят усиливающие наполнители.

По виду наполнителя пластмассы делят на порошковые (карболита) с наполнителями в виде древесной муки, графита, талька и др.; волокнистые с наполнителями в виде очесов хлопка и льна (волокниты), стеклянного волокна (стекловолокниты), асбеста (асбоволокниты); слоистые, содержащие листовые наполнители (листы бумаги в гетинаксе, хлопчатобумажные, стеклянные, асбестовые ткани в текстолите, стеклотекстолите и асботекстолите, древесный шпон в древеснослоистых пластиках); газонаполненные (наполнитель – воздух или нейтральные газы – пено- и поропласты).

По применению пластмассы можно подразделить на силовые (конструкционные, фрикционные и антифрикционные, электроизоляционные) и несиловые (оптически прозрачные, химически стойкие, электроизоляционные, теплоизоляционные, декоративные, уплотнительные, вспомогательные). Однако это деление условно, так как одна и та же пластмасса может обладать разными свойствами.

## **1.2. Термопласты**

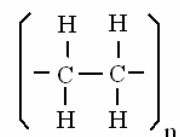
В основе этих пластмасс лежат полимеры линейных и разветвленных структур, иногда в состав вводят пластификаторы. Они способны работать при температуре до 70 °С, специальные термостойкие полимеры до 400–600 °С. Предел прочности термопластов 10–100 МПа, модуль упругости  $(1,8–3,5) \cdot 10^3$  МПа. Длительное статическое нагружение снижает прочность термопласта из-за появления вынужденно-эластической деформации.



Основные виды термопластов:

*Полиэтилен (ПЭ)* – неполярен, получается полимеризацией газа этилена при низком или высоком давлении.

Структурная формула полиэтилена:



По плотности полиэтилен подразделяют на полиэтилен низкой плотности, получаемый в процессе полимеризации при высоком давлении (ПЭВД), содержащий 55–65% кристаллической фазы, и полиэтилен высокой плотности, получаемый при низком давлении (ПЭНД), имеющий кристалличность до 74–95%.

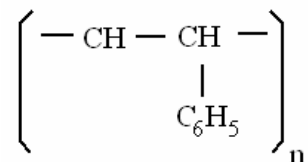
Чем выше плотность и кристалличность полиэтилена, тем выше прочность и теплостойкость материала. Длительно полиэтилен можно применять при температуре до 60–100 °С. Морозостойкость достигает -70 °С и ниже. Полиэтилен химически стоек и при нормальной температуре нерастворим ни в одном из известных растворителей.

Недостатком полиэтилена является его подверженность старению. Для защиты от старения в полиэтилен вводят стабилизаторы и ингибиторы (2–3% сажи замедляют процессы старения в 30 раз).

Под действием ионизирующего излучения полиэтилен твердеет: приобретает большую прочность и теплостойкость.

*Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)* имеет более разветвленные макромолекулы. Полиэтилен способен длительно работать при температуре 60–100°С. Морозостоек до -70°С, химически стоек в растворителях, при 20 °С - эластичный диэлектрик. Подвержен старению, т.е. изменению свойств со временем. Для защиты от старения вводят сажу (2–3%). Выпускается в виде пленки, листов, труб, блоков. Применяется для изоляции проводов, коррозионно-стойких труб, прокладок, уплотнителей, шлангов, деталей высокочастотных установок, оболочек контейнеров.

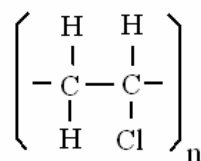
*Полистирол (ПС)* – структурная формула:



Полярный, аморфный, имеющий преимущественно линейное строение. Обладает высокой твердостью и жесткостью. Имеет высокие диэлектрические свойства, химическую стойкость в щелочах и кислотах, маслах. При температуре выше 200 °С разлагается с образованием стирола. Полистирол хрупок при низких температурах, на поверхности постепенно образуются трещины, приводящие к разрушению.

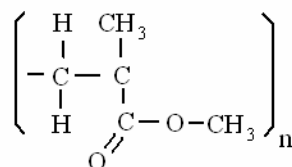
*Поливинилхлорид (ПВХ)* – линейный аморфный полимер, структурная

формула:



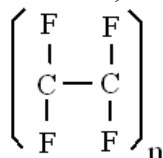
Полярен, существует в двух видах – блочный винипласт и пластикат. Винипласт содержит стабилизаторы, а пластикат – пластификаторы. ПВХ стоек во многих химически активных средах. Применяют как защитные покрытия, в виде труб для подачи агрессивных газов, жидкости, воды. Пластикат, содержащий до 40% пластификатора, выпускается в виде труб, листов, лент, как кожазаменитель, уплотнитель гидросистем, изолятор проводов.

*Полиметиакрилат* (органическое стекло) – структурная формула:



Аморфный полимер, полярен, прозрачен, стоек к разбавленным кислотам и щелочам, но растворяется в органических кислотах, может работать при температуре от -60 до + 80 °С. Выпускается в виде листов 0,8–4 мм для изготовления многослойных стекол (триплексов), остекления кабин самолетов и автомобилей, создания оптических линз.

*Политетрафторэтилен* (фторпласт 4) – структурная формула:



Неполярен, имеет аморфно-кристаллическую структуру, способен работать при температуре до 250 °С. Имеет невысокую твердость, обладает уникальной химической стойкостью в соляной, серной, азотной кислотах, царской водке, в щелочах и перекисях. Этот материал не горит и не смачивается водой и многими жидкостями. Не охрупчивается до -269 °С и сохраняет пластичность до -80 °С. Имеет низкий коэффициент трения (0,04), не зависящий от температуры.

Недостатком являются токсичность из-за выделения фтора во время работы при высоких температурах и трудность переработки из-за низкой пластичности.

Служит для изготовления деталей, стойких к действию агрессивных сред (емкости для хранения сильных окислителей, аккумуляторы, трубы, шланги, мембраны, уплотнители, антифрикционные покрытия на металлических втулках, подшипниках, а также на электрических и радиотехнических деталях). Свойства термопластов приведены в табл. 1.

### 1.3. Термореактопласты

Эти материалы изготавливаются на основе термореактивных смол – формальдегидных, аминоальдегидных, эпоксидных, кремнеорганических, полиамидных, полиэфиров, которые являются связующим веществом. Смолы склеивают как отдельные слои наполнителя, так и элементарные волокна, воспринимая нагрузку одновременно с ними. Это полярные материалы, имеющие коэффициент линейного расширения, близкий к наполнителю - порошкам, волокнам и др.

Таблица 1

Материал	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Рабочая температура, °C		$\sigma_b$ , МПа	Модуль упругости, МПа	$\delta$ , %	Ударная вязкость, КДж/м <sup>2</sup>
		min	max				
Полиэтилен ПЭВД	913– 929	-70	105	10–17	120– 260	15–20	Не лома ется
Полиэтилен ПЭНД	949– 953	-70	125	18–35	650– 750	10–12	2– 150
Полистирол	1050– 1080	-20	90	35	2700	1,5	16– 20
Фторопласт4	2150– 2240	-269	250	14–35	470– 850	250– 500	10– 100
Поливинил- хлорид	1400	-40	80	40–120	2600– 3000	5–100	75– 80
Полиметил- акрид	1200	-60	60	63–100	2900– 4160	2,5–20	8–18

Пластмассы с порошковым наполнителем. В качестве наполнителя применяют *древесную муку, молотые кварц, асбест, слюду, графит* и т.д. Имеют невысокие механические свойства, водостойки, химически стойки, обладают повышенными электроизоляционными показателями, устойчивы к влажному тропическому климату.

Пластмассы на основе резольных и наволокных смол с асбестовым или слюденным наполнителем. Жаростойки и влагостойки. Маркируются эти пластмассы буквой К – номером связующей смолы, и цифрой, соответствующей наполнителю: целлюлоза – 1, древесная мука – 2, слюдяная мука – 3, плавиковый шпат – 4, молотый кварц – 5, асбест – 6.

Например, К220-2-3 резольная смола № 220, древесная (2) и слюдяная (3) мука.

Пресс-порошки делятся на три группы:

1 – для ненагруженных деталей, 2 – для деталей электротехнического назначения, 3 – специального назначения (влаго- и теплостойкие, грибостойкие, повышенной прочности).

Пластмассы с волокнистым наполнителем. В зависимости от наполнителя различают следующие марки пластмасс: *хлопковые очесы (волокнит) Вл, асбестовые нити (асбоволокнит) Кб, КФЗ, стеклянное волокно – стекловолокнит (АГ-4В, АГ-4С)*. Эти материалы обладают большей, чем порошковые пластмассы, ударной вязкостью и прочностью при растяжении.

*Асбоволокниты*. Наполнитель – асбест, связующее – формальдегидная смола. Применяют для фрикционных дисков, колодок тормозов.

*Стекловолокниты*. Наполнитель – стекловолокно, связующее – синтетическая смола. Применяют для деталей любой конфигурации, работающих в диапазоне температур  $-60^{\circ}$  до  $200^{\circ}\text{C}$ . Волокниты применяют также для деталей общего технического назначения: силовые детали (шкивы, моховики, втулки), электроизоляторы.

*Слоистые пластмассы (текстолиты)*. Наполнитель – листы различных материалов, уложенные слоями. Они придают материалу пластичность но формируют анизотропию свойств. Связующим являются различные смолы. Материал выпускают в виде заготовок, труб, листов, из которых делают различные детали.

*Текстолит*. Наполнитель – хлопчатобумажная ткань, связующее – термореактивные смолы. По назначению подразделяются на конструктивные (ПТК, ПТ, ПТМ), электротехнические (А, БГ, ВЧ), гибкие – прокладочные. Применяются для изготовления зубчатых колес, вкладышей подшипников. Могут заменять бронзу. Рабочая температура не должна превышать  $90^{\circ}\text{C}$ . Вкладыши подшипников применяют в прокатных станах, турбинах, насосах и т.д.

*Асботекстолит*. Наполнитель – асбестовая ткань и до 43% связующие смолы. Конструкционный, фрикционный и термоизоляционный материал.

Применяют для изготовления лопаток бензонасосов, фрикционных дисков, тормозных колодок, в качестве теплозащитного и теплоизоляционного материала.

*Стеклотекстолит*. Наполнитель – стеклянные ткани из органически стекла. Обладает высокой прочностью ( $\sigma_b > 500$  МПа), по удельной прочности превосходит металлические сплавы, коррозионностоек, теплостоек, имеет высокие диэлектрические свойства. Широко применяется в самолетостроении, электротехнике (обшивка крыльев, закрылки детали оперения и т.д.).

Марки: КАСТ (основа – формальдегидная смола), СТК, СТК-9Ф, СК-

9А (основа – кремнийорганические смолы).

*ДСП* – древесно-слоистая пластмасса. Наполнитель – тонкие листы древесного шпона, пропитанные феноло- и крезольно-формальдегидным смолами и спрессованные в виде листов и плит. Имеет высокие физические механические свойства, низкий коэффициент трения. Заменяет текстолит, цветные сплавы. Применяют для зубчатых колес, работающих без шума, подшипников, втулок, шкивов, деталей лодок, текстильных машин и т.д.

*Гетинакс*. Наполнитель – бумага, основа – различные смолы. Различают два вида пластмасс – электротехнические и декоративные. Декоративный вид пластмасс работает при температуре 120–140 °С, устойчив против химического воздействия. Применяется для обшивки вагонов, кабин самолетов, кают, в строительстве.

#### 1.4. Газонаполненные пластмассы

Газонаполненные пластмассы – гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердой или упругоэластичной фаз.

Структура этих пластмасс: эластичный полимер как связка, который образует стенки элементарных ячеек или пор с распределенной в них фазой – наполнителем – газом.

Подобная структура определяет малую плотность и высокие теплоизоляционные и звукоизоляционные свойства.

*Пенопласт* изготавливают на основе полистирола, поливинилхлорида, фенола, эпоксидных смол, полиуретана, поролона и др. полимеров при их вспенивании в состоянии высокоэластичной деформации, т.е. при температурах, превышающих  $t_c$  на 10–20 °С. Пенопласты имеют ячеистую структуру, газообразные наполнители отделены друг от друга и от окружающей среды тонким слоем полимера.

Пористая структура получается введением в состав смол газообразователей –  $(NH_4)CO_3$ ,  $NaHCO_3$ , органических порофоров (азодинитрил, подиизоцианид и др.). Пенополистирол (ПС), пенополивинил-хлорид (ПВХ) способны работать до +60 °С. Фенолкаучуковые пенопласты способны работать до 120 °С. Добавки в их состав алюминиевой пудры (ФК-20-А-20) повышают рабочую температуру до 250 °С.

Используются пенопласты как теплоизоляционный материал, применяемый в холодильниках, рефрижераторах, для ударопоглощающей тары, звукоизоляторов и т.д.

*Поропласты* (губчатые материалы) – открытодыристая структура, система ячеек с частично разрушенными перегородками. Газообразная фаза в такой системе может циркулировать. Изготавливают поропласты на основе простых полимеров, вводя в состав композиций вещества, способные выкипать при нагреве или вымываться, что приводит к

образованию пор. Поропласты выпускают в виде блоков с пленкой на поверхности. Эти материалы отличаются высокой звукопоглощающей способностью.

*Сотопласты* изготавливают из гофрированных листов полимера, склеенных в виде пчелиных сот. Применяются для обшивки панелей и как теплоизоляционный, электроизоляционный материал.

### **1.5. Технологии и оборудование для изготовления изделий из пластмасс**

Для изготовления определенного изделия из пластмассы могут быть использованы различные и сильно отличающиеся друг от друга технологии. Исходя из этого, нужно делать выбор наиболее оптимального способа изготовления требуемых изделий из пластика. Рассмотрим более подробно наиболее распространенные технологии производства пластмассовых изделий.

#### *1.5.1. Экструзия*

Технология экструзии оптимальна для изготовления пластмассовых изделий, имеющих одинаковое поперечное сечение по всей своей длине.

Производство пластмассовых изделий осуществляется путем предварительной термической обработки пластмассового сырья и последующим продавливанием расплавленной пластмассы через формующее отверстие (экструзионную головку – фильеру) и дальнейшим охлаждением полученного изделия. С помощью данной технологии получают изделия с поперечным сечением нужной формы.

Экструзия, так же как и литье пластмасс под давлением, является достаточно популярным методом изготовления изделий из пластика. Практически все существующие виды пластмасс могут перерабатываться методом экструзии.

По типу основного рабочего органа (органов) экструдеры подразделяют на одно- или многошнековые (червячные), дисковые, поршневые (плунжерные) и др. На рис. 1 показана схема одношнекового горизонтального экструдера. Экструдер состоит из нескольких основных узлов: корпуса 5, оснащенного нагревательными элементами 6; рабочего органа 4 (шнека, поршня), размещенного в корпусе; узла загрузки перерабатываемого материала 3; силового привода 1, 2. Экструзионная головка 7 состоит из обогреваемого корпуса, который крепится к экструдеру, и формующего инструмента с отверстием, например в виде сужающейся к центру щели (при получении листов, плёнок) или кольцевого канала (при изготовлении труб или других изделий круглого сечения).

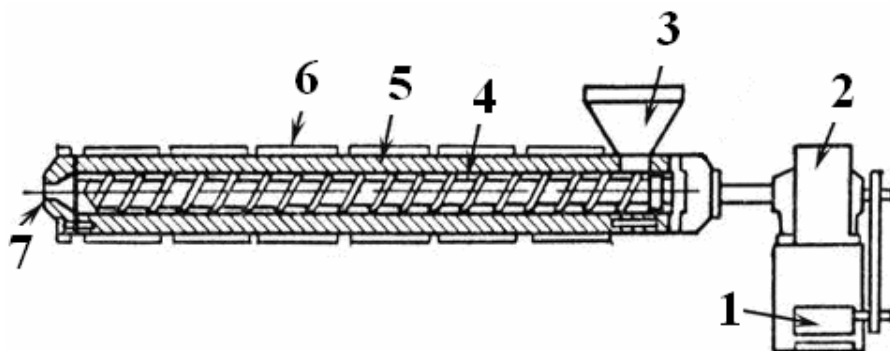


Рис. 1. Схема одношнекового горизонтального экструдера

- 1 – двигатель; 2 – редуктор; 3 – загрузочное устройство;  
 4 – шнек; 5 – корпус; 6 – нагреватели корпуса;  
 7 – экструзионная головка

Захватывая исходный материал (гранулы, порошок, ленту и др.) из загрузочного устройства, шнек перемещает его вдоль корпуса. При этом материал сжимается (давление в экструдере достигает  $15\text{--}50 \text{ МН/м}^2$  ( $150\text{--}500 \text{ кгс/см}^2$ ), разогревается, пластицируется и гомогенизируется. По частоте вращения шнека экструдеры подразделяются на нормальные (окружная скорость до  $0,5 \text{ м/мин}$ ) и быстроходные (до  $7 \text{ м/мин}$ ); по конструктивному исполнению – на стационарные и с вращающимся корпусом, с горизонтальным или вертикальным расположением шнека. Существуют экструдеры со шнеками, осуществляющими не только вращательное, но и возвратно-поступательное движение. Для эффективной гомогенизации материала на шнеках устанавливают дополнительные устройства (зубья, шлицы, диски, кулачки и т.д.). Получают распространение планетарно-вальцевые экструдеры, у которых вокруг центрального рабочего органа (шпинделя) вращается несколько ( $4\text{--}12$ ) дополнительных шнеков.

Принцип действия дискового экструдера основан на использовании возникающих в упруго-вязком материале напряжений, нормальных к сдвиговым. Основу конструкции такого экструдера составляют 2 плоско-параллельных диска, один из которых вращается, создавая сдвиговые и нормальные напряжения, а другой неподвижен. В центре неподвижного диска имеется отверстие, через которое выдавливается размягченный материал. Экструдер состоит из ряда последовательно соединенных цилиндрических секций (рис. 2 а, б), проходя через которые полимер плавится, гомогенизируется, может подвергаться дегазации и, наконец, выдавливается через профилирующее отверстие.

Каждая экструзионная секция состоит из двух дисков 1 и 1а (см. рис. 2а, а-1, а-2), закрепленных на валу 2, вращающемся внутри корпуса 3. Перерабатываемый полимер через окно 5 поступает в рабочее

пространство между дисками (полость А) и увлекается ими в направлении вращения.

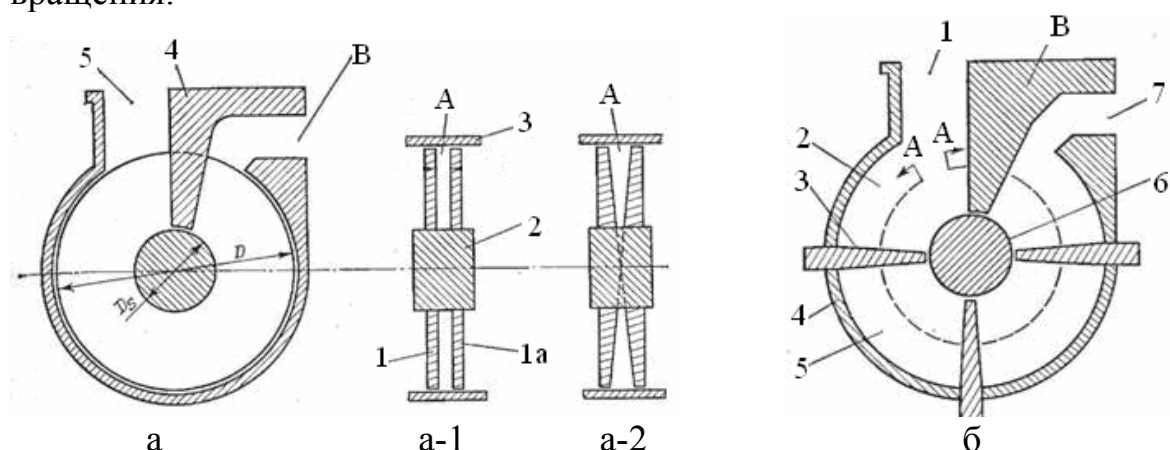


Рис. 2. Схема: (а) единичной секции дискового экструдера:  
а-1 – секция с каналом постоянной ширины;  
а-2 – секция с коническими дисками;  
(б) – смесительной секции

На пути материала установлен неподвижный выступ 4, направляющий расплав полимера в канал В. Экструзионная секция с каналом постоянной ширины (рис. 2 а-1) обеспечивает работу с максимальной производительностью при транспортировании и плавлении полимера. Секция с коническими дисками, обеспечивающими постоянные напряжения сдвига по всей глубине канала (рис. 2 а-2), позволяет нагнетать расплав под более высоким давлением.

Смесительная секция дискового экструдера (рис. 2, б) состоит из двух параллельных дисков 5, насаженных на общий вал 6 и расположенных в корпусе 4. Расплав поступает в канал 2 через окно 1, увлекается дисками и движется по кругу. Натываясь на направляющую лопасть 8, расплав поворачивает и выдавливается через окно 7. В стенках корпуса на пути потока установлены смесительные штифты 3, которые создают значительное сопротивление потоку расплава. Вследствие этого в канале возникает циркуляционное течение, обеспечивающее весьма интенсивное смесительное воздействие.

Сопоставление теоретической производительности экструдера такого типа с производительностью одночервячного экструдера показывает, что при равном градиенте противодавлений она в 2,8 раза превышает производительность одночервячного экструдера аналогичных размеров. В конструкции промышленных дисковых экструдеров обычно сочетаются все три вида секций.

Дисковые экструдеры обладают более высокой пластицирующей и гомогенизирующей способностью, чем шнековые, но развиваемое



ими давление формования ниже. Поэтому используют их главным образом как смесители-грануляторы или для подготовки материала перед загрузкой в шнековый экструдер. Преимуществами дискового и шнекового экструдеров обладает комбинированный экструдер с независимыми приводами шнека и диска. Поршневой экструдер из-за низкой производительности используют ограниченно, в основном для изготовления труб и профилей из реактопластов

Современные экструдеры – автоматизированные установки, производительность которых достигает 3–3,5 т/ч. Доля термопластичных полимерных материалов, перерабатываемых в экструдерах, колеблется в разных странах в пределах 30–50%.

### *1.5.2. Вакуумная формовка*

Вакуумная формовка — это методика изготовления пластмассовых изделий заранее определённой формы из термопластичных материалов. С помощью вакуумной формовки изготавливают различные изделия. В данной технологии выделяют 2 основных этапа. Первый этап – это изготовление технологической оснастки. Второй – формовка полимерной пленки. Рассмотрим каждый этап подробнее.

Первый этап – изготовление оснастки. Технологическая оснастка представляет из себя матрицу. Собственно на этой матрице и происходит вакуумная формовка. В зависимости от требований к проектируемому пластмассовому изделию, матрица может быть изготовлена из различных материалов. Это может быть дюралюминий, стеклопластик, МДФ и т.д.

Второй этап – собственно сама вакуумная формовка. Схематически этот процесс выглядит так: полимерные листы помещаются в вакуум-формовочную машину, которая нагревает его до температуры начала плавления пластика, из которого выполнен лист. После нагрева листа происходит смыкание формовочной камеры, в которой находится изготовленная на первом этапе оснастка. В процессе вакуумной формовки разогретый лист облегает матрицу. Затем происходит обработка краев получившегося изделия, такая как обрезка или вырубка.

Наиболее часто в вакуумной формовке применяются такие полимерные листы как полистирол, ПЭТФ (ПЭТ), ПВХ.

Вакуумная формовка является более доступной технологией изготовления полимерных изделий по сравнению с литьем пластмасс под давлением.

### *1.5.3. Литье пластмасс под давлением*

Литье пластмасс под давлением – наиболее популярная технология переработки термопластичных материалов. Она весьма технологична, обеспечивает высокую производительность, хорошо автоматизируется и не требует проведения последующей механической обработки. Данным способом изготавливаются изделия сложной формы, поэтому идеально подходит для массового производства пластмассовых деталей, важным требованием к которым является не только объемы производства, но и точные геометрические и/или оптические характеристики.

Термопластичные материалы, используемые при литье под давлением, имеют широкий диапазон физических и химических свойств и легко поддаются повторной переработке.

Недостатком технологии является высокая стоимость технологической оснастки – пресс-формы и достаточно продолжительный срок ее производства.

Производство деталей осуществляется путем впрыска расплава пластмассового сырья под давлением в пресс-форму с последующим охлаждением. Сырьем для литья пластмасс служат гранулы термопластичного полимера. Перед производством гранулы просушиваются для удаления излишков влаги, а затем засыпаются в приемный бункер термопластавтомата. Оттуда пластик ссыпается непосредственно в шнек машины, где расплавляется и под действием поршня подается с высоким давлением в пресс-форму. Расплав проходит через литниковые каналы, и с большой скоростью заполняет полость пресс-формы, после чего форма охлаждается и материал застывает, образуя пластиковую деталь. Пресс-форма раскрывается, деталь выпадает, и цикл повторяется вновь.

Весь цикл литья осуществляется на термопластавтомате (рис. 3), в который монтируется пресс-форма 2. Термопластавтомат (ТПА) состоит из двух основных частей: узла пластикации 4 и узла смыкания 1. Все движения этих узлов осуществляются гидроприводами 7, а давление в гидросистеме обеспечивает электродвигатель 6. Процессами управляет блок ЧПУ 3 – центральный контроллер, который не только задает все параметры цикла литья, но и может управлять внешними устройствами – электро- и гидро- приводами, нагревателями и т. п.

Основными параметрами, характеризующими конкретную модель ТПА, являются:

1. Усилие смыкания формы, в тоннах (а точнее в тысячах килограмм силы) или килоньютонах ( $1\text{т} = 10\text{КН}$ ). Это максимальная сила, с которой узел смыкания может удерживать пресс-форму в закрытом состоянии.

2. Масса впрыска, обычно измеряемая в граммах или унциях. Это максимальная масса пластика, которую машина может переработать за один цикл.

3. Давление впрыска. Это максимальное давление расплава, которое может поддерживать узел впрыска в цикле литья.

4. Расстояние между колонками. Это ширина просвета между колонками — направляющими подвижной плиты ТПА. Просвет определяет максимальную ширину пресс-формы, которую можно установить на машину.

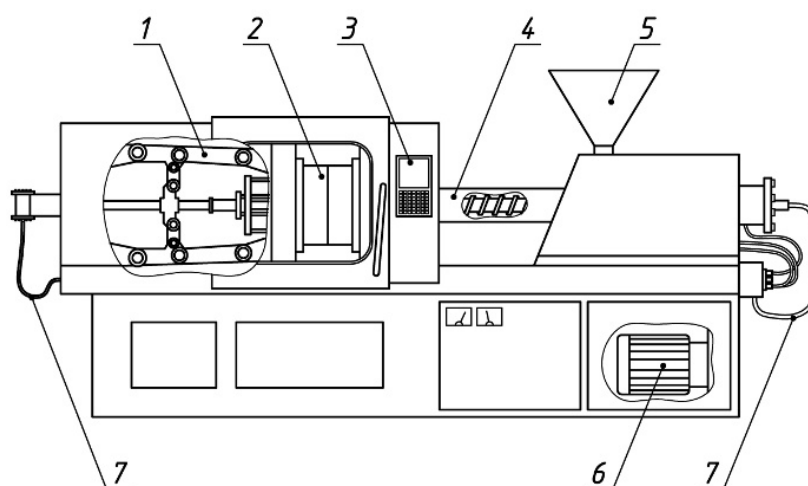


Рис. 3. Схема термопластавтомата

1 — узел смыкания, 2 — пресс-форма, 3 — блок ЧПУ,  
4 — узел пластикации, 5 — загрузочный бункер, 6 — двигатель,  
7 — гидравлическая система.

Все перечисленные параметры находятся во взаимной зависимости. Так увеличение давление впрыска может быть достигнуто снижением диаметра шнека, а, следовательно, и объема впрыска. С другой стороны, большее давление приведет к возрастанию усилия, раздвигающего пресс-форму, и потребует либо увеличения усилия смыкания, либо уменьшения геометрических размеров формы.

Поэтому для обозначения термопластавтоматов обычно используют один показатель — усилие смыкания. Он дает достаточное представление о размерах и основных возможностях машины.

Рассмотрим функциональные особенности основных узлов термопластавтоматов.

*Узел пластикации* (рис. 4) является определяющим для всего процесса литья. Его функция заключается в расплавлении полимера и его подаче в полость пресс-формы. Принцип работы узла пластикации следующий: полимерный материал засыпается в бункер 5, а затем поступает в

материальный цилиндр, где вращающийся шнек 4 перемещает его в сторону сопла 1. В цилиндре материал разогревается кольцевыми ТЭНами и впрыскивается в пресс-форму в расплавленном состоянии. Для того, чтобы избежать выдавливания полимера назад в бункер, шнек оснащен обратным клапаном 3, перекрывающим движение материала в момент впрыска.

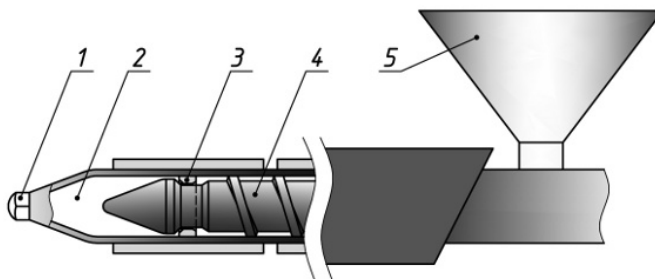


Рис. 4. Схема узла пластикации

1 – сопло, 2 – шнековая камера, 3 – обратный клапан,  
4 – шнек, 5 – бункер загрузки.

*Узел смыкания и впрыска* (рис. 5). Цикл литья начинается со смыкания пресс-формы, после чего в её полость впрыскивается расплав полимера. Процесс впрыска на современных машинах может разбиваться на несколько ступеней, с управлением скоростью впрыска на каждой из них. Это позволяет обеспечить нужную скорость прохождения материала по различным каналам и полостям формы. Наладчик может добиться качественной детали, подобрав скорость вхождения материала в центральный и разводящий литники, затем в основную полость отливки и, наконец, в её тонкие ребра и стенки.

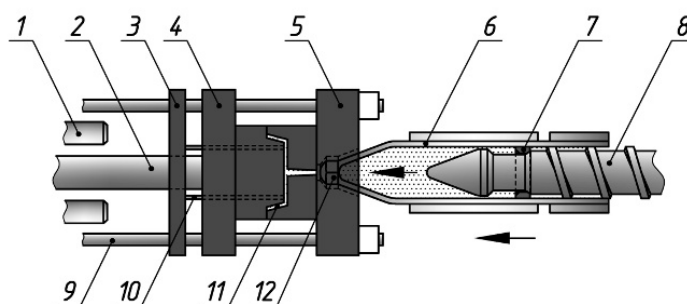


Рис. 5. Схема узла смыкания и впрыска: 1 – хвостовик, 2 – приводной цилиндр, 3 – плита толкателей, 4 – подвижная плита (плита пуансона), 5 – неподвижная плита (плита матрицы), 6 – материалый цилиндр, 7 – обратный клапан, 8 – шнек, 9 – направляющие колонки, 10 – толкатели, 11 – полость формы, 12 – сопло

После заполнения формы шнек поддерживает давление впрыска материала, компенсируя его усадку в процессе охлаждения. Если это давление будет слишком большим, половинки формы могут слегка раздвинуться, и материал начнет утекать в появившиеся щели, образуя облой по линии смыкания.

На третьей фазе цикла шнек начинает вращаться, отодвигаясь в исходное положение. При этом следующая доза расплавленного материала поступает в шнековую камеру.

В результате охлаждения пресс-формы деталь застывает, после чего подвижная плита отходит назад, раскрывая форму. Обычно, пресс-форма проектируется таким образом, чтобы после раскрытия деталь гарантированно оставалась на подвижной части формы – пуансоне. С пуансона деталь снимается толкателями, они приводятся в движение отдельным гидроцилиндром термопластавтомата, к которому прикреплен хвостовик.

Необходимо отметить, что представленные схемы описывают процесс литья весьма приблизительно, и существует множество модификаций оборудования и пресс-форм, заметно отличающихся от описанных. Тем не менее, основные принципы работы термопластавтоматов остаются неизменными уже многие десятилетия, а отличия обычно находятся в области небольших изменений того или иного узла.

## **1.6. Вопросы по теме «Пластмассовые материалы»:**

1. Из чего состоят пластмассы?
2. Каковы основные недостатки пластмасс?
3. Что такое термопласт?
4. Как ведут себя реактопласты при нагревании?
5. Перечислите основные виды термопластов.
6. Почему реактопласты не подвергают повторной переработке?
7. Преимущества и недостатки основных способов изготовления деталей из пластмасс.
8. Опишите оборудование, применяемое для литья пластмассовых изделий.

## **2. РЕЗИНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Резиной называется продукт специальной обработки (вулканизации) смеси каучука и серы с различными добавками.

Вулканизация – превращение каучука в резину, осуществляемое с участием так называемых вулканизирующих агентов и под действием ионизирующей радиации.

Каучуки являются полимерами с линейной структурой и при

вулканизации превращаются в высокоэластичные редкосетчатые материалы – резины. Вулканизирующими добавками служат сера и другие вещества. С увеличением содержания вулканизатора (серы) сетчатая структура резины становится более частой и менее эластичной. При максимальном насыщении серой (30–50 %) получают твердую резину (эбонит), при насыщении серой 10–15 % – полутвердую резину. Обычно в резине содержится 5–8 % серы.

Для ускорения вулканизации вводят ускорители, например оксид цинка.

Резина как технический материал отличается от других материалов высокими эластическими свойствами, которые присущи каучуку – главному исходному компоненту резины. Она способна к очень большим деформациям (относительное удлинение достигает 1000 %), которые почти полностью обратимы. При нормальной температуре резина находится в высокоэластическом состоянии, и ее эластические свойства сохраняются в широком диапазоне температур.

Модуль упругости лежит в пределах 1–10 МПа, т. е. он в тысячи и десятки тысяч раз меньше, чем для других материалов. Особенностью резины является ее малая сжимаемость (для инженерных расчетов резину считают несжимаемой); коэффициент Пуассона 0,4–0,5, тогда как для металла эта величина составляет 0,25–0,30. Другой особенностью резины как технического материала является релаксационный характер деформации. При нормальной температуре время релаксации может составлять  $10^{-4}$  с и более. При работе резины в условиях многократных механических напряжений часть энергии, воспринимаемой изделием, теряется на внутреннее трение (в самом каучуке и между молекулами каучука и частицами добавок); это трение преобразуется в теплоту и является причиной гистерезисных потерь. При эксплуатации толстостенных деталей (например, шин) вследствие низкой теплопроводности материала нарастание температуры в массе резины снижает ее работоспособность.

Кроме отмеченных особенностей для резиновых материалов характерны высокая стойкость к истиранию, газо- и водонепроницаемость, химическая стойкость, электроизолирующие свойства и небольшая плотность.

## **2.1. Состав и классификация резиновых материалов**

Главным исходным компонентом резины, придающим ей высокие эластические свойства, является каучук. Каучуки бывают натуральные (НК) и синтетические (СК). Натуральный каучук получают коагуляцией латекса (млечного сока) каучуконосных деревьев, растущих в Бразилии, Юго-Восточной Азии, на Малайском архипелаге. Синтетические каучуки (бутадиеновые, бутадиен-стирольные и др.) получают методами

полимеризации. Впервые синтез бутадиенового каучука полимеризацией бутадиена, полученного из этилового спирта, осуществлен в 1921 г. русским ученым С.В. Лебедевым. Разработаны методы получения синтетических каучуков на основе более дешевого сырья, например нефти и ацетилена.

Помимо каучука в состав резин входят:

*Вулканизирующие вещества* (агенты) участвуют в образовании пространственно-сеточной структуры вулканизата. Обычно в качестве таких веществ применяют серу и селен, для некоторых каучуков перекиси. Для резины электротехнического назначения вместо элементарной серы (которая взаимодействует с медью) применяют органические сернистые соединения – тиурам (тиурамовые резины).

*Ускорители* процесса вулканизации: полисульфиды, оксиды свинца, магния и другие влияют как на режим вулканизации, так и на физико-механические свойства вулканизатов. Ускорители проявляют свою наибольшую активность в присутствии оксидов некоторых металлов (цинка и др.), называемых поэтому в составе резиновой смеси активаторами.

*Противостарители* (антиоксиданты) замедляют процесс старения резины, который ведет к ухудшению ее эксплуатационных свойств. Существуют противостарители химического и физического действия. Действие первых заключается в том, что они задерживают окисление каучука в результате окисления их самих или за счет разрушения образующихся перекисей каучука (применяются альдоль, неозон Д и др.). Физические противостарители (парафин, воск) образуют поверхностные защитные пленки, они применяются реже.

*Мягчители* (пластификаторы) облегчают переработку резиновой смеси, увеличивают эластические свойства каучука, повышают морозостойкость резины. В качестве мягчителей вводят парафин, вазелин, стеариновую кислоту, битумы, дибутилфталат, растительные масла. Количество мягчителей составляет 8–30 % массы каучука.

Наполнители по воздействию на каучук подразделяют на активные (усиливающие) и неактивные (инертные). Активные наполнители (углеродистая сажа и белая сажа – кремнекислота, оксид цинка и др.) повышают механические свойства резин: прочность, сопротивление истиранию, твердость. Неактивные наполнители (мел, тальк, барит) вводятся для удешевления стоимости резины.

Часто в состав резиновой смеси вводят *регенерат* – продукт переработки старых резиновых изделий и отходов резинового производства. Кроме снижения стоимости регенерат повышает качество резины, снижая ее склонность к старению.

Красители минеральные или органические вводят для окраски резин. Некоторые красящие вещества (белые, желтые, зеленые) поглощают

коротковолновую часть солнечного спектра и этим защищают резину от светового старения.

В настоящее время резиновые материалы классифицируются по виду сырья, виду наполнителя, степени упорядочения макромолекул и пористости, экологическим способам переработки, типам теплового старения и изменению объема после пребывания в нефтяной жидкости.

Классификация по виду сырья учитывает наименование каучуков, явившихся исходным сырьем при производстве резиновых материалов: НК – натуральный каучук, СКБ – синтетический каучук бутадиеновый, СКС – бутадиен-стирольный каучук, СКИ – синтетический каучук изопреновый, СКН – бутадиен-нитрильный каучук, СКФ – синтетический фторосодержащий каучук, СКЭП – сополимер этилена с пропиленом, ХСПЭ – хлорсульфополиэтилен, БК – бутилкаучук, СКУ – полиуретановые каучуки.

По виду различают наполнители для резиновых материалов *порошкообразные* и *ткани*.

По степени упорядочения макромолекул и пористости резиновые материалы могут быть *мягкими*, *жесткими* (эбонитовыми), *пористыми* (губчатыми) и *пастообразными*. Плотность губчатой резины 100–750 кг/м<sup>3</sup>.

Среди технологических способов переработки для резиновых материалов используются *выдавливание*, *прессование* и *литье*.

По тепловому старению существуют *семь типов*: Т07, ..., Т25.

По изменению объема после пребывания в нефтяной жидкости различают *семь классов*: К1, ..., К7.

Наиболее крупные потребители резины – шинная промышленность (свыше 50 %) и промышленность резинотехнических изделий (более 22 %).

## 2.2. Классификация резиновых материалов

Резиновые материалы делят на группы *общего* и *специального назначения*.

Для резин общего назначения основными компонентами являются неполярные каучуки – НК, СКИ, СКС и СКВ. Резины на основе НК отличаются высокой эластичностью, прочностью, водо- и газо- непроницаемостью, высокими электроизоляционными свойствами: удельное электросопротивление  $\rho_{ov} = 3 \cdot 10^{14} - 23 \cdot 10^{18}$  Ом·см; диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 2,5$ . Наибольшее распространение в промышленности получили резины на основе СКС (СКС-10, СКС-30, СКС-50). Это те резины, которые хорошо работают при многократных деформациях, имеют хорошее сопротивление старению; по газонепроницаемости и диэлектрическим свойствам равноценны резинам на основе НК.

Резиновые материалы общего назначения используются для производства изделий, работающих в воде, на воздухе, в слабых растворах кислот и щелочей при температурах эксплуатации от -35 до +130 °С. Такими изделиями являются шины, рукава, конвейерные ленты, изоляция кабелей и др.



Резиновые материалы специального назначения делятся на *бензино-маслостойкие, химически стойкие, коррозионно-стойкие, светостойкие, тепло- и морозостойкие, электротехнические и износостойкие.*

Бензиномаслостойкие резиновые материалы изготавливают на основе наирита, тиокола, СКН и других типов каучуков. Их основными потребительскими свойствами являются устойчивость к воздействию гидравлических жидкостей, масло-, бензино- и озоностойкость, а также водонепроницаемость. Резины, стойкие к воздействию гидравлических жидкостей, изготавливают: для работы в масле – на основе СКН, для кремнийорганических жидкостей – на основе каучуков НК, СКМС-10 и др.

Бензиномаслостойкие резины на основе каучуков СКН могут работать в среде бензина, топлива, масел в интервале температур от -30 до 130 °С. Акрилатные резины (марки БАК) теплостойки, обладают адгезией к полимерам и металлам, стойки к действию серосодержащих масел и кислорода, но обладают малой эластичностью, низкой морозостойкостью и невысокой стойкостью к воздействию горячей воды и пара. Из бензиномаслостойких резин изготавливают шины, варочные камеры, диафрагмы и т.д. Акрилатные резины широко применяют в автомобилестроении.

Химически стойкие резиновые материалы изготавливают на основе бутилкаучука. К изделиям из таких резин предъявляются повышенные требования по масло-, бензино-, растворителе- и теплостойкости. Они используются, например, для изготовления транспортных лент подачи горючих материалов.

Коррозионно-стойкие резиновые материалы изготавливают на основе ХСПЭ. Они являются незаменимым конструкционным материалом для изделий, работающих в морской воде. Кроме всего прочего, они не обрастают при эксплуатации водорослями и микроорганизмами.

Светоозоностойкие резиновые материалы изготавливают на основе насыщенных каучуков – СКФ, СКЭП, ХСПЭ и БК. Резины на основе фторосодержащего каучука СКФ устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей (даже при повышенных температурах), негорючие, обладают высоким сопротивлением истиранию, но имеют низкую эластичность и малую стойкость к большинству тормозных жидкостей. Резины на основе СКФ и этиленпропиленовых каучуков СКЭП стойки к действию сильных окислителей ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и др.) и не разрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет. Резины на основе хлорсульфополиэтиленового каучука ХСПЭ применяют как конструкционный материал (противокоррозионные, не обрастающие в морской воде водорослями и микроорганизмами покрытия), а также для защиты от гамма-излучения. Резины на основе бутилкаучука БК широко применяют в шинном производстве, а также для изготовления изделий, работающих в контакте с концентрированными кислотами и другими химикатами. Светоозоностойкие резиновые материалы предназначены для

масло- и бензин стойких изделий – гибких шлангов, диафрагм, уплотнителей и др.

Теплостойкие резиновые материалы изготавливают на основе НК, СКТ и СКС. Морозостойкими являются резины на основе каучуков, имеющих низкие температуры стеклования, например НК, СКС-10, СКТ. Эти резиновые материалы используются для сверхтепло- и морозостойких изделий, электротехнических деталей и др.

Электротехнические резиновые материалы делятся на две группы: *изоляционные* и *проводящие*. Электроизоляционные резиновые материалы изготавливают на основе неполярных каучуков, например НК, СКБ, СКС, СКТ и БК. Их электрические свойства:  $\rho_{ov} = 10^{11} - 10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ;  $\epsilon = 2,5 - 4$ . Электропроводящие резины для экранированных кабелей получают из натурального, синтетического бутадиенового каучуков, наирита с обязательными добавками сажи и графита в количестве 65–70 % по массе каучука. Удельное электросопротивление проводящих резин  $\rho_{ov} = 10^2 - 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Износостойкие резиновые материалы изготавливают на основе СКУ. Рабочие температуры резин составляют  $-30 - +130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Они предназначены для производства шин, амортизаторов, буферов, клапанов, обкладок в транспортных системах, для абразивных материалов, обуви и др.

В процессе эксплуатации резиновые изделия подвергаются различным видам старения (световое, озонное, тепловое, радиационное, вакуумное и др.), что снижает их работоспособность; изменение свойств может быть необратимым. Стойкость резин при старении зависит от степени ненасыщенности каучука, гибкости макромолекул, прочности химической связи в цепи, способности к ориентации и кристаллизации. Изменение свойств оценивается по изменению прочностных и упругих характеристик, по восстанавливаемости резины (изменение величины деформации во времени после снятия нагрузки), стойкости к раздиру (концентрации напряжений).

Прочность кристаллизующихся каучуков (НК, бутил каучук, хлоропрен, СКИ), даже без наполнителей, составляет 20–30 МПа. Работоспособность, долговечность резин при динамическом нагружении определяются усталостной прочностью.

Под действием атмосферных условий, озона происходит растрескивание напряженных резин из ненасыщенных каучуков (НК, БНК, БСК); стойки к озонному старению насыщенные каучуки (СКФ, СКТ и ЭП). Свет вызывает фотоокисление каучуков, которое зависит от наличия в них двойных связей. По убыванию скорости фотоокисления каучуки можно разложить в ряд: НК, СКБ > СКС > БК. Светостойки резины из СКФ и СКТ.

Фотопроцесс ускоряется при повышении температуры (рис. 6).

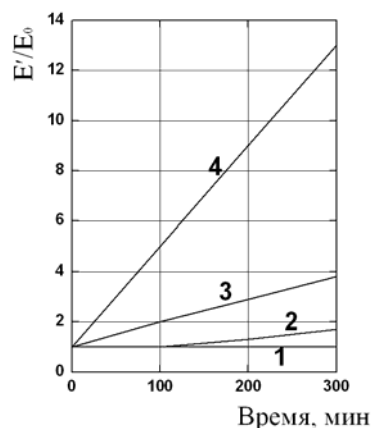


Рис. 6. Изменение относительного статического модуля упругости при светостарении вулканизата СКБ: 1 – 25 °С, в темноте; 2 – 80 °С, в темноте; 3 – 25 °С, при освещении; 4 – 80 °С, при освещении

Скорость старения резин в напряженном состоянии выше, чем в свободном состоянии. Повышение озоностойкости достигается введением соответствующих ингредиентов и нанесением защитной пленки (из полиуретана). Сроки службы или хранения изделий из резины определяются по изменению остаточной деформации сжатия  $\varepsilon_{\text{ост}}$ , которая для уплотнительных материалов допускается до 80 %, и релаксации напряжения 0,2.

Для прогнозирования сроков сохранности свойств резины применяют комбинированный метод, сочетающий эксплуатационные испытания полимерного материала с ускоренными.

Принимается следующее соотношение:

$$(t_1/T_1) + (t_2/T_2) = 1,$$

где  $t_1$  – время, в течение которого изделие эксплуатируется (хранится); оно составляет небольшую часть от  $T_1$  – полного срока службы изделия;  $t_2$  – время достижения определенных значений выбранных показателей при ускоренном старении;  $T_2$  – время достижения предельных значений тех же показателей для изделий, подвергавшихся ускоренному старению.

*Термическая стойкость.* Прочность химических связей в макромолекулах и их структура определяют термическую стойкость полимеров. По увеличению термической стойкости каучуки располагаются следующим образом: тиokol < НК < БНК, БСК < СКЭП < СКФ < СКТ.

При повышенных температурах (150 °С) органические резины теряют прочность после 1–10 ч нагрева, резины на основе СКТ могут при этой температуре работать длительно. Прочность силиконовой резины при нормальной температуре меньше, чем прочность органических резин, при 200 °С их прочности одинаковы, а при температуре 250–300 °С она даже выше. Особенно ценны резины на основе СКТ при использовании их в условиях длительного нагрева.

При повышенных температурах протекает деструкция макромолекул, выделяются жидкие и газообразные продукты, образуются циклические и ароматические структуры, обладающие высокой термостойкостью. При температуре в сотни и тысячи градусов термическая стойкость определяется по потере половины массы полимера за 30 мин (например, для НК, СКИ это 330 °С, для СКД – 410 °С).

*Действие отрицательных температур.* При низких температурах снижаются и даже полностью утрачиваются высокоэластические свойства, происходит переход в стеклообразное состояние и возрастание жесткости резины в тысячи и десятки тысячи раз. Коэффициент морозостойкости (уровень потери свойств) при сдвиге больше, чем при сжатии и растяжении ( $K_{мсдв} > K_{мсж} > K_{мраст}$ ).

*Действие ионизирующего излучения на резину – радиационное старение.* На стойкость к радиации влияет природа каучука, ингредиентов, защитных добавок (антирадов), среда. Наибольшая скорость старения у резин на основе структурирующихся каучуков (СКН, СКБ). Под действием радиации у этих резин увеличивается твердость, уменьшается модуль упругости. Наименьшая скорость старения у резин на основе НК, СКИ-3, СКЭП. Деструктируют резины из бутилкаучука БК. Во фторкаучуке происходит сшивание линейных макромолекул, при этом растут твердость и модуль упругости, а прочность снижается незначительно. В порядке повышения относительной радиационной стойкости резин каучуки располагаются в следующий ряд: бутилкаучук < фторсодержащие каучуки < силиконовый каучук < хлоропреновый < акрилатный < бутадиен-нитрильный < бутадиен-стирольный < натуральный < этиленпропиленовый < уретановый. Наиболее стойкими к старению являются уретановые резины (в макромолекулах каучука содержатся фенильные кольца). Стойкость резин к радиации может изменяться в зависимости от модификации каучука, ингредиентов, вида и количества защитных добавок (антирадов).

Резины на основе каучуков СКН и НК широко применяют в ядерной технике для изготовления уплотнительных резинотехнических деталей (РТД).

*Действие вакуума.* Резиновые уплотнители могут работать в вакууме при различных температурах, в агрессивных средах, по высоким давлением. Однако недостатками резины являются газопроницаемость, газовыделение, термоокисляемость. Оценка вакуумстойкости делается по потере массы и зависит от типа каучука. По вакуумстойкости каучуки условно разделяют на три группы:

1 – устойчивые в вакууме (термовакuumная стойкость выше термоокислительной) – СКИ-3, СКД, СКМС-10, СКЭП, СКФ-26, СКТФ-50, СКТФТ-100;

2 – устойчивые в вакууме (термовакuumная стойкость ниже

термоокислительной) – СКТ, СКТВ-1, СКТФВ-803;

3 – неустойчивые в вакууме – СКУ, ПХП, СКН-40, СКФ-32.

В промышленности в основном используются резины на основе каучуков НК, СКИ-3, СКН-26, СКФ-26.

### **2.3. Получение изделий из резины**

Технологический процесс изготовления резиновых технических деталей состоит из отдельных последовательных операций: приготовления резиновой смеси, формования и вулканизации. Процесс подготовки резиновой смеси заключается в смешении входящих в нее компонентов. Перед смешением каучук переводят в пластичное состояние многократным пропусканием его через специальные вальцы, предварительно подогретые до температуры 40–50 °С. Находясь в пластичном состоянии, каучук обладает способностью хорошо смешиваться с другими компонентами. Смешение проводят в червячных или валковых смесителях. Первым из компонентов при приготовлении смеси вводят противостаритель, последним - вулканизатор или ускоритель вулканизации.

Многие технологические процессы переработки резиновых композиций в детали (выдавливание, прессование, литье под давлением и др.) подобны тем, которые были рассмотрены при формообразовании деталей из пластмасс. Специфичным является лишь процесс получения листовых заготовок (каландрование).

Каландрование применяют для получения резиновых смесей в виде листов и прорезиненных лент, а также для соединения листов резины и прорезиненных лент (дублирование). Операцию выполняют на многовалковых машинах – каландрах. Валки каландров снабжают системой внутреннего обогрева или охлаждения, что позволяет регулировать температурный режим. Листы резины, полученные прокаткой на каландрах, сматывают в рулоны и используют затем в качестве полуфабриката для других процессов формообразования резиновых деталей. Во избежание слипания резины в рулонах ее посыпают тальком или мелом при выходе из каландра. В процессе получения прорезиненной ткани в зазор между валками каландров 3 (рис. 7) одновременно пропускают пластифицированную резиновую смесь 4 и ткань 2. Резиновая смесь поступает в зазор между верхним и средним валками, обволакивает средний валок и поступает в зазор между средним и нижним валками, через который проходит ткань. Средний валок вращается с большей скоростью, чем нижний. Разница скоростей обеспечивает втирание резиновой смеси в ткань. Толщину резиновой пленки на ткани регулируют, изменяя зазор между валками каландра. Многослойную прорезиненную ткань получают при пропускании определенного числа

листов однослойной прорезиненной ткани через валки каландра. Полученную ткань наматывают на барабан 1 и затем вулканизируют.

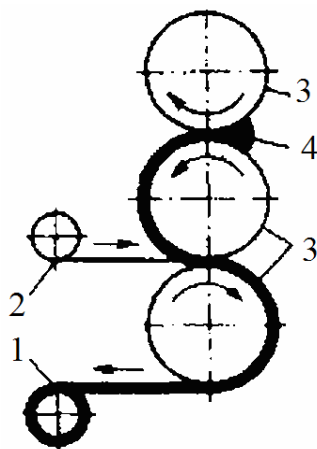


Рис. 7. Схема получения прорезиненных тканей

*Непрерывное выдавливание* используют для получения профилированных резиновых деталей (труб, прутков, профилей для остекления). Детали непрерывным выдавливанием изготавливают машинами червячного типа. Таким способом покрывают резиной металлическую проволоку.

*Прессование* является одним из основных способов получения фасонных деталей (манжет, уплотнительных колец, клиновых ремней и т.д.). Прессуют в металлических формах. Применяют горячее и холодное прессование. При горячем прессовании резиновую смесь закладывают в горячую пресс-форму и прессуют на гидравлических прессах с обогреваемыми плитами. Температура прессования 140–155 °С. При прессовании одновременно происходят формообразование и вулканизация деталей. Высокопрочные детали (например, клиновые ремни) после формования подвергают дополнительной вулканизации в специальных приспособлениях-пакетах. Холодным прессованием получают детали из эбонитовых смесей (корпуса аккумуляторных батарей, детали для химической промышленности и т.д.). После прессования заготовки отправляют на вулканизацию. В состав эбонитовой смеси входят каучук и значительное количество серы (до 30 % от массы каучука). В качестве наполнителей применяют размельченные отходы эбонитового производства.

*Литьем под давлением* получают детали сложной формы. Резиновая смесь поступает под давлением при температуре 80–120 °С через литниковое отверстие в литейную форму, что значительно сокращает цикл вулканизации.

*Вулканизация* является завершающей операцией при изготовлении резиновых деталей. Вулканизацию проводят в специальных камерах-

вулканизаторах при температуре 120–150 °С в атмосфере насыщенного водяного пара при небольших давлениях. В процессе вулканизации происходит химическая реакция серы и каучука, в результате которой линейная структура молекул каучука превращается в сетчатую, что уменьшает пластичность, повышает стойкость к действию органических растворителей, увеличивает механическую прочность.

При массовом производстве резиновых деталей все технологические операции выполняют с помощью высокопроизводительного и автоматизированного оборудования.

#### **2.4. Вопросы по теме «Резиновые материалы»:**

1. Что называется резиной? Каковы ее состав и назначение отдельных компонентов?
2. В чем сущность процесса вулканизации; как изменяются свойства резины после вулканизации?
3. Назовите основные синтетические каучуки, их состав и области применения резин на их основе.
4. Назовите основные физико-механические свойства различных резиновых материалов и их применение.
5. В чем сущность процессов старения резины? Какими способами защищают резину и резиновые детали от старения? Укажите эксплуатационную стойкость резин.
6. Как изменяются свойства резин под действием озона, температуры, радиации и вакуума?
7. Каковы технологии изготовления резиновых изделий?

### **3. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

*Керамика* – неорганические поликристаллические материалы, получаемые из сформованных минеральных масс (глины и их смеси с минеральными добавками) в процессе высокотемпературного (1200–2500 °С) спекания.

#### **3.1. Виды керамических материалов и их характеристики**

В керамической технологии используют главным образом каолины и глины, а также чистые оксиды. Под каолинами и глинами понимают природные водные алюмосиликаты с различными примесями, способные при замешивании с водой образовывать пластичное тесто, которое после обжига необратимо переходит в камневидное состояние.

Керамические изделия изготавливают способами пластического формования и полусухого прессования с последующей сушкой и спеканием.

При нагреве глины во время спекания в ней начинают последовательно происходить химические и физико-химические процессы, приводящие к полному и необратимому изменению ее структуры:

- 1) удаление химически связанной воды (500–600 °С);
- 2) разложение обезвоженной глины на оксиды (800–900 °С);
- 3) образование новых водостойких и тугоплавких минералов (1000–1200 °С);
- 4) образование некоторого количества расплава из легкоплавких компонентов глины (900–1200 °С);
- 5) образование прочного камневидного материала за счет связывания твердых частиц образовавшимся расплавом.

Состав керамики образован многокомпонентной системой, включающей:

*кристаллическую фазу* (более 50 %) – химические соединения и (или) твердые растворы. Кристаллическая фаза является основой керамики и определяет значения механической прочности, термостойкости и других основных свойств;

• *стекловидную (или аморфную) фазу* (1–40 %) – прослойки стекла, химический состав которого отличается от химического состава кристаллической фазы. Стекловидная фаза ухудшает механическую прочность и тепловые показатели, однако стеклообразующие компоненты (глинистые вещества) облегчают технологию изготовления изделий;

• *газовую фазу* – газы, находящиеся в порах. По структуре порового пространства различают керамику с открытыми, т.е. сообщающимися с внешней средой, и закрытыми порами. Наличие даже закрытых пор ведет к снижению механической и электрической прочности, росту электрических потерь.

Керамика – изотропный материал, так как представляет собой поликристаллическое вещество с мелкими беспорядочно расположенными кристаллами. Керамику с анизотропией свойств получают на основе монокристаллов. Сегнето- и пьезокерамику получают при сохранении остаточной поляризации.

Свойства керамики определяются ее составом, структурой и пористостью. К основным свойствам керамических материалов относятся:

- плотность 1800–3900 кг/м<sup>3</sup> и более;
- водопоглощение – для пористой керамики 6–20 % по массе (12–40 % по объему), а для плотной – 1–5 % по массе (2–10 % по объему);
- теплопроводность в зависимости от пористости и химического состава 0,8–1,16 Вт/(м·К). Сравнительно высокая теплопроводность у керамики на основе  $Al_2O_3$  и, особенно на основе  $BeO$ ;
- $\sigma_{раст}=30–300$  МПа,  $\sigma_{сж}=3000$  МПа и более;
- твердость, близкая к твердости алмаза;
- высокая хрупкость;
- высокое электрическое сопротивление, отличные диэлектрические



свойства;

- водо-, химическая, коррозионная и жаростойкость.

Недостатком керамики является высокая усадка при спекании равная 20–25 % и выше, что создает трудности с обеспечением точных размеров изделия. Обработка готовых изделий затруднена, так как спеченная керамика обладает высокой твердостью, режется с трудом и только абразивами.

Способами воздействия на свойства керамических изделий являются химико-термическая обработка и использование покрытий, в том числе *глазури*.

*Глазурь* – защитно-декоративное стекловидное покрытие на керамике, закрепленное обжигом.

Прочность керамики с таким покрытием повышается на 15–20 %, что связано со сжимающими напряжениями в поверхностном слое, которые возникают из-за разницы температурных коэффициентов линейного расширения керамики и глазури. Однако глазурь увеличивает электрические потери, поэтому ее не применяют в высокочастотной электрической керамике.

Изделия из керамики соединяют друг с другом теми же материалами, что и ситаллы: стеклокристаллическим цементом с последующей термической обработкой, клеями и замазками на основе эпоксидной смолы и жидкого стекла, а также металлизацией с последующей пайкой.

Керамику классифицируют *по вещественному составу, составу кристаллической фазы, структуре и назначению*.

*По вещественному составу* разновидностями керамики являются *фаянс, полуфарфор, фарфор, терракота, керметы, корундовая и сверхтвердая керамика* и так называемая *каменная масса*.

*Фаянс, полуфарфор и фарфор* получают на основе жгущихся белых глин, каолинов, кварца и полевого шпата, взятых в различных соотношениях. Они обладают различной пористостью, что определяет механические свойства и водопоглощение. Водопоглощение фаянса 10–12 %, предел прочности при сжатии обычно до 100 МПа. Полуфарфор по сравнению с фаянсом имеет более спекшийся черепок (водопоглощение 3–5 %), и его прочность выше ( $\sigma_{сж}=150–200$  МПа). Фарфор отличается еще большей плотностью (водопоглощение 0,2–0,5 %) и прочностью ( $\sigma_{сж}$  до 500 МПа), что позволяет изготавливать из него тонкостенные изделия.

*Терракота* – керамические изделия (облицовочные плиты, архитектурные детали, посуда и т.д.) с пористым черепком, обычно красного, коричневого или кремового цветов.

*Керметы (керамико-металлические материалы)* – искусственные материалы, получаемые спеканием металлических и керамических порошков, сочетающие свойства металлов и керамических веществ. Изделия из кермета – детали турбин и авиационных двигателей, режущий инструмент и др.

*Корундовая керамика (минералокерамика)* – это керамика на основе спеченного оксида алюминия, содержащего не более 2 % примесей.

*Сверхтвердая керамика* – композиционный материал, получаемый на основе нитрида бора.

По составу кристаллической фазы различают керамику из чистых оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CaO}$  и др.) и бескислородную ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{MoSi}_2$ ).

По структуре (характеру строения черепка) керамика делится на *плотную* ( $\rho=1\text{--}2\%$ ) и *пористую* ( $\rho=15\text{--}20\%$ ). Пористые керамики поглощают более 5 % воды (по массе), а плотные 1–4 % по массе или 2–8 % по объему. Пористую структуру имеют кирпич, блоки, черепица, дренажные трубы и др.; плотную – плитки для полов, канализационные трубы, санитарно-технические изделия.

К числу новых по структуре керамических материалов следует отнести *волокнуистые керамические материалы*, получаемые спеканием, например, аморфного кварцевого волокна. Керамику с плотной структурой используют в качестве вакуумной, пористую и волокнуистую – как термоизоляционный материал и материал для высокотемпературных жидкостных и газовых фильтров.

По назначению керамику делят на *конструкционную, инструментальную, техническую и бытовую*.

*Конструкционная керамика* производится как *строительная и машиностроительная*.

В строительстве конструкционную керамику используют как долговечный материал, стойкий против износа, нагрева и агрессивных сред. По назначению *строительные керамические материалы* и изделия делят следующие виды:

1. Кирпич обыкновенный, кирпич и камни пустотелые и пористые, крупные блоки и стеновые панели из кирпича и камней.

Основные свойства керамических кирпичей:

- плотность сплошного кирпича –  $1600\text{--}1900\text{ кг/м}^3$ ;
- теплопроводность сплошного кирпича –  $0,7\text{--}0,82\text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$ ;
- по плотности и теплотехническим свойствам керамические

кирпичи делят на три группы:

*эффективные* – с высокими теплотехническими свойствами плотностью не более  $1400\text{--}1450\text{ кг/м}^3$ ; *условно-эффективные* – плотностью  $1450\text{--}1600\text{ кг/м}^3$ ; *обыкновенный кирпич* – плотностью свыше  $1600\text{ кг/м}^3$ ;

- водопоглощение кирпича марки выше 150 должно быть не менее 6 %, а других марок – не менее 8 % (это требует определенной пористости кирпича, иначе он станет слишком теплопроводным и будет плохо сцепляться со строительным раствором);

- предел прочности на сжатие определяет марку – 250, 300 и т.д.;

- морозостойкость кирпича должна быть не менее 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания (предусмотрены и более высокие марки по морозостойкости – Р 25, 35 и 50). Кирпич не должен иметь механических повреждений и сквозных трещин. На одном кирпиче

допускается не свыше двух *отбитостей ребер* и *углов* размером по длине ребра не более 15 мм. На отдельных кирпичах может быть допущена одна сквозная трещина протяженностью не более 30 мм по ширине кирпича.

Керамический кирпич применяют преимущественно для кладки стен зданий, изготовления сборных стеновых панелей, кладки печей и дымовых труб.

2. Пустотелые камни, балки и панели из пустотелых камней.

Пустотелые элементы перекрытий включают:

- камни для армокерамических балок плотностью не более  $1300 \text{ кг/м}^3$ ;
- камни для часторебристых перекрытий плотностью не более  $1000 \text{ кг/м}^3$ ;
- камни для накатов плотностью до  $1000 \text{ кг/м}^3$ .

3. Кирпич и камни керамические лицевые, ковровая керамика, плитки керамические фасадные.

*Фасадные керамические изделия* применяют для облицовки фасадных поверхностей стеновых панелей, блоков, цоколей зданий, лоджий, для отделки архитектурных элементов фасада зданий – поясов, карнизов – и создания декоративных панно. Для отделки сборных конструкций на заводах используют *коврово-мозаичные плитки* размерами 48x48 и 22x22 мм толщиной 2–4 мм, *плитки типа «кабанчик»* размером 120x65x7 мм, *типа брекчи* – ковры, набранные из плиточного боя. Для облицовки готовых кирпичных и бетонных стен применяют глазурованные и неглазурованные крупноразмерные (250x140x10 мм) и цокольные (150x75x7 мм) плиты. Эти плиты должны иметь спекшийся черепок и водопоглощение не более 5 %.

Лицевые кирпичи и керамические камни применяют для кладки и одновременной облицовки наружных и внутренних стен зданий, возводимых из штучных изделий (кирпича, камня). Подобрав состав керамической массы и, регулируя режим отжига, можно получить кирпич белого, кремового, коричневого цветов. Выпускают *лицевые кирпичи* и *керамические камни* с гладкой, а также рельефной или офактуренной лицевой поверхностью. На лицевой грани не допускаются трещины и отколы.

Керамические облицовки относятся к числу наиболее экономичных наружных облицовок.

4. Плиты и плитки для стен и полов.

*Керамические плитки для внутренней облицовки* внутренней облицовки стен изготавливаются с пористой структурой, лицевая поверхность их покрывается глазурью, которая придает плиткам водонепроницаемость и стойкость против воздействия слабых растворов кислот и щелочей.

Для внутренней облицовки стен выпускают разнообразные по форме плитки: квадратные (150x150 мм),

прямоугольные с прямыми кромками (150x100 и 150x75 мм).

Плитки изготавливаются плоскими, рельефными, орнаментированными, с

цветными рисунками.

Керамические плитки для полов изготавливают из тугоплавких и огнеупорных каолиновых глин с различными добавками и, если требуется, окрашивающих примесей. Полы из керамических плиток практически водонепроницаемы, характеризуются малой истираемостью, не дают пыли, легко моются, стойки к действию кислот и щелочей. Недостатком плиток является большая теплопроводность (полы холодные), не позволяющая применять их в жилых помещениях. Плитки изготавливают квадратные, прямоугольные, шестигранные, восьмигранные, треугольные; длина граней 50–150 мм и толщина 10–13 мм.

*Керамические санитарно-технические изделия* изготавливают из фаянса, полуфарфора и фарфора.

Из фаянса преимущественно методом литья производят унитазы, умывальники, смывные бачки, ванны и др. Полуфарфор и фарфор применяются для производства более тонкостенных изделий.

Поверхность санитарно-технических изделий обязательно покрывается глазурью, что придает им водонепроницаемость. Изделия санитарно-технической керамики белые, иногда светло-желтые, должны иметь правильную форму, ровную, гладкую и чистую поверхность без искривлений, равномерно покрытую глазурью; они должны быть хорошо обожжены.

5. Керамическая черепица. Керамическая черепица должна выдерживать не менее 25 циклов попеременного замораживания и оттаивания в насыщенном водой состоянии.

6. Дренажные и канализационные трубы.

*Дренажные трубы* производят из кирпичных высокопластичных глин.

Для этих труб водопоглощение черепка допускается не более 15%, морозостойкость – не ниже 15 циклов. Промышленность выпускает *гладкие неглазурованные трубы без раструбов* или *глазурованные с раструбом и перфорацией на стенках*. Применяют трубы при мелиоративных работах, а также при осушении.

*Канализационные трубы* изготавливают из пластичных огнеупорных или тугоплавких глин. Они должны выдерживать гидростатическое давление не менее 0,2 МПа. Водопоглощение черепка труб: не более 9 % для I сорта и 11% для II сорта. Поверхность труб снаружи и внутри покрывают кислотостойкой глазурью. Длина канализационных труб 800–1200 мм, внутренний диаметр 150–600 мм. Эти трубы на одном конце имеют раструб. Канализационные трубы применяют для отвода сточных и щелочных вод.

7. Теплоизоляционные, огнеупорные, кислотоупорные и другие изделия.

Для высокотемпературной теплоизоляции различных промышленных печей и тепловых агрегатов используют волокнистые керамические

материалы – *алюмосиликатные волокна*, обладающие высокой прочностью, термической стойкостью и малой теплопроводностью.

Волокнистые керамические материалы способны по сравнению с кремнеземными (близкими по свойствам) материалами длительно выдерживать температуры 1650–1700 °С, не боятся примесей и обладают в 2–2,5 раза более высокой прочностью. Основными недостатками, сдерживающими применение волокнистых материалов, являются низкие прочность и коррозионная стойкость и заметное пылевыведение, что требует использования специальных объемных и поверхностных покрытий (высокотемпературные коррозионно-стойкие терморегулирующие покрытия).

Керамические огнеупорные изделия получают отливкой из расплава или обжигом минеральной смеси. Большинство керамических огнеупорных изделий (*огнеупоров*) – это керамика на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}$ , а так же на основе  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и других бескислородных соединений. Возможные температуры эксплуатации оксидов, карбидов, боридов и нитридов 1600–2500 °С, жаропрочных сталей и сплавов – 800–120 °С, молибдена – 1500 °С, вольфрама – 1800 °С. Наибольшее распространение в строительстве и промышленности строительных материалов получили кремнеземистые и алюмосиликатные огнеупорные изделия.

Керамические огнеупорные изделия классифицируют *по огнеупорности, пористости, химико-минеральному составу и способу изготовления*.

По огнеупорности керамические огнеупорные изделия могут быть *огнеупорными* (1580–1770 °С), *высокоогнеупорными* (1700–2000 °С) и *высшей огнеупорности* (более 2000 °С). В зависимости от пористости керамические огнеупорные изделия подразделяются на *особо плотные огнеупоры* – пористость менее 3%, *высокоплотные огнеупоры* – пористость 3–10 %, *плотные огнеупоры* – пористость 0–20 %, *обычные огнеупоры* – пористость 20–30 %, *легковесные огнеупоры (теплоизоляционные)* – пористость 45–85 %.

Керамические огнеупорные изделия применяют для строительства промышленных печей, топок и аппаратов, работающих при высокой температуре.

К химически стойкой керамике относится глиношамотная керамика с грубозернистой структурой, а также фарфор. Керамические кислотоупорные изделия должны обладать *кислотостойкостью*, которая характеризует их нерастворимость в кислотах (за исключением плавиковой кислоты) и щелочах. Такие изделия изготавливают из глин, не содержащих примесей, понижающих химическую стойкость (карбонаты, гипс, серный колчедан и т.п.).

К керамическим кислотоупорным изделиям относят:

- *кислотоупорный кирпич* марок 150–250 кислотостойкостью не менее 92–96 %, водопоглощением не более 8–12 %, термостойкостью не менее двух теплосмен;

- *плитки кислотоупорные и термокислотоупорные* марки 300 кислотостойкостью 96–98 %, водопоглощением не более 6–9 %, термостойкостью не менее 2–8 теплосмен;

- *трубы и фасонные части* к ним марок 300–400 кислотостойкостью не ниже 97–98 %, водопоглощением не более 3–5 %. Кислотоупорный кирпич и плитки служат для футеровки башен и резервуаров на химических предприятиях, а также печей для обжига серного колчедана, для устройства полов в цехах с агрессивными средами и т.п. Керамические кислотоупорные трубы применяют для перекачки неорганических и органических кислот и газов при разрежении или давлении до 0,3 МПа.

8. *Дорожный (клинкерный) кирпич*. *Дорожный кирпич* вырабатывают из тугоплавких глин, обжигая их до спекания. Дорожный кирпич имеет марки 400, 600 и 1000. Его водопоглощение должно быть 2–6 %, морозостойкость 50–100 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Дорожный кирпич можно применять для мощения дорог и тротуаров, устройства полов промышленных зданий, кладки канализационных коллекторов.

#### 9. *Керамзит. Заполнители для легких бетонов*

Искусственный пористый заполнитель типа гравия для легких бетонов. Размер зерен 5–40 мм. Получают обжигом легкоплавких вспучивающихся глин.

Из машиностроительной керамики изготавливают поршни и головки блоков цилиндров ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), свечи зажигания ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), лопасти газовых турбин ( $\text{MoS}_2$ ), вакуумстойкий смазочный материал ( $\text{MoS}_2$ ) и др.

Как *инструментальный материал* используется *корундовая и сверхтвердая керамика*.

*Корунд* известен в технике природными и синтетическими разновидностями. Природные разновидности корунда – рубин, сапфир, топаз, аквамарин, синтетические – корундовая керамика, среди изделий которой – микролит и электрокорунд. Наиболее распространенное корундовое изделие – *микролит* (марка ЦМ-332) – получают спеканием при 1710–1750 °С смеси тонкомолотого технического глинозема и оксида магния. Микролит по свойствам превосходит другие инструментальные материалы: плотность – до 3960 кг/м<sup>3</sup>;  $\sigma_{\text{сж}}$  = 5000 МПа, твердость – 92–93 HRA. Он обладает значительно большей красностойкостью (до 1200 °С), твердостью и режущей способностью, чем быстрорежущие стали и твердые сплавы.

Резцы с пластинками из микролита используют для обработки сталей, чугунов, цветных металлов, неметаллов (графита, дерева, пластмасс и др.). Из микролита изготавливают также фильеры, сопла песко- и дробеструй-

ных аппаратов, волокна и другие детали, работающие на истирание при наиболее высоких температурах. Недостатки микролита – высокая хрупкость и затрудненность крепления пластинок к державкам.

*Электрокорунд (корракс)* – корундовая керамика из спеченного оксида алюминия с добавками  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , получаемая плавкой в электрических печах глиноземсодержащего сырья, имеющего не более 2% примесей.

Электрокорунд по твердости уступает лишь алмазу и имеет температуры плавления 1750–2050 °С. Электрокорунд широко используют в светотехнике (вместо нитей накаливания), в приборостроении (часовые камни и др.), в лазерах как излучающий элемент, в теплотехнике как огнеупорный материал и для изготовления литейных форм и стержней.

*Сверхтвердые керамические материалы* – композиционные керамические материалы, получаемые введением различных легирующих добавок и наполнителей в исходный *нитрид бора*. Структура таких материалов образована прочно связанными мельчайшими кристаллитами и, следовательно, они являются синтетическими поликристаллическими материалами.

Нитрид бора (*боразан*), имеющий алмазоподобное строение, является заменителем алмаза, стоек к окислению до 2000 °С (алмаз начинает окисляться при 800 °С).

К группе сверхтвердых керамических материалов относятся *композит 01 (эльбор-Р)*, *композит 02 (белбор)*, *композит 10 (гексанит-Р)*, а также *поликристаллический нитрид бора*.

Сверхтвердые керамические материалы используются для изготовления режущих пластин к инструментам для чистовой обработки труднообрабатываемых материалов и закаленной стали (более 55 HRC).

К *технической керамике* относятся *электро- и радиотехническая керамика*, *керметы*, *абразивные керамические материалы*, *пенокерамика* и др.

По электрическим свойствам керамику подразделяют на *собственно электротехническую*, применяемую при частотах до 20 кГц, и *радиотехническую*, используемую преимущественно при высоких (более 20 кГц) частотах. Электротехническая керамика по области применения делится на *изоляционную* (установочную), *конденсаторную* (сегнетоэлектрики) и *пьезокерамику*.

Изоляторная керамика должна иметь низкие потери, хорошие электроизоляционные свойства и прочность. Ведущую роль играет электрофарфор, в котором основные виды кристаллов представляют муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Изоляторная керамика применяется для изготовления изоляторов, колодок, плат, каркасов катушек и др.

Конденсаторная керамика должна иметь большую диэлектрическую проницаемость, малые потери и температурный коэффициент. Основу конденсаторной низкочастотной сегнетокерамики составляют твердые растворы титанатов бария ( $\text{BaTiO}_3$  с добавками Zr–СМ1), кальция ( $\text{CaTiO}_3$ ) и стронция

( $\text{SrTiO}_3$ –Т-7500), а также станнат стронция ( $\text{SrSnO}_3$  – ВК-1) для варикондов. Высокочастотная конденсаторная керамика изготавливается на основе рутила  $\text{TiO}_2$  (тиконд Т-80), титанатов кальция ( $\text{CaTiO}_3$  – тиконд Т-150), циркония ( $\text{ZrTiO}_3$  – термоконд Т-20) и станнатов (станнатная керамика) кальция  $\text{CaSnO}_3$  и магния,  $\text{MgSnO}_3$  и др. Использование конденсаторной керамики увеличивает надежность работы и теплостойкость конденсаторов и уменьшает их размеры.

Пьезокерамика – керамические материалы с пьезоэлектрическими свойствами. Структура пьезокерамики – твердые растворы на основе титанита бария (ТБС и ТБКС), ниобата бария (НБС) и ниобата и титаната свинца (НТС). Для НТС продольный пьезомодуль  $d_{33}$  до  $7 \cdot 10^{-10}$  К/Н,  $\epsilon=400$ –1700, максимальная температура эксплуатации 250 °С.

Пьезокерамику применяют для устройств генерации и приема ультразвука; датчиков давления, ускорения, вибрации, в системах зажигания двигателей, в трансформаторах и др.

В качестве радиотехнической высокочастотной керамики используется радиофарфор (муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), корундомуллитовая керамика КМ-1 (муллит и корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ультрафарфор ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), алюминоксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , стеатит  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , цельзиан  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , поликор и микропит.

Миниатюризация электронной, вычислительной и СВЧ аппаратуры потребовала создания материалов с тангенсом угла диэлектрических потерь 0,0001–0,0002, в частности нитридов бора и кремния и композиций на их основе. Причем имеется много возможностей варьирования их свойств путем изменения химического состава и структуры, а также технологии получения изделий.

Абразивные керамические материалы (абразивы) – вещества повышенной твердости, применяемые в массивном или измельченном состоянии для механической обработки (шлифования, резания, истирания, заточки, полирования и т.д.) других материалов. Естественные абразивные материалы – *кремень, наждак, пемза, корунд, гранат, алмаз* и др.; искусственные абразивные материалы – *электрокорунд, карбид кремния, боразон, эльбор, синтетический алмаз* и др. По убыванию абразивной способности эти материалы располагаются так: синтетический алмаз, кубический нитрид бора, карбид бора, карбид кремния, карбид титана и электрокорунд. В настоящее время разрабатываются новые абразивные материалы на основе боридов и карбидов переходных металлов, а также типа *белбора*.

Основные характеристики абразивных материалов: твердость, прочность и износ, размер и форма абразивного зерна, абразивная способность, зернистость. С увеличением прочности этих материалов улучшается сопротивление усилиям резания, так как сопротивление сжатию у них в несколько раз больше, чем сопротивление растяжению. Прочность абразивных мате-



риалов на растяжение и сжатие снижается с повышением температуры шлифования.

Измельченный и классифицированный абразивный материал называют *шлифовальным*. Зернистость шлифовальных материалов определяется размером абразивных зерен, т.е. группой материалов по ГОСТ 3647–80: шлиф-зерно, шлифпорошки, микрошлифпорошки и тонкие микрошлифпорошки. Обозначение зернистости дополняют индексами В, П, Н и Д, которые характеризуют процентное содержание (массовую долю) основной фракции (36–60 %).

Абразивные керамические материалы используются как в несвязанном виде (порошки, пасты, суспензии), так и в связанном (бруски, шлифовальные шкурки, круги, головки и др.).

### 3.2. Технологии изготовления керамических деталей

Существуют две наиболее распространенные технологии получения деталей и изделий из керамических материалов: шликерное литье и прессование.

Глиняное или *шликерное литье* основано на свойстве гипса впитывать в себя влагу и на свойстве глины отдавать влагу. Шликер – это глина, разведенная водой до состояния, напоминающего густые сливки.

Гипсовая форма, в которую наливают шликер, интенсивно вбирает в себя воду. При этом слой глинистой массы одинаковой толщины равномерно распределяется по внутренним поверхностям формы, образуя стенки будущего изделия, или, как говорят керамисты, черепок. Для ускорения набора толщины стенок применяют: подогрев шликера (ускоряет набор в 2 раза); вакуумирование или вибрацию формы и шликера; литье под давлением; смачивание гипсовых форм раствором мочевины (карбамида) перед формованием и т.д.

После высыхания полое глиняное изделие извлекают из формы и досушивают перед тем, как подвергнуть обжигу. Такова в общих чертах схема глиняного (шликерного) литья. Непосредственному литью предшествует большая подготовительная работа. Необходимо выполнить эскиз и изготовить по нему модель будущего изделия, а затем отлить из гипса по модели литейную форму.

*Способы формования литьем:* сливной, наливной и комбинированный. При сливном способе выливают остаток шликера после набора стенок изделия определенной толщины. Образуется его внутренняя полость. При наливном способе шликер заливают между двумя стенками гипсовой формы, тогда толщина изделия равна зазору между ними. При комбинированном способе часть изделия формуется по сливному способу, часть – по наливному. Достоинства сливного способа – простота формы и ее сборки, меньшая трудоемкость операции по оформлению изделий,

возможность механизации процесса отливки. Недостатки – большой расход шликера, повышенная его влажность, неравномерная толщина стенок, применимость только для мелкогазмерных изделий. Преимущества наливного способа: интенсификация набора черепка (в два раза больше контакт с гипсом); возможность получения стенок заданной толщины; пониженный расход шликера и его влажность. Недостатки: усложнение конструкции формы; обязательность разборной формы; затрудненность механизации.

В технологиях прессования керамических изделий можно выделить две: формования изделий из пластичных масс и полусухое прессование.

*Формование из пластичных масс* применяется для стеновой керамики, если карьерная влажность близка к формовочной (18–22%), а глины содержат мало каменистых включений. Пластичными массами называют такие, у которых сила внутренней связи больше сил поверхностного сцепления (адгезии). Пластическое формование производится: на ленточных прессах, штамповкой в гипсовых или металлических формах и вручную (лепка).

*Формовка на ленточных прессах* применяется вакуумная и безвакуумная. Ленточный пресс представляет собой закрытый металлический короб, в котором вращается вал с винтообразными лопастями, нагнетающими массу в сторону выходного отверстия. Характер движения массы и ее структура зависят от пластичности массы, влажности и внутреннего трения. Из-за разной скорости движения массы в ленточных прессах ее слои имеют постоянный сдвиг относительно друг друга, что является источником дефектов. Снижают эти напряжения увеличением влажности массы, повышающим её связность. Снижение влажности приводит к перегрузкам и авариям в работе пресса. Добавки крупного песка затрудняют сдвиг (сшивают слои), а мелкий повышает склонность к разрыву сплошности за счет снижения связности глин. Паровое увлажнение повышает способность масс к восстановлению сплошности. Для уменьшения внешнего трения и напряжения в слоях, прилегающих к стенкам пресса, вводят ПАВы. Вакуумирование повышает связность, но при нарушениях сплошности за счет сдвига труднее ее восстановить. Поэтому глубину вакуума снижают для высокопластичных глин и повышают для малопластичных.

Для каждого вида глин подбирают шаг лопастей шнека (меньше для малопластичных глин), а угол их наклона менее 28° и 28–30° соответственно. Скорость вращения шнека во избежание срыва сплошности должна быть менее 32 об/мин. Она подбирается для каждой массы экспериментально, иначе возможно проворачивание массы (чтобы избежать проворачивания делают рифление внутренней поверхности корпуса). Зазор его у стенки не более 3 мм, иначе увеличится трение, снижая давление.

Для обеспечения надежной работы вакуум-пресса необходимо применять решетчатые керамические насадки, где конденсируется влага. Превышение влажности массы или ее занижение приводит к срыву вакуума из-за переполнения вакуум-камеры глиной. На выходе из пресса брус не должен иметь свилей и разрывов сплошности, которые приводят к растрескиванию и браку.

*Штамповка* из пластичных масс применяется при изготовлении черепицы, электроизоляторов, капсул. Плоские (несимметричные) изделия штампуют в гипсовых или металлических формах, укладывая в них валюшки; применяются салазочные или револьверные прессы. Давление прессования зависит от объема изделия и пластичности массы.

*Вытачивание* из пластичных масс производится для изделий формы тел вращения (изоляторы, трубы). Оборудование: гончарный круг, станок с вращающимся столом, шпинделями и шаблонами, центробежная форма. Подъемом вращающегося шпинделя пласт глины подводится под шаблон, который обжимает массу и «разводит» ее до необходимой конфигурации, а нижний или внутренний формует внутреннюю поверхность.

*Лепка* – ручное формование изделий из пластичных масс в гипсовых формах или без них. Это трудоемкий процесс, поэтому лепка применяется для изготовления изделий сложной конфигурации, уникального, малотиражного ассортимента.

Преимущества пластического прессования: возможность использования карьерной влажности глин и изготовления изделий сложной конфигурации.

Недостатки: повышенные энергозатраты на сушку.

*Прессование из полусухих масс (порошков)*. Полусухое прессование имеет преимущества: прочнее сырец, точнее конфигурация и размеры, меньше усадка в сушке и обжиге, проще механизация. Поэтому оно применяется чаще, чем пластическое формование (особенно для плоских тонкостенных изделий).

Теория полусухого прессования изучает зависимость свойств изделий от свойств пресс-порошка и условий прессования. Пресс-порошок – трехфазная система: твердое вещество, вода и воздух. Степень его уплотнения зависит от влажности и соотношения фракций. По данным Фуллера, наибольшую плотность имеют порошки, содержащие по 20% фракций 3...4, 2...3 и 1...2 мм, по 12% фракций 0,5...1 и менее 0,1; 10% фракции 0,2...0,5 мм и 6% фракции 0,1...0,2 мм. По данным других ученых, эти величины могут быть другими, в том числе, в сторону увеличения размера зерен до 4...5 мм. Некоторые рекомендуют прерывистый зерновой состав. Для однофракционных порошков применяют высокое конечное давление, повышающее плотность за счет деформации частиц.

Прессование включает три стадии уплотнения порошков:

1. Уплотнение за счет сближения частиц при удалении воздуха.

1. Пластические деформации частиц с увеличением контактной поверхности, выжимание влаги из глубинных слоев на поверхность частиц и увеличение сцепления силами поверхностного натяжения влаги.

2. Упругая деформация частиц с их разрушением и максимальным уплотнением за счет развития поверхности контактов между зернами.

После снятия нагрузки и извлечения изделия из формы возможно его расширение, которое может быть до 8%, и растрескивание, так как давление прессования распределяется по толщине изделия неравномерно (затухает по мере удаления от штампа), что зависит от величины бокового трения и от влажности порошка. В центре давление выше, чем у краев. Для его снижения смазывают форму, подогревают ее, повышают влажность порошка, применяют двухстороннее или двухступенчатое прессование, его замедление для удаления воздуха, вызывающего растрескивание за счет обратного последствия.

Прессы полусухого прессования разделяют по направлению прессования, способу передачи усилия и назначению. По направлению прессования – одно- или двухсторонние. По способу передачи усилия – ударного действия, рычажные и гидравлические; по назначению – для прессования кирпича, плиток, черепицы.

### **3.3. Вопросы по теме «Керамические материалы»:**

1. Что такое керамика?
2. Как принято классифицировать керамику?
3. Что входит в состав керамических материалов?
4. Из каких операций состоит технология изготовления керамических материалов?
5. Каковы достоинства керамики?
6. С чем связаны недостатки керамики?
7. Где применяются керамические материалы?
8. Опишите литейную технологию изготовления керамических изделий.

## **4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

*Композиционными* называют однородные в макрообъеме *материалы*, получаемые путем искусственного объединения микроскопических объемов разнородных веществ.

Макрообъем конструкционных материалов (КМ) определяется габаритными размерами изготовленной из него детали и может достигать значительных величин. Например, размеры некоторых деталей химической аппаратуры из КМ, получаемых путем намотки волокнистого наполнителя со связующим, достигают 10 м и более. Дискретные элементы структуры КМ, представленные

химически или физически разнородными веществами, в большинстве случаев имеют размеры до 10 мкм, а в некоторых материалах не более сотен микрометров.

#### 4.1. Характеристики композиционных материалов

Композиционные материалы состоят из непрерывной матрицы, в которой равномерно распределены дискретные или непрерывные микрообъемы наполнителя зернистой (рис. 8, а) или волокнистой (рис. 8, б, в) формы. Матрица связывает отдельные элементы наполнителя в единый монолит. Механическая нагрузка, приложенная к КМ, воспринимается матрицей и через поверхности раздела фаз передается на элементы наполнителя. В качестве наполнителя обычно используют более прочное вещество, а матрицей должно быть более пластичное вещество.

Упрочняющее действие наполнителя определяется его геометрической формой, а также размерами и ориентацией дискретных элементов структуры наполнителя в КМ. По геометрической форме используемого наполнителя КМ подразделяют на два класса:

- с зернистым наполнителем. Наполнитель называют зернистым при условии  $l_3/d \approx 1$ .
- с волокнистым наполнителем. Для волокнистого наполнителя выполняется условие  $l_i/d \gg 1$  (где  $l_i$  – длина волокна,  $d$  – диаметр волокна).

Механизм упрочняющего действия *зернистого* наполнителя зависит от размера его зерен, исходя из которого различают КМ:

- дисперсно-упрочненные (упрочнение такого типа проявляется при размере зерен  $d < 0,1$  мкм);
- порошковые (наполнитель с размером зерен  $d > 1$  мкм).

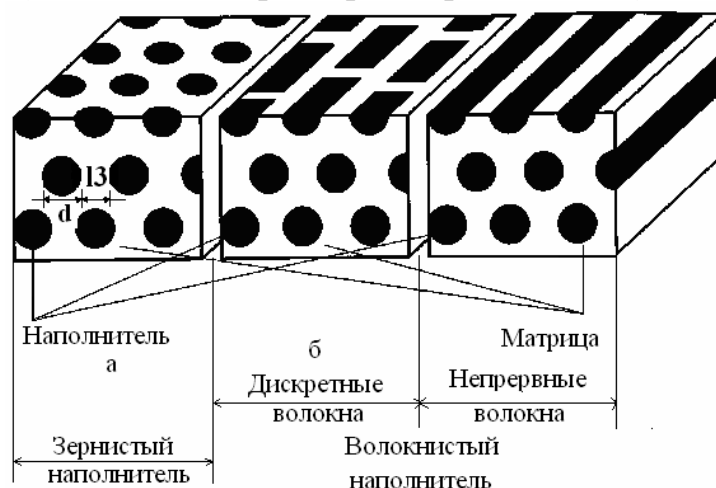


Рис. 8. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя: а – с зернистым наполнителем; б – с дискретным волокнистым наполнителем; в – с непрерывным волокнистым наполнителем;  $d$  – диаметр зерна;  $l_3$  – межзеренное расстояние

В зависимости от механизма армирующего действия *волокнутого* наполнителя различают КМ:

- с дискретным волокном (отношение размерных параметров волокна  $l/d$  в этих композитах находится в пределах  $10-10^3$ );
- с непрерывным волокном, удовлетворяющим условию  $l/d \gg \infty$ .

Пространственная ориентация волокнутого наполнителя, не влияя на механизм контактного взаимодействия матрицы с волокном, оказывает влияние на условия передачи напряжения в объеме детали из КМ. Рациональная ориентация волокон позволяет оптимально использовать преимущества КМ при конструировании деталей машин, усиливая материал в наиболее нагруженных направлениях детали.

## 4.2. Матрицы композиционных материалов

Основное назначение матрицы в КМ состоит в связывании дисперсных частиц или более крупных зерен, дискретных или непрерывных волокон наполнителя в сплошное твердое тело, а также в восприятии и равномерном перераспределении внешней нагрузки на элементы наполнителя. Для выполнения указанных функций матричный материал должен быть пластичным и обладать достаточно высокой прочностью контактного взаимодействия с поверхностью наполнителя.

В качестве матрицы КМ используется ряд материалов, имеющих и самостоятельное применение, в том числе конструкционное (рис. 9).

Большинство металлов и полимеров вполне удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к матричному материалу, и получили широкое применение для создания КМ на их основе. Стекло и керамика относятся к хрупким материалам, однако они также находят применение при разработке КМ специального назначения.



Рис. 9. Классификация композиционных материалов по виду матрицы

Стекло наиболее широко используется в качестве матричного материала при создании дисперсно-упрочненных КМ на его основе – *ситаллов*. За рубежом дисперсно-упрочненное стекло получило название *тирокерам*.

Комбинируя состав и долевое соотношение стеклянной матрицы и дисперсных частиц наполнителя получают КМ с самыми разными, в том числе резко противоположными, свойствами.

Керамика имеет самостоятельное применение в качестве высокотемпературного материала. Существенный недостаток керамики заключается в низком сопротивлении механическим и тепловым ударам. Главная цель введения наполнителя в керамическую матрицу состоит в повышении термопрочности и ударной вязкости получаемого композита. Поэтому для армирования керамики используют преимущественно волокнистый наполнитель.

#### *4.2.1. Металлическая матрица*

Создание КМ на металлической матрице преследует цель устранить такие основные недостатки металлов, препятствующие их эффективному применению в качестве конструкционного материала, как большая плотность, низкая рабочая температура эксплуатации и низкая вязкость разрушения.

В качестве матрицы КМ наиболее широкое применение получили легкие и жаропрочные металлы и сплавы. Легкие металлы и сплавы позволяют получать максимальное значение удельной прочности КМ на их основе, особенно в сочетании с низкоплотными волокнами. Это обеспечивает максимальное уменьшение материалоемкости деталей машин, что приобретает особую важность применительно к транспортным средствам.

Их легких металлов *алюминий* получил наиболее широкое применение, что обусловлено наряду с ценным комплексом свойств его большими природными ресурсами и соответственно большим объемом производства. К достоинствам алюминия относятся низкая плотность ( $2,7 \text{ г/см}^3$ ) и высокая коррозионная стойкость при нормальных и повышенных температурах. Низкая температура плавления и высокая пластичность облегчают технологические процессы его переработки. Недостатком алюминия является его низкая прочность ( $\sigma_{\text{в}} \sim 60 \text{ МПа}$ ). Поэтому при использовании в качестве матрицы КМ алюминий применяют преимущественно в виде сплавов с другими элементами.

Деформируемые сплавы алюминия, легированные магнием и марганцем, не подвергаются термической обработке. Это позволяет сократить время высокотемпературного контакта сплава с наполнителем в процессе изготовления КМ, т.е. уменьшить их химическое и диффузионное взаимодействие. Недостатком этой группы сплавов является их относительно низкая прочность ( $\sigma_{\text{в}}$  не более  $200 \text{ МПа}$ ). Дюралюминий, основными легирующими элементами которого являются медь и магний, подвергается термической обработке. После закалки и старения прочность дюралюминия достигает  $\sigma_{\text{в}} = 450 \text{ МПа}$ .

В качестве литейных сплавов широко применяются сплавы алюминия с кремнием — силумины. По механическим свойствам они уступают

деформируемым сплавам, кроме того, трудно предотвратимое химическое взаимодействие алюминия с наполнителем при литье приводит к разупрочнению армирующего волокна.

Рабочая температура алюминиевых сплавов не превышает 300 °С, однако армирование их углеродными волокнами позволяет применять получаемый КМ при температурах до 450 °С.

Для создания жаропрочных КМ представляет интерес спеченный алюминиевый порошок (САП), который сам является КМ, упрочненным дисперсными частицами диоксида алюминия, на алюминиевой матрице и обладает высокой жаропрочностью при длительном нагреве до 500 °С.

Минимальная среди металлов и сплавов конструкционного назначения плотность *сплавов магния* (около 1,8 г/см<sup>3</sup>) является существенным достоинством для их использования в качестве матрицы при создании КМ с высокой удельной прочностью. Следует, однако, отметить, что работы по армированию магния и его сплавов сопряжены со значительными технологическими трудностями вследствие их плохой деформируемости и наличия рыхлой оксидной пленки на магниевых поверхностях.

*Титановые сплавы* обладают максимальной удельной прочностью по сравнению со сплавами на основе других металлов. Получили развитие работы по армированию титана и его сплавов волокнами тугоплавких соединений. Однако широкому использованию титановой матрицы препятствуют технологические трудности введения наполнителя в матрицу.

Жаропрочные сплавы используют для изготовления ответственных деталей, работающих под нагрузкой при рабочих температурах выше 700 °С. Наибольшее развитие получили жаропрочные *сплавы на основе никеля*. Путем сложного легирования никелевых жаропрочных сплавов удастся повысить их рабочие температуры до 1100 °С. Армирование их углеродным волокном позволяет повысить жаропрочность материала еще на 150–200 °С.

Пластичность жаропрочных сплавов вполне достаточна для передачи нагрузки на армирующую матрицу волокна, но недостаточна для проведения процессов совместной пластической деформации с волокном. Поэтому КМ на их основе изготавливают преимущественно жидкофазными методами, т.е. процессами литья, пропитки и др.

Наряду с легкими и жаропрочными металлами и сплавами для создания КМ используют металлы и другого назначения.

#### 4.2.2. Полимерная матрица

*Термопласты* (термопластичные полимеры) в качестве конструкционных материалов имеют ограниченное применение из-за относительно низких характеристик прочности и предела текучести. Улучшение конструкционных свойств термопластов путем введения армирующих наполнителей также не получило большого развития.



Широкому использованию термопластов в качестве матрицы КМ препятствуют технологические трудности вследствие плохой смачиваемости ими поверхности большинства наполнителей. Кроме того, вязкость термопластов резко возрастает при введении зернистого или дискретного волокнистого наполнителя, что затрудняет равномерное распределение наполнителя в матрице КМ и приводит к его переизмельчению.

Из термопластов в качестве матрицы КМ нашли применение полиамиды (более известны под названием капрон и нейлон) и фторорганические полимеры.

Полиамиды ударопрочны и обладают вибропоглощающими свойствами.

Полиамиды химически стойки в щелочной среде, устойчивы к воздействию бензина и спирта. Полиамиды имеют низкий коэффициент трения и поэтому служат матрицей КМ преимущественно антифрикционного назначения.

Из фторорганических полимеров в качестве КМ наиболее широко используют полифторэтилен, более известный под названием фторопласт и тефлон.

Фторопласт, как и капрон, служит матрицей КМ антифрикционного назначения, обладает стабильно низким значением коэффициента трения при температурах до 250 °С, в том числе и в глубоком вакууме.

Фторопласт выпускают в виде порошка с частицами волокнистой структуры, а также в виде тканого материала в сочетании со стеклянными, металлическими и другими полимерными волокнами, которые затем перерабатывают в детали антифрикционного назначения.

Композиционные материалы с матрицей из фторопласта используют для изготовления деталей узлов трения, работающих без смазывания. Однако по механическим свойствам КМ на основе фторопласта даже с лучшими наполнителями уступают КМ на других полимерных матрицах.

*Реактопласты* по вязкости отличаются от термопластов, у первых она на несколько порядков ниже, что обусловило их преимущественное использование в технологии получения КМ. Наиболее распространены матрицы из фенолформальдегидных и эпоксидных полимеров.

*Фенолформальдегидные полимеры* для формирования матрицы КМ используют в жидком и твердом виде, а также применяют бакелитовые лаки в виде раствора бакелита в этиловом спирте.

Для устранения присущих фенолформальдегидным полимерам недостатков (хрупкость, недостаточная химическая стойкость в окислительных средах) при использовании в качестве матрицы КМ их часто совмещают с полимерами других классов.

Организовано промышленное производство большого ассортимента пресс-масс, которые являются готовым полуфабрикатом для изготовления

КМ. Пресс-массы выпускают в виде сыпучей смеси, состоящей из основных компонентов КМ: полимера и разных наполнителей со специальными технологическими и функциональными добавками.

*Эпоксидные полимеры* наиболее широко применяют в качестве матрицы при изготовлении новых КМ конструкционного назначения. Степень наполнения эпоксидных смол наполнителем достигает 85%, что позволяет в максимальной степени реализовать высокие физико-механические свойства волокнистого наполнителя в свойствах КМ на эпоксидной матрице.

Из элементоорганических полимеров наиболее широкое применение в качестве матрицы КМ получили *кремнийорганические полимеры*, которые называют также полиорганосилоксаны.

В технологии КМ полиорганосилоксаны применяют в виде лаков – раствора кремнийорганической смолы в органических растворителях.

Кремнийорганические смолы хорошо смешиваются с большинством органических полимеров, что упрощает технологию их применения и позволяет уменьшить отрицательное влияние их недостатков в качестве матрицы КМ. Доля органических смол, добавляемых в полиорганосилоксаны, обычно составляет около 10%. В качестве добавок наиболее часто используют эпоксидные, фенолформальдегидные и полиэфирные полимеры.

Полиорганосилоксаны обладают антиадгезионными свойствами. Вследствие слабой адгезии на поверхности раздела полиорганосилоксанов с наполнителем остаются несплошности и поры, что уменьшает механическую прочность КМ с кремнийорганической матрицей.

Расклинивающий эффект влаги, проникающей в поры, приводит к дальнейшему снижению прочности материала, хотя полиорганосилоксановая матрица в отвержденном состоянии влагостойка. Добавками органических полимеров, которые повышают адгезию полиорганосилоксанов к наполнителю, удастся повысить прочность и уменьшить влияние влажной атмосферы на прочность КМ.

Другим технологическим недостатком кремнийорганических смол является высокая температура их отверждения. Для большинства полиорганосилоксанов она составляет около 200 °С, что усложняет технологию получения материалов на их основе. Введение катализаторов и модифицирование кремнийорганических полимеров органическими смолами позволяет уменьшить температуру и сократить время их отверждения. Полиорганосилоксаны некоторых марок отверждаются при нормальной температуре.

Основным достоинством кремнийорганических полимеров для использования в качестве матрицы КМ является их высокая термоокислительная стойкость. Если большинство органических полимеров в результате выдержки на воздухе при температуре 250 °С в

течение 1 сут выгорают более чем на 90%, то потеря массы кремнийорганических полимеров в тех же условиях составляет менее 10%. Поэтому полиорганосилоксаны нашли преимущественное применение в технологии теплостойких КМ.

Теплостойкость кремнийорганических полимеров резко возрастает при введении в них дисперсных наполнителей, в частности, порошкообразных металлов. Например, кремнийорганические лаки, дисперсно-упрочненные алюминиевой пудрой, могут продолжительное время выдерживать температуру 300 °С и кратковременное воздействие температур до 550 °С.

Расширение областей применения КМ с кремнийорганической матрицей ограничивается относительно низкой механической прочностью смол, что затрудняет получение высокопрочных материалов.

Кроме того, кремнийорганические смолы подвержены действию ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и др., а также хлорированных растворителей, как, например, четыреххлористый углерод. Этот недостаток устраняют введением добавок небольших количеств полиэфирных смол или органических полимеров.

Необходимо отметить также токсичность исходного сырья и конечного кремнийорганического продукта, что является существенным недостатком, усложняющим технологию получения и переработки полиорганосилоксанов. Следует подчеркнуть, что в отвержденном состоянии кремнийорганические смолы нетоксичны. Это имеет большое значение для применения КМ с кремнийорганической матрицей.

В качестве матрицы КМ используют некоторые виды искусственных неорганических полимеров. В технологии углеродсодержащих КМ в качестве матрицы наряду с искусственным графитом применяют также карбид кремния.

*Карбид кремния.* Основным недостатком карбида кремния является его хрупкость. Поэтому матрицу из карбида кремния для конструкционного применения армируют преимущественно волокнами.

В технологии получения КМ применяются два способа насыщения волокнистого каркаса карбидом кремния. Наиболее распространен способ насыщения волокнистого каркаса углеродной матрицей с последующим силицированием полученного полуфабриката. По другому способу волокнистый каркас насыщают пиролитическим карбидом кремния, который образуется в порах каркаса путем восстановления галогенидов кремния водородом.

*Углеродная матрица.* В технологии получения КМ углеродная матрица образуется в результате термического разложения как термопластичных и термореактивных, так и газообразных углеводородов. При использовании термопластичных или термореактивных углеводородов углеродную матрицу формируют твердые продукты пиролиза углеводородов, имеющие общее название *коксовый остаток*. В процессе пиролиза газообразных

углеводородов выделяется *пиролитический углерод*, или *пироуглерод*, который служит матрицей, связывающей дискретные элементы наполнителя в единый монолит.

В качестве сырья для получения углеродной матрицы в технологии изготовления КМ наиболее часто используют термопластичную смесь углеводородов искусственного происхождения – *каменноугольный пек*. Находят применение также термореактивные фенолформальдегидные полимеры.

Каменноугольный пек является твердым продуктом перегонки смолы, выделяющейся в процессе коксования каменных углей. В твердом состоянии при нормальной температуре пек стеклообразен, а при температурах выше температуры плавления приобретает вязкотекучие свойства. Формование заготовок КМ проводят при температурах выше температуры размягчения пека. Полученные заготовки подвергают термической обработке, в процессе которой происходит деструкция углеводородов, связывающих наполнитель. Удаление летучих приводит к формированию пористости матрицы из коксового остатка каменноугольного пека. Для достижения высокой прочности КМ необходимо обеспечить высокую прочность коксового остатка и его хорошую адгезию с наполнителем.

Прочность КМ пропорциональна выходу коксового остатка, так как наличие пор уменьшает живое сечение связующих мостиков между дискретными элементами наполнителя. Выходом коксового остатка и его адгезией к наполнителю можно управлять.

Пиролитический углерод образуется на нагретых поверхностях в процессе термического разложения газообразных углеводородов. Для формирования пироуглеродной матрицы КМ создают условия для разложения углеводородов на поверхности наполнителя, скомпонованного в виде пористого каркаса, создаваемого КМ. Конструктивную жесткость каркасу из наполнителя обычно придают с помощью коксового остатка каменноугольного пека или синтетических смол, которые используют для пропитывания пористого каркаса. Полученный полуфабрикат подвергают термической обработке.

Среди углеродных материалов пиролитический углерод обладает минимальным значением реакционной способности к окислительным средам. При сопоставимых толщинах физико-механические свойства пиролитического углерода сопоставимы со свойствами высокопрочных углеродных волокон.

Свойства пиролитического углерода обеспечивают его существенное преимущество перед коксовым остатком углеводородов при использовании в качестве матрицы КМ. В частности, при насыщении искусственного графита до одинаковой плотности образцы, насыщенные пиролитическим углеродом, обладают в 1,5 раза большей прочностью, чем образцы, уплотненные коксовым остатком каменноугольного пека. Однако при выборе углеродной матрицы КМ

следует учитывать основной технологический недостаток пироуглеродной матрицы.

Особенность пиролитических процессов заключается в том, что пиролитический углерод насыщает пористую основу путем постепенного осаждения на доступных газу поверхностях. Поэтому некоторая часть пор и пустот, первоначально доступных газу, по мере увеличения толщины слоя пиролитического углерода может закупориваться полностью, прекращая поступление газа, т.е. остаются зоны неполностью заполненные матрицей. Этим пироуглеродная матрица существенно отличается от импрегнатов, вводимых в углеродный каркас в жидком виде, таких как полимеры, металлы и др.

### 4.3. Наполнители композиционных материалов

При введении наполнителя в матрицу и наполнении им матрицы образуется КМ. Наполнитель обеспечивает основные конструктивные и функциональные свойства КМ. Поэтому основным требованием при выборе наполнителя является соответствие его свойств целевому назначению КМ.

Наполнителями для производства КМ могут служить практически все природные и созданные в процессе деятельности человека материалы после придания им определенных форм и размеров. В качестве наполнителей КМ наиболее широкое применение получили порошкообразные и волокнистые материалы естественного и искусственного происхождения (рис. 10).



Рис. 10. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя

#### 4.3.1. Зернистый наполнитель композиционных материалов

Среди естественных наполнителей отметим мел, каолин, тальк и др.

Мел  $\text{CaCO}_3$  представляет собой мягкий минерал белого цвета, твердостью 3 по шкале Мооса. Данный минерал – осадочная горная порода, представляет собой очень распространенное природное вещество. Мел дешев, запасы его практически неограниченны, он нетоксичен, безвреден, не имеет запаха, это

тонкозернистая разновидность известняка. При нагреве до 800 °С мел разлагается, выделяя углекислый газ и образуя известь.

Мел используется для наполнения полимеров. Введение мела сокращает расход полимеров и уменьшает усадку КМ в процессе его формования и отверждения. Мел имеет минимальный усиливающий эффект по сравнению с другими наполнителями. По показателю преломления света мел близок к большинству полимеров. Поэтому при введении мела можно получать оптически однородные пластмассы практически любого цвета. Для получения пластмасс белого цвета к мелу добавляют диоксид титана, а черный цвет получают путем добавки технического углерода. Наиболее широко мел используется для наполнения фенолформальдегидных, эпоксидных и полиэфирных полимеров.

*Каолин* имеет химическую формулу  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ , его частицы имеют форму гексагональных пластинок. Он находит широкое применение как наполнитель полимеров, главным образом, полиэфирных. Введение каолина повышает физико-механические характеристики и модуль упругости наполненных им полимеров. Недостатком каолина является его плохая диспергируемость в полимерах, его введение резко повышает вязкость полимера.

*Тальк* – вещество с химической формулой  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ , представляет собой белый порошок с пластинчатыми частицами, твердость которых 1 по шкале Мооса (самая высокая твердость 10 у алмаза). Пластинчатая форма частиц повышает усиливающий эффект талька как наполнителя. Применяют тальк преимущественно для наполнения полипропилена и поливинилхлорида.

*Нефелин и полевои шпат* являются безводными щелочными алюмосиликатами близкого состава. Куски полевого шпата раскалываются по плоскостям спайности, расположенным под углом 90° одна к другой, поэтому образующиеся частицы имеют форму блоков и прямоугольных осколков. Плоскости спайности нефелина расположены параллельно одна другой, поэтому при измельчении его частицы состоят из пластинок неправильной формы. Полевой шпат и нефелин безвредны для здоровья даже при попадании их пылевых частиц при дыхании внутрь.

Нефелин и полевои шпат хорошо смачиваются и диспергируются в большинстве полимеров, обеспечивая низкую вязкость и высокую текучесть при высоких степенях заполнения. Наполненные ими полимеры прозрачны или полупрозрачны, обладают повышенной химической стойкостью и износостойкостью. Нефелином и полевым шпатом чаще усиливают поливинилхлорид и полиэфирные смолы.

*Кварц* в виде порошка получают путем измельчения кварцевого песка до зерен диаметром не более 150 мкм. На долю кварца приходится около 10% общего объема используемых порошковых наполнителей для полимеров. Введение кварцевого порошка уменьшает усадку полимеров и тем самым повышает стабильность размеров изделий из КМ. Кварцевый наполнитель повышает физико-механические свойства наполненных им полимеров и

поэтому используется в технологии КМ конструкционного назначения.

В числе наполнителей *искусственного* происхождения порошкообразные металлы, технический углерод, аэросил, микросферы, технические алмазы, кубический нитрид бора.

*Порошкообразные металлы* широко используют в качестве наполнителя, особенно следует отметить намного большее, чем в промышленности пластмасс, потребление порошкообразных металлов в порошковой металлургии. Только в некоторых случаях порошки металлов выпускаются специально для использования в качестве наполнителя полимеров.

Порошки железа производят распылением расплавленных стали или чугуна водяной струей под высоким давлением. Высококачественные порошки получают при электролизе растворов солей железа, а также при разложении карбонила железа.

Для получения порошков меди, никеля и кобальта используют методы воздушного распыления расплавов, электролиза соответствующих солей или их восстановления водородом при высоких температурах и давлении. Расплавы свинца и цинка легко распыляются с образованием очень мелких частиц. Порошки циркония, гафния и титана получают из гидридов соответствующих металлов. При производстве порошков алюминия и его сплавов крупные куски обычно сначала дробят в молотковых дробилках, а затем измельчают в шаровых или вибрационных мельницах.

Мелкие порошки с частицами сферической формы получают путем распыления расплавов сильным воздушным потоком. По гранулометрическому составу различают порошки крупной (от 0,2 мм и менее), средней (от 0,1 мм и менее) и мелкой (от 0,05 мм и менее) фракций. Насыпная масса порошков находится в пределах 1,3–3,0 г/см<sup>3</sup>.

*Технический углерод* – это техническое название сажи. Сажа представляет собой порошкообразный продукт черного цвета, получаемый при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов. Применение сажи в качестве черного красящего вещества известно с глубокой древности. Сажу использовали для изготовления черной туши, которой написаны старинные китайские манускрипты, относящиеся к 4 тысячелетию до н.э. В Древнем Египте папирусы исполняли черными чернилами, изготовленными на основе сажи.

Технический углерод состоит из частиц сферической формы, диаметр которых менее 50 нм. Частицы образуют более или менее разветвленные цепочки. Свойства технического углерода определяются, главным образом, двумя характеристиками: удельной поверхностью, которая зависит от размера дисперсных частиц, и степенью структурированности дисперсных частиц углерода в цепочки. Оба этих параметра зависят от технологических параметров процесса пиролиза.

Свыше 90% технического углерода в настоящее время получают печным способом: нефть впрыскивают в реактор с горячими продуктами сгорания

топлив, где она термически разлагается с образованием дисперсных частиц технического углерода. Большую часть полученного продукта подвергают гранулированию для удобства транспортирования, хранения и использования технического углерода. Кроме печного в меньших масштабах используют также другие способы получения сажи: канальный, термический, ламповый, ацетиленовый.

Около 95% технического углерода расходуется на нужды резинотехнической промышленности и только менее 5% технического углерода используется в качестве наполнителя полимеров, при этом обеспечивается их экономия. Кроме того, технический углерод повышает устойчивость полимеров к воздействию теплоты и УФ-излучения, улучшает их перерабатываемость, а также позволяет изменять электрическую проводимость полимеров. Технический углерод часто используется для окраски полимеров, придавая им непрозрачность при очень малых концентрациях/

*Аэросил* представляет собой дисперсные частицы диоксида кремния сферической формы диаметром до 10 нм, иногда этот материал называют «белой сажой». Получают аэросил гидролизом хлорида кремния в токе кислородно-водородного пламени. Аэросил не токсичен, безвреден, даже при больших концентрациях не вызывает силикоз.

Аэросил применяют для наполнения резин и полимеров. Он хорошо диспергируется в большинстве полимеров, однако снижает их жидкотекучесть.

*Микросферы* являются сферическими стеклянными частицами диаметром до 700 мкм. Получают микросферы путем распыления расплава стекла. Преимущества микросфер в качестве наполнителя определяются их формой. Сферическая форма частиц обеспечивает минимальную вязкость полимеров в процессе получения КМ. Кроме того, сферическая форма частиц стекла обеспечивает их низкую абразивность, что значительно облегчает процессы переработки КМ из микросфер.

Введение микросфер в полимеры повышает физико-механические характеристики и твердость полученных КМ, увеличивает их износостойкость, водостойкость, коррозионную стойкость, вязкость разрушения и уменьшает их горючесть. Кроме того, введение микросфер снижает усадку и коробление изделий. Наилучший усиливающий эффект достигается при оптимальном сочетании микросфер с волокнистым наполнителем.

Около 80% производимых микросфер используется для получения светоотражающих материалов.

Наряду со сплошными применение нашли полые стеклянные микросферы, основным преимуществом которых является низкая плотность, не превышающая  $0,7 \text{ г/см}^3$ . Наиболее широко используются полые стеклянные микросферы со средним диаметром 75 мкм и плотностью  $0,3 \text{ г/см}^3$ . Большую часть полых микросфер применяют в качестве наполнителя полиэфирных и эпоксидных заливочных компаундов. Сферическая форма стеклянной оболочки



полых микросфер позволяет ей выдерживать гидростатическое давление более 1000 МПа. Введение полых стеклянных микросфер в состав стеклопластиков увеличивает их жесткость и ударную вязкость. Особенно эффективным является использование полых микросфер в производстве искусственной древесины, неотличимой от натуральной.

Полые стеклянные микросферы получают в результате пропускания мелких стеклянных частиц, содержащих порофор, через высокотемпературную зону реактора. Частицы при этом плавятся или размягчаются, а порофор разлагается и формирует полость внутри частицы.

Используя аналогичный технологический принцип, получают полые органические и углеродные микросферы.

Интересным направлением утилизации дымовых выбросов является улавливание из них полых и сплошных керамических микросфер. Одновременно с защитой окружающей среды от загрязнений данный способ обеспечивает получение важного технического продукта при крайне низких экономических затратах.

Основным направлением использования полых микросфер разной природы является введение их в эпоксидные, полиэфирные и полиуретановые композиции с получением так называемых *синтактических пен*. При равной плотности синтактические пены значительно прочнее пенопластов, получаемых путем вспенивания жидких полимеров.

Природные и искусственные вещества, обладающие высокой твердостью, используют в качестве наполнителя абразивных материалов. Абразивные материалы предназначены для шлифования и полирования самых разных материалов. Эти операции осуществляются абразивным порошком в свободном состоянии, пастами, в состав которых кроме абразивного порошка входят вязкие смазывающие вещества, и абразивным инструментом. Абразивный инструмент выполнен из КМ, изготовленного в виде кругов, брусков и шкурки. В таком КМ зерна соединены абразивным наполнителем металлической, полимерной или керамической матрицы. Наибольшее применение в металлообработке получили карбид бора, корунд, карборунд и сверхтвердые материалы – алмаз и кубический нитрид бора. Их абразивную способность оценивают по массе сошлифованного эталонного материала, в качестве которого используют неорганическое стекло, при одинаковом расходе абразива.

Абразивостойкие изделия из карбида бора получают путем высокотемпературного прессования под высоким давлением (фильеры, сопла пескоструйных аппаратов, деталей буровых инструментов и др.).

Путем спекания порошка корунда получают так называемый *микролит* в форме резцовых пластин, фильер и других готовых к использованию изделий. Красностойкость микролита 1200 °С. По износостойкости режущий инструмент из микролита в 2 раза превосходит твердосплавный инструмент, а износостойкость микролитовых фильер в десятки раз выше стойкости

металлических фильер.

Абразивный инструмент с наполнителем из карборунда применяют для обработки чугуна, цветных металлов и неметаллических материалов, а также обработки самих инструментов из твердых сплавов и керамики, правки шлифовальных кругов.

*Алмаз* – материал, имеющий наибольшую твердость среди всех природных веществ, шлифуется только собственным порошком. Разработано искусственное получение алмазов из графита при температуре 2000 °С и давлении 5300 МПа. Образующиеся мелкие кристаллы применяют для изготовления режущих инструментов. Около 80% производимых технических алмазов используется в качестве наполнителя КМ инструментального назначения. По крупности зерна алмазные порошки делят на три группы:

- шлифпорошки с размером зерна выше 50 мкм (контроль размера зерен осуществляется методом ситового отсева);
- микропорошки с размером зерен менее 50 мкм (размер зерен контролируют с помощью оптического микроскопа);
- субмикропорошки с размером зерен менее 1 мкм (для контроля размера зерен используют электронный микроскоп).

Шлифпорошки используют для изготовления инструмента на органической, керамической или металлической связке для особо тяжелых условий обработки: резки и обработки железобетона, бурения горных пород, а также правки абразивных кругов и твердосплавного инструмента.

Микропорошки используют для изготовления инструмента, шлифовальных паст и суспензий. Инструмент рекомендуют для обработки стекла и других хрупких материалов. Порошки используют при обработке алмазов, корунда, специальной керамики и других труднообрабатываемых и особо твердых материалов.

Субмикропорошки используют для получения максимального класса чистоты обработки поверхности полупроводниковых материалов и специальных зеркал для лазерной техники.

*Кубический нитрид бора* является кристаллографическим аналогом углерода, электронные свойства химической связи атомов В–N во многом схожи со связью между атомами углерода С–С. Свойства нитрида бора с тетраэдрической ячейкой кристаллической решетки схожи со свойствами алмаза. Кубический нитрид бора также имеет высокую твердость, лишь немногим уступая алмазу. Однако, в отличие от алмаза, он абсолютно инертен к окислительным средам как при нормальных, так и повышенных температурах. Кубический нитрид бора сохраняет высокую твердость при повышенных температурах, его красностойкость составляет 1500 °С. Отмеченные отличия дают кубическому нитриду бора определенные преимущества при использовании в качестве абразивного материала.

Кубический нитрид бора получают искусственно по технологии,

аналогичной производству синтетических алмазов. Под воздействием высоких температур и давлений гексагональная кристаллическая решетка нитрида бора превращается в кубическую кристаллическую решетку с тетрагональной ячейкой. Кубический нитрид бора, как и алмаз, получается в виде отдельных зерен. Полученный порошок используют в производстве КМ в составе шлифовальных и отрезных кругов на органической, керамической или металлической связке.

#### *4.3.2. Волокнистый наполнитель композиционных материалов*

*Естественные наполнители.* Наибольшее применение в технологии КМ находят две разновидности волокнистых наполнителей естественного происхождения – асбест и волластонит.

*Асбест* – название группы силикатных минералов, обладающих волокнистым строением.

Волокна асбеста состоят из множества плотно упакованных полых микрофибрилл с наружным диаметром до 40 нм и диаметром полости около 5 нм.

Прочность асбестовых волокон достаточно высокая. Предел прочности при растяжении лучших сортов асбеста превышает 3000 МПа, что в 5 раз выше прочности наиболее распространенной в машиностроении стали 45. Однако изгиб, скручивание и другие виды деформации в процессе добычи и последующей переработки асбеста существенно снижают его прочность.

Прочностные свойства асбестовых волокон сохраняются до 400 °С, затем начинают снижаться и при 600 °С волокна теряют свою прочность и легко растираются в порошок. При нагреве до 1450 °С асбест плавится.

Асбест негорюч, инертен к воздействию щелочей, но не стоек в среде кислот. На него не действуют солнечная радиация, кислород, озон, он не растворим в воде.

Введение асбеста в матрицу повышает прочность КМ, а также предотвращает трещинообразование как в процессе изготовления, так и при эксплуатации материала. Асбестовый наполнитель вводят в матрицу из цемента, каучука, битума, маслосмоляных смесей и др.

*Волластонит* (химическая формула  $\text{CaSiO}_3$ ) – природный минерал, состоит из кристаллов игольчатой формы, имеющих белый цвет. Добыча его организована в промышленном масштабе. На долю волластонита как природного наполнителя приходится до 15 % общего расхода наполнителей, используемых в промышленности пластмасс.

*Искусственные наполнители.* Сырьем для получения волокнистых наполнителей могут служить разные исходные вещества. Наибольшее применение в технологии КМ получили металлические, стеклянные, полимерные, углеродные, корундовые, карборундовые и борные волокна. Усредненные характеристики их физико-механических свойств

представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика волокнистого наполнителя композиционных материалов

Материал наполнителя	Диаметр волокна, мкм	$\sigma_b$ , ГПа	E, ГПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Сталь	150	3,5	200	7,9
Стекло	10	4,0	85	2,5
Кевлар	15	4,5	150	1,4
Углерод:				
высокопрочный	7	5,5	300	1,8
высокомодульный	7	3,0	650	2,0
Карборунд	120	3,0	430	3,2
Бор	100	3,5	400	2,6
Нитевидные кристаллы:				
корунда	—	30	1000	3,8
карборунда	—	40	800	3,2

*Высокопрочная металлическая проволока* является одним из самых доступных видов волокон. В качестве наполнителя она используется, главным образом, в сочетании с металлической и керамической матрицами.

Для армирования металлов рекомендуется проволока из нержавеющей стали. К ее достоинствам относится менее интенсивное, по сравнению с углеродистыми сталями, взаимодействие с металлической матрицей. При использовании наиболее широко употребляемой алюминиевой матрицы в процессе изготовления КМ возможно образование хрупкого интерметаллида  $FeAl_3$ , который образуется преимущественно в результате взаимодействия алюминия с ферритной фазой и существенно менее активно с аустенитной и мартенситной структурами.

Поэтому для изготовления наполнителя металлических матриц используют также хромоникелевые сплавы аустенитного и мартенситного классов. Прочность мартенситной проволоки в 1,5 раза выше, чем аустенитной. Однако вследствие отсутствия фазовых превращений при нагревании аустенитная проволока способна воспринимать нагрузки при повышенных температурах.

Проволоку с высокими физико-механическими показателями получают также из никелевых, ферроникелевых и кобальтовых сплавов.

Прочность проволоки из нержавеющей стали находится в среднем на уровне 2500 МПа. Легирование стали кобальтом позволяет существенно повысить ее прочность. Например, прочность проволоки из стали, легированной 2 % кобальта, около 4000 МПа, а при введении в сталь 4 %

кобальта ее прочность достигает 5000 МПа.

Титановая проволока имеет высокую удельную прочность, относительно инертность, сохраняет прочностные характеристики до температур 400 °С. Прочность проволок из титановых сплавов находится на уровне 1700 МПа. Широкому использованию титановой проволоки в качестве упрочняющего наполнителя КМ препятствует техническая сложность и высокая трудоемкость их производства, а также трудности обеспечения прочности адгезионного контакта с металлической матрицей.

Технологические трудности характерны и для производства бериллиевой проволоки. Однако, несмотря на эти трудности, а также на токсичность бериллия, проволока из него привлекает большое внимание вследствие высоких значений удельной прочности и модуля упругости. Прочность бериллиевой проволоки находится на уровне 1400 МПа, что при плотности бериллия 1,8 г/см<sup>3</sup> соответствует удельной прочности до 80 км. Удельная жесткость бериллиевой проволоки достигает 16 тыс. км.

Молибденовая и вольфрамовая проволоки привлекают внимание вследствие высоких предела прочности и модуля упругости при высоких температурах. Молибденовая проволока имеет предел прочности около 2500 МПа. Проволока из вольфрамового сплава имеет наиболее стабильную прочность в широком температурном интервале. Предел прочности вольфрамовой проволоки находится на уровне 5000 МПа.

*Стекланные волокна* изготавливают из расплавленного стекла методом вытягивания или раздува стеклянной струи, которые в зависимости от способа формирования называют соответственно непрерывными или штапельными волокнами.

Для получения *непрерывного волокна* расплав стекла пропускают через отверстия (фильеры) диаметром около 1 мм. Выходящая из фильеры нить наматывается на быстро вращающийся барабан. В процессе намотки нить вытягивается в волокно диаметром около 10 мкм. Отдельные волокна соединяются в одну пряжу, в которой может содержаться до 100 волокон. Чтобы волокна не слипались одно с другим и для защиты их от разрушения при трении одного о другое, детали перерабатывающего оборудования и поверхность волокон в процессе их вытягивания из нити покрывают замасливателем.

Замасливатель уменьшает адгезию между волокном и полимером, ухудшая свойства стеклопластиков. Поэтому в технологию композиционного материала вводят операцию термохимического удаления замасливателя и нанесения на их поверхность *аппрета*, чаще всего на кремнийорганической основе. Аппрет резко повышает адгезию стеклянного волокна со связующим полимером.

*Штапельные волокна* получают путем раздувания струй расплава стекла воздухом или паром на короткие волокна диаметром до 20 мкм. Прочность штапельных волокон в 2–3 раза меньше прочности непрерывных волокон

вследствие отсутствия у штапельных волокон ориентационного эффекта.

Для использования КМ при повышенных температурах применяют кварцевое волокно. Его получают путем вытяжки кварцевых

стержней, нагретых до пластического состояния. Максимальное значение прочности кварцевых волокон диаметром 0,8 мкм достигает 10000 МПа. Прочность кварцевых волокон сохраняет высокое значение при повышенных температурах.

Кроме использования в качестве наполнителя КМ стеклянные (оптически прозрачные) волокна находят не менее широкое применение для изготовления световодов. *Световоды* – это жгуты из волокон диаметром 150–1000 мкм, сердцевина которых имеет повышенный показатель преломления света по сравнению с оболочкой. Луч света, многократно отражаясь от оболочки, идет вдоль волокна, не выходя в окружающее пространство. Изображение освещенного объекта передается по изогнутому произвольным образом световоду в виде мозаики из отдельных точек. Каждая точка изображения соответствует одному стекловолокну. В световоде диаметром 5 мм помещается несколько десятков тысяч отдельных волокон, что гарантирует высокое качество передаваемого изображения объекта.

*Органические волокна* имеют промышленную основу для крупнотоннажного производства. Среди них наиболее перспективны волокна на основе ароматического полиамида (материал известен под названием *кевлар*).

Волокна из ароматического полиамида обладают высокой химической стойкостью, не взаимодействуют с органическими растворителями, а также с моторным топливом и смазками. Они не плавятся и не подвергаются деструкции до 400 °С и сохраняют длительную прочность при температурах до 200 °С. То, что они негорючи, имеет большое практическое значение. Основные свойства кеврала представлены в табл. 2

К недостаткам волокон из ароматического полиамида следует отнести их неустойчивость к воздействию щелочей и к кипячению в воде. Они также подвержены старению под действием ультрафиолетового излучения.

*Углеродные волокна* получают путем термической обработки полимерных волокон из вискозы или полиакрилонитрила, последние сокращенно называют ПАН-волокна. Текстильной переработке углеродных волокон препятствует их низкая пластичность и хрупкость, поэтому текстильная форма углеродных волокнистых материалов закладывается на стадии исходных полимерных волокон.

Вискозные волокна перерабатывают в углеродные волокна преимущественно в виде тканых структур, а ПАН-волокна используют в виде текстильных нитей. Углеродные волокнистые материалы выпускают в виде непрерывных нитей, жгутов, войлока, лент, тканей разного ассортимента, трикотажных изделий технического назначения и т.д.

При выборе сырья для производства углеродного волокна необходимо учитывать, что для вискозного волокна сырьевая база более развита, чем для ПАН-волокон, но ПАН-волокна имеют более высокий выход углерода в процессе карбонизации. В процессе термодеструкции ПАН-волокон выделяется значительное количество ядовитого соединения  $\text{HCN}$ , утилизация которого значительно усложняет аппаратурное оформление технологического процесса термической обработки.

Для получения углеродных волокон используют также нефтяной пек, лигнин и фенольные смолы, которые обеспечивают более низкую прочность и упругость, но имеют значительно более низкую себестоимость.

Технологический процесс получения углеродных волокон основан на термическом разложении исходных органических волокон в строго контролируемых условиях. В процессе карбонизации происходит удаление летучих веществ из исходного органического полимера, которое сопровождается уменьшением диаметра волокна.

Термическая переработка органических волокон в углеродные осуществляется в две стадии: карбонизация при температурах около  $1000^\circ\text{C}$  и графитация при температурах около  $2500^\circ\text{C}$ . Волокна, подвергнутые только первой стадии термической обработки, называют *карбонизованными* волокнами, а волокна, прошедшие обе стадии – *графитированными*.

Прочность углеродных волокон пропорциональна прочности исходных органических волокон, причем по прочности как карбонизованное, так и графитированное волокно превосходит исходное.

Углеродные волокна выпускают в виде жгута, состоящего из десятков тысяч отдельных волокон – *филаментов* – диаметром около 7 мкм. Филамент, в свою очередь, состоит из нескольких тысяч микрофибрилл 1 (рис. 11, а), взаимоориентированное расположение которых частично является слепком надмолекулярной структуры исходного полимера и частично привнесено вытяжкой исходного волокна в процессе термической обработки. Степень ориентации анизотропного углеродного волокна регулируют путем искусственного вытягивания волокна в процессе термической деструкции. С увеличением степени вытягивания возрастают прочность и жесткость волокна.

Основные свойства углеродных волокон представлены в табл. 2.

*Борные волокна* получают путем химического осаждения бора из газовой фазы на вольфрамовую проволоку 2 (рис. 11, б). В качестве подложки используют вольфрамовую проволоку диаметром около 10 мкм. Диаметр борных волокон 3 зависит от продолжительности и технологических параметров процесса. Наиболее распространенный диаметр борных волокон около 100 мкм. Лучшие образцы борного волокна имеют свойства, указанные в табл. 2.

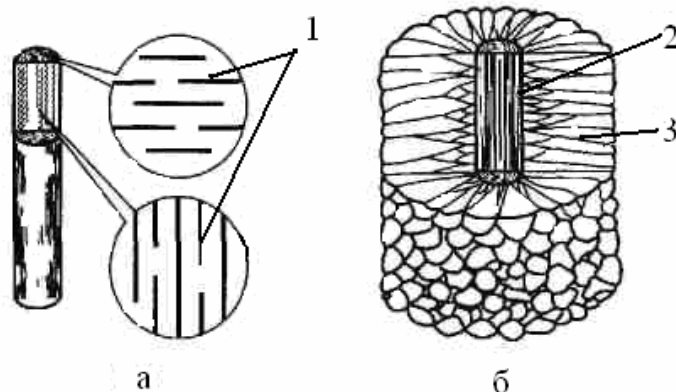


Рис. 11. Схема строения углеродного (а) и борного (б) волокон:  
1 – микрофибриллы; 2 – вольфрамовая проволока; 3 – борные волокна

Характерной особенностью борных волокон является их высокая твердость. По твердости бор занимает второе место после углерода в модификации алмаза среди элементов Периодической системы. Микротвердость борных волокон составляет 35000 МПа.

Следует отметить разницу температурных коэффициентов линейного расширения вольфрама и бора, что вызывает большие внутренние напряжения (величина их в некоторых случаях превышает предел прочности борного покрытия, что приводит к образованию радиальных трещин).

*Нитевидные кристаллы* представляют собой кристаллическое вещество нитевидной формы с большим отношением длины к поперечному сечению, которое составляет более 20 при диаметре до 5 мкм. Из-за формы их часто называют *усами*. При соответствующих условиях кристаллизации любое кристаллическое вещество может быть получено в виде нитевидных кристаллов. В настоящее время удалось получить более 100 веществ в виде нитевидных кристаллов, среди них металлы, оксиды, карбиды, галогениды, нитриды, графит и органические соединения.

Нитевидные кристаллы привлекают большое внимание. Интерес к ним вызван их уникальными свойствами: нитевидные кристаллы обладают крайне высокими значениями прочности и жесткости (см. табл.2).

Методы получения нитевидных кристаллов весьма разнообразны, они могут быть выращены из газовой фазы, из расплавов и растворов путем химического разложения или электролиза последних, а также из твердой фазы.

Нитевидные кристаллы выпускают в виде ваты и бумаги на основе нитевидных кристаллов (усов) корунда и карборунда. Около 90% общего выпуска нитевидных кристаллов приходится на долю карборунда.

Основными причинами, тормозящими выпуск нитевидных кристаллов, являются большой разброс их характеристик и недостаточная



воспроизводимость результатов, что затрудняет применение этого продукта в технологии производства КМ при изготовлении ответственных деталей новой техники. В свою очередь, малый объем производства обуславливает высокую стоимость нитевидных кристаллов.

Для нитевидных кристаллов характерна обратно пропорциональная зависимость прочности от диаметра, что объясняется уменьшением числа дефектов с уменьшением размера кристалла. Наибольшее влияние на прочность оказывают дефекты боковой поверхности кристалла. Их устранение путем химического полирования повышает предел прочности при существенном уменьшении разброса данных параллельных определений.

Несмотря на отмеченные недостатки, нитевидные кристаллы рассматриваются в качестве наиболее перспективного высокопрочного наполнителя для производства КМ будущего.

При соответствующих усилиях отмеченные недостатки технологии нитевидных кристаллов вполне могут быть преодолены. Об этом свидетельствует практический опыт успешного использования нитевидных кристаллов в системе теплозащиты космических аппаратов «Шаттл» и «Буран».

#### **4.4. Технологии изготовления изделий из композиционных материалов**

В настоящее время композиционные материалы получают широкое распространение во всех сферах человеческой жизни. Они оказываются незаменимы в медицине, спорте, авиации и автомобилестроении, а так же при изготовлении товаров народного потребления.

При разработке технологического процесса получения изделий из КМ приходится в комплексе решать многие вопросы: выбор армирующих и матричных материалов, их химическое взаимодействие, смачивание, способы ориентации армирующих волокон, способы окончательного объединения волокон и матрицы в единое целое, выбор оптимальных технологических режимов и др. Не существует универсального технологического процесса, пригодного для получения любого изделия из КМ. Неудачно выбранные технологический метод и режимы изготовления КМ приводят к тому, что прогнозируемые физико-механические и эксплуатационные показатели на практике не реализуются.

##### *4.4.1. Технология получения изделий из металлических композиционных материалов*

Технологическому процессу получения композиционных материалов предшествуют вспомогательные операции: очистка, мойка и сушка волокон, объединение их в жгуты или каркасы, получение элементарных соединений матрица–волокно, сборка чередующихся слоев элементов и др.

Короткие армирующие элементы вводят в матричные материалы в разориентированном состоянии или предварительно ориентируя их в определенном направлении.

В производственных условиях из разориентированных кристаллов, коротких волокон и проволок изготавливают полуфабрикаты: войлок, маты и т.д. Используют различные способы войлокования: жидкостные, воздушные, вакуумные и гравитационные.

Для получения армирующих элементов с требуемой ориентацией применяют технологию текстильной переработки. Короткие волокна перерабатывают в пряжу. Пряжей называют нить из коротких волокон, соединенных путем кручения. Пряжа может быть однородная (из одного вида волокна) или смешанная (из смеси различных волокон). Пряжу можно использовать для непосредственного армирования композиционных материалов или сшивать нитями в ткань или ленты. Сетки и ткани получают в результате ткацкой переработки непрерывных волокон и металлических проволок. Направление и порядок взаимного расположения армирующих элементов определяют их структуру и свойства. Возможны и другие варианты соединения отдельных волокон из пластичных материалов в единый армирующий элемент.

Жесткие волокна, например из вольфрама, молибдена, ниобия и их сплавов, ориентируют в материале матрицы в виде пакетов, листов, рулонов и т.п. Пакеты (рис. 12, а) получают путем послойной укладки рифленой фольги 2 из материала матрицы, армирующих волокон 3 и волокон 4 из материала матрицы или любого другого материала. Набранные таким образом пакеты определенной высоты соединяют полосами материала матрицы 1. Ленты (рис. 5, б) получают путем поочередной укладки армирующих и матричных волокон между полосами. В отдельных случаях ленты сматывают в рулоны (рис. 5, в). Чтобы закрепить волокна на матричной полосе, на них плазменным напылением наносят тонкий слой материала матрицы.

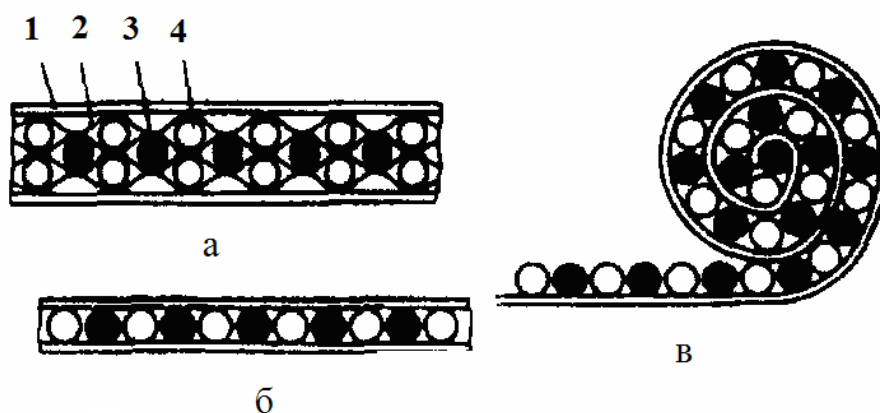


Рис. 12. схемы получения армирующих:  
а – пакетов; б – лент; в – рулонов

На предприятиях обычно организуют выпуск полуфабрикатов в виде листов, труб, профилей и т.д. Основой производства полуфабрикатов и изделий из композиционных материалов служат так называемые препреги, представляющие собой однослойные ленты с одним рядом армирующих волокон или тканей, пропитанных или покрытых материалом матрицы с одной или с обеих сторон. Используют также пропитанные металлом жгуты волокон или индивидуальные волокна с покрытиями материалом матрицы.

Все технологические способы получения препрегов, полуфабрикатов и изделий из металлических композиционных материалов условно можно разделить на четыре основные группы: парогазофазные, жидкофазные, твердожидкофазные и твердофазные.

*Парогазофазные способы* применяют для нанесения на волокна жгута, ленты и ткани барьерных или технологических покрытий. Применять эти способы для полного компактирования композиционных материалов нецелесообразно, так как они характеризуются низкой производительностью процесса.

*Жидкофазные способы* используют на всех стадиях производства композиционных материалов – от полуфабрикатов до изделий. К ним относятся протяжка волокон, жгутов и тканей через расплав материала матрицы для пластифицирования волокна и получения соответствующих препрегов; пропитка пакетов препрегов материалом матрицы на стадии получения полуфабрикатов или готовых изделий из композиционных материалов; плазменные и некоторые другие виды газотермического распыления металлов для получения ленточных препрегов и "корковых" полуфабрикатов, подвергаемых последующему компактированию методами обработки давлением.

Универсальным и наиболее освоенным промышленностью способом изготовления композиционных материалов является пропитка. Этот способ имеет ряд преимуществ перед твердофазными способами изготовления: более высокую производительность процесса; практическое отсутствие силового воздействия на компоненты, что обеспечивает возможность получать крупногабаритные изделия, в том числе сложного фасонного профиля; возможность создания непрерывности процесса пропитки, механизации и автоматизации технологического процесса.

В зависимости от условий обеспечения смачиваемости системы армирующий каркас-расплав материала матрицы применяют две схемы пропитки: самопроизвольную пропитку и пропитку под давлением.

Самопроизвольную пропитку осуществляют путем заливки расплавленного материала в форму с уложенным в ней каркасом из армирующих волокон.

Наиболее перспективным и производительным является способ непрерывной протяжки армирующих каркасов через расплав материала

матрицы. По этой схеме разрабатываются технологические процессы непрерывного литья полуфабрикатов из композиционных материалов. Принципиальные преимущества этого способа производства композиционных материалов – в его непрерывности, малом времени контактирования волокон с расплавом, малых трудозатратах и капиталовложениях. Перспективной считается вертикальная схема пропитки, при которой волокна, ленты, препреги проходят через ванну с расплавом и на выходе через фильеру получают форму сечения полуфабриката (рис. 13). Поэтапное сужение сечения фильеры на выходе позволяет получать полуфабрикаты с высоким объемным содержанием армирующих волокон.

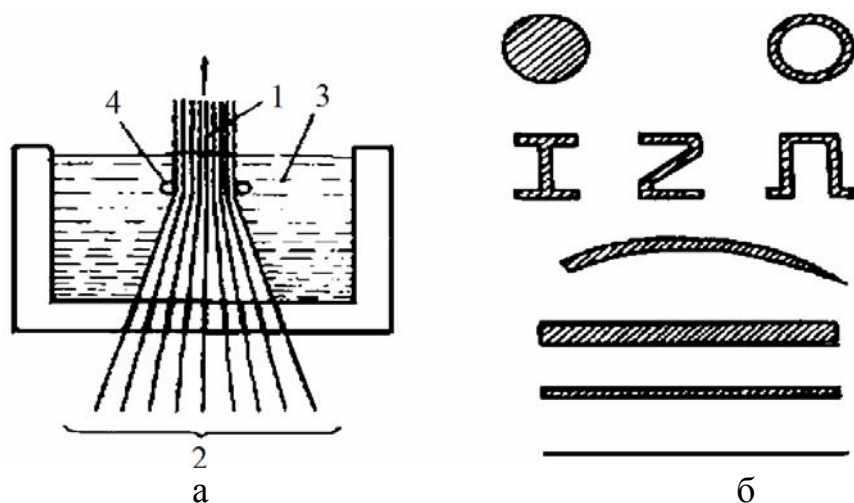


Рис. 13. Схема процесса непрерывной пропитки жидким металлом (а) и получаемые профили полуфабрикатов (б):

1 – композитный пучок; 2 – отдельные волокна; 3 – расплавленный металл; 4 – ограничители волокон

Принудительную пропитку обычно используют при недостаточной смачиваемости в системе матрица-волокно или для ускорения процесса пропитки для компонентов с удовлетворительной и хорошей смачиваемостью.

Разновидностью пропитки под давлением является создание избыточного давления сжатым газом на зеркало расплавленного металла. Эффективность процесса пропитки значительно повышается при наложении ультразвуковых колебаний.

Твердожидкофазные способы используют для получения полуфабрикатов и изделий из методами горячего прессования, волочения и прокатки пакетов, препрегов. Необходимым условием является нанесение матричного материала на ленты, препреги и ткани в таком количестве, чтобы его оказалось достаточно в жидкой фазе для равномерной пропитки волоконного каркаса расплавом. Прессование

осуществляется в интервале кристаллизации сплава материала матрицы. Прессование композиционных материалов в условиях твердожидкого состояния матричных сплавов способствует снижению давления и уменьшает вероятность разрушения волокон.

Твердофазные способы используют для компактирования изделий из полуфабрикатов. Основным критерием применимости твердофазных способов является возможность деформирования компонентов композиционных материалов. Но при этом совместное пластическое деформирование матрицы и волокон не должно приводить к разрушению арматуры. Это обстоятельство является основным препятствием для более широкого использования способов соединения арматуры и матрицы пластическим деформированием. Если в качестве арматуры выбраны волокна или проволоки со значительным запасом пластичности, то уплотнять металлические композиционных материалов можно ковкой, прокаткой, импульсным прессованием и др. Возможны также различные способы диффузионной сварки.

К процессам соединения в твердофазном состоянии предъявляют высокие требования по подготовке компонентов: высокая чистота поверхностей контактирования, отсутствие оксидных пленок и т.д. Это является дополнительным препятствием для более широкого применения твердофазных способов при изготовлении изделий из композиционных материалов.

Из приведенных технологических способов получения изделий из металлических композиционных материалов наиболее освоены в промышленном масштабе пропитка, непрерывное литье, прокатка. Серьезным тормозом к применению МКМ в отраслях промышленности с массовым производством является их высокая стоимость.

#### *4.4.2. Изготовление деталей из композиционных порошковых материалов*

Процесс приготовления смеси включает предварительный отжиг, сортировку порошка по размерам частиц и смешение. Предварительный отжиг порошка способствует восстановлению оксидов и снимает наклеп, возникающий при механическом измельчении исходного материала. Отжигу подвергают обычно порошки, полученные механическим измельчением, электролизом и разложением карбониллов. Отжиг проводят при температуре, равной 0,5–0,6 температуры плавления в защитной или восстановительной атмосфере.

Порошки с размерами частиц 50 мкм и больше разделяют по группам рассеиванием на ситах, а более мелкие порошки – воздушной сепарацией. В металлические порошки вводят технологические присадки различного назначения: пластификаторы (парафин, стеарин, олеиновую кислоту и др.), облегчающие процесс прессования и получения заготовок высокого

качества; легкоплавкие материалы, улучшающие процесс спекания; различные летучие вещества для получения деталей с заданной пористостью. Подготовленные порошки смешивают в шаровых, барабанных мельницах и других смешивающих устройствах. Автоматизация процессов приготовления смеси обеспечивает ее качество.

Заготовки из металлических порошков формуются прессованием (холодным, горячим), изостатическим формованием, прокаткой и др.

При *холодном прессовании* в пресс-форму 2 (рис. 14, а) засыпают определенное количество приготовленного порошка 3 и прессуют пуансоном 1. В процессе прессования увеличивается контакт между частицами, уменьшается пористость, деформируются или разрушаются отдельные частицы. Прочность получаемой заготовки обеспечивается силами механического сцепления частиц порошка, электростатическими силами притяжения и трения. С увеличением давления прессования прочность заготовки возрастает. Давление распределяется неравномерно по высоте прессуемой заготовки из-за влияния сил трения порошка о стенки пресс-формы, вследствие чего заготовки получаются с различной прочностью и пористостью по высоте. В зависимости от габаритных размеров и сложности прессуемых заготовок применяют одно- или двустороннее прессование.

Односторонним прессованием получают заготовки простой формы с отношением высоты к диаметру меньше единицы и заготовки типа втулок с отношением наружного диаметра к толщине стенки меньше трех.

Двустороннее прессование (рис. 14, б) применяют для формообразования заготовок сложной формы. В этом случае необходимое давление для получения равномерной плотности снижается на 30–40 %. Давление прессования зависит от заданной плотности, формы прессуемой заготовки, вида прессуемого порошка и других факторов. Использование вибрационного прессования позволяет в десятки раз уменьшить прилагаемое давление.

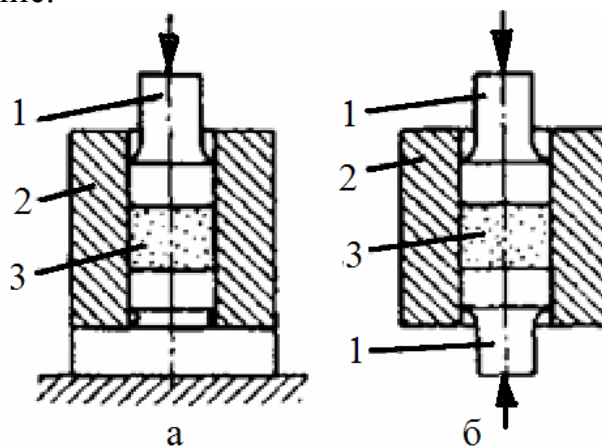


Рис. 14. Схемы холодного прессования: а – одностороннего; б – двустороннего

В процессе прессования частицы порошка подвергаются упругой и пластической деформации, в результате чего в заготовке накапливаются значительные напряжения. После извлечения заготовки из пресс-формы размеры ее увеличиваются в результате упругого последействия.

Режимы прессования, величина упругого последействия приведены в справочной литературе.

При *горячем прессовании* технологически совмещаются процессы формообразования и спекания заготовки. Температура горячего прессования составляет обычно 0,6–0,8 температуры плавления порошка для однокомпонентной системы, или ниже температуры плавления матричного материала композиции, в состав которой входят несколько компонентов. Благодаря нагреву процесс уплотнения протекает гораздо интенсивнее, чем при обычном прессовании. Это позволяет значительно уменьшить необходимое давление прессования. Методом горячего прессования можно получать материалы, характеризующиеся высокими прочностью, плотностью и однородностью структуры. Этот метод применяют для таких плохо прессуемых и плохо спекаемых композиций, как тугоплавкие металлоподобные соединения (карбиды, бориды, силициды).

Основная сложность горячего прессования заключается в выборе материала пресс-формы, который должен иметь достаточную прочность при температурах прессования, не реагировать с прессуемым порошком, быть дешевым. При температурах прессования 500–600 °С в качестве материала применяют жаропрочные стали на основе никеля, при температурах 800–900 °С – твердые сплавы. В случае более высоких температур прессования (до 2500–2600 °С) единственным материалом для пресс-форм служит графит. Однако низкая производительность, малая стойкость пресс-форм (10–12 прессовок), необходимость проведения процесса в среде защитных газов ограничивают применение горячего прессования и обуславливают его использование только в тех случаях, когда другие методы порошковой металлургии не имеют успеха.

С целью повышения производительности процесса и увеличения стойкости пресс-форм в настоящее время проводят исследования и разрабатывают образцы промышленного оборудования, в которых нагрев осуществляется путем пропускания электрического тока непосредственно через прессуемый порошок.

*Изостатическое (всестороннее) формование* применяют для получения заготовок из композиций с порошковыми и волокнистыми наполнителями. Отсутствие потерь на внешнее трение и равномерность давления со всех сторон дают возможность получать необходимую плотность заготовок при давлениях, значительно меньших, чем при прессовании в закрытых пресс-формах.

В настоящее время применяют три основных вида изостатического формования.

1. Гидростатическое формование, при котором на порошок 3 (рис. 15), заключенный в эластичную оболочку 2, передается давление с помощью жидкости, находящейся в сосуде 1 высокого давления. В качестве рабочей жидкости используют масло, глицерин, воду и т.д.

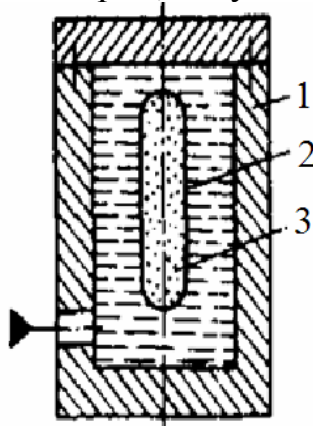


Рис. 15. Схема гидростатического формования

2. Формование с помощью толстостенной эластичной оболочки, вставленной в стальную пресс-форму, с целью получения крупногабаритных заготовок типа труб. Оболочка в данном случае изолирует порошок от стенок инструмента и служит средой, которая передает давление на прессуемые изделия. В качестве материала для оболочек используют парафин, воск, резину.

3. Горячее формование, позволяющее технологически совместить процессы формообразования и спекания. В качестве среды, передающей давление, применяют инертный газ, расплавленные металл или стекло. Прессуемую заготовку помещают в эластичную металлическую оболочку.

Один из наиболее производительных и перспективных способов переработки порошковых материалов – *прокатка*. Характерными особенностями являются высокая степень автоматизации и непрерывность процесса прокатки. Порошок непрерывно поступает из бункера в зазор между валками. При вращении валков происходят обжатие и вытяжка порошка в ленту или полосу определенной толщины. Процесс прокатки может быть совмещен со спеканием и окончательной обработкой получаемых заготовок. В этом случае лента проходит через печь для спекания, а затем снова подвергается прокатке для получения листов заданных размеров. Ленты, идущие на приготовление фильтров и антифрикционных деталей, большей частью не подвергают дополнительной прокатке.

Число обжатий, необходимое для получения беспористой ленты, зависит от пластичности композиции и режимов прокатки.



Технологически можно получать ленту из различных материалов (пористых, фрикционных, твердосплавных и др.). Применяя бункера с перегородкой, изготавливают ленты из разных материалов (двуслойные). Прокаткой получают ленты толщиной 0,02–3,0 мм и шириной до 300 мм. Применение валков определенной формы позволяет получать прутки различного профиля, в том числе и проволоку диаметром от 0,25 мм до нескольких миллиметров.

Способом *выдавливания* изготавливают прутки, трубы и профили различного сечения. Сущность процесса получения заготовок заключается в выдавливании порошка через калиброванное отверстие пресс-формы. В порошок добавляют пластификатор массой до 10–12 % от массы порошка, улучшающий процесс соединения частиц и уменьшающий трение порошка о стенки пресс-формы. Профиль изготавливаемого изделия зависит от формы калиброванного отверстия пресс-формы. Полые профили получают с применением рассекателя. В качестве оборудования используют механические и гидравлические прессы.

*Спекание* проводят для повышения прочности предварительно полученных заготовок прессованием или прокаткой. В спрессованных заготовках доля контакта между отдельными частицами очень мала и спекание сопровождается ростом контактов между отдельными частицами порошка. Это является следствием протекания в спекаемом теле при нагреве следующих процессов: восстановления поверхностных оксидов, диффузии, рекристаллизации и др. Протекание этих процессов зависит от температуры и времени спекания, среды, в которой осуществляется спекание, и других факторов.

При спекании изменяются линейные размеры заготовки (большей частью наблюдается усадка – уменьшение размеров) и физико-механические свойства спеченных материалов. Температура спекания обычно составляет 0,6–0,9 температуры плавления порошка для однокомпонентной системы, или ниже температуры плавления материала матрицы для композиций, в состав которых входят несколько компонентов.

Время выдержки после достижения температуры спекания по всему сечению составляет 30–90 мин. Увеличение времени и температуры спекания до определенных значений способствует увеличению прочности и плотности в результате активизации процесса образования контактных поверхностей. Превышение указанных технологических параметров может привести к снижению прочности в результате роста зерен кристаллизации.

Проведение спекания в условиях, когда входящий в композицию легкоплавкий компонент образует при спекании жидкую фазу, активизирует усадку и обеспечивает получение заготовок с малой или даже нулевой пористостью, с высокими физико-механическими свойствами. С этой же целью, например, применяют пропитку тугоплавких

материалов серебром или медью при производстве электроконтактных деталей.

К атмосфере спекания предъявляют требования безокислительного нагрева заготовок. В большинстве случаев спекание проводят в восстановительной атмосфере, способствующей удалению оксидов, или в вакууме. Для спекания используют электропечи сопротивления или печи с индукционным нагревом.

После спекания заготовки в ряде случаев подвергают дополнительной обработке в целях повышения физико-механических свойств, получения окончательных размеров и формы, нанесения декоративных покрытий и защиты поверхности детали от коррозии.

Для повышения физико-механических свойств спеченных заготовок применяют следующие виды обработки: повторные прессование и спекание, пропитку смазочными материалами (антифрикционных деталей), термическую или химико-термическую обработку.

Повторные прессование и спекание позволяют получать детали с более высокой плотностью. Промежуточные отжиги, снимая наклеп в зернах заготовки, способствуют дальнейшему их уплотнению при относительно небольшом давлении. Процесс повторного прессования осуществляют в тех же пресс-формах или в пресс-формах с повышенной точностью изготовления формообразующих деталей. В производственных условиях, как правило, ограничиваются двукратными прессованием и спеканием.

Спеченные материалы можно подвергать ковке, прокатке, штамповке при повышенных температурах. Обработка давлением позволяет снизить пористость материалов и повысить их пластичность.

Пропитку заготовок обычно выполняют погружением их в масляную ванну с температурой 70–140°C. Длительность пропитки колеблется от 15 мин до 2 ч. Степень заполнения пор при этом составляет 90–95%. Более высокое заполнение пор маслом достигается при применении вакуумной пропитки.

Основными видами термической обработки являются отжиг и закалка. Операцию отжига используют для повышения технологических свойств при производстве деталей из тугоплавких металлов. Отжиг снижает прочностные характеристики и в несколько раз повышает пластичность материала, что облегчает дальнейшую обработку давлением (ковку, протяжку, прокатку и т.д.). Наличие пор в материалах делает их чувствительными к окислению при нагреве и к коррозии при попадании закалочной жидкости в поры при закалке. В качестве охлаждающих сред необходимо выбирать жидкости, не представляющие опасности с точки зрения коррозии в процессе хранения и эксплуатации закаленных деталей.

В некоторых случаях детали из железного порошка подвергают науглероживанию методами химико-термической обработки – нагреву в ящиках с карбюризатором или в газовой науглероживающей атмосфере. Процесс

насыщения углеродом протекает значительно быстрее вследствие проникания газов внутрь пористого тела.

Для повышения износостойкости деталей применяют операцию сульфидирования; для придания спеченным заготовкам необходимых размеров и формы - калибровку, протягивание, штамповку и обработку резанием.

#### *4.4.3. Получение деталей из композиционных пластиков*

С технологической точки зрения удобно использовать отдельные пластмассы, находящиеся в жидком состоянии при нормальной температуре. В первую очередь это относится к производству крупногабаритных деталей из композиционных пластиков. Пластики состоят из связующей смолы, наполнителя и в некоторых случаях отвердителя и ускорителя отверждения. В качестве связующего предпочтительнее использовать полиэфирные и эпоксидные смолы. Эти смолы характеризуются высокой адгезией к наполнителю и способностью отверждаться при нормальной температуре за счет добавления к ним отвердителей и ускорителей отверждения (перекиси бензола, нафтената, кобальта, полиэтиленполиамина и др.).

Высокая прочность композиционных пластиков зависит от применяемых наполнителей (стеклоткани и стекловолокна, хлопчатобумажные ткани и волокна, металлическая сетка и проволока, волокна углерода и бора, нитевидные кристаллы и т.п.). Тип наполнителя зависит от требуемых свойств создаваемого материала. В отдельных случаях в состав пластика вводят пластификаторы и красители.

Как отмечалось ранее, в последние годы широкое применение находят углепластики. Они характеризуются низкой плотностью, высокими прочностными характеристиками и способностью выдерживать высокие температуры. Для получения особо термостойких КМ в качестве связующего используют углеродсодержащие термореактивные фенольные и фурфуроловые смолы, пеки из каменноугольной смолы или нефти. Армирующими материалами являются углеродные волокна, нити, жгуты и ткани. После предварительного формообразования заготовка подвергается высокотемпературной обработке (карбонизации). В процессе карбонизации происходит термодеструкция связующего, сопровождающаяся удалением испаряющихся смолистых соединений, газообразных продуктов и образованием твердого кокса с высоким содержанием углерода. По такой схеме получают углерод-углеродные КМ. Эти материалы являются наиболее перспективными для изготовления изделий, работающих при высоких температурах.

К основным способам изготовления деталей из композиционных пластиков относятся *контактная формовка, автоклавная формовка,*

*стирометод, вихревое напыление, центробежная формовка, намотка и др.*

*Контактной формовкой* изготавливают крупногабаритные детали с наполнителями из стеклотканей, стекломатов и т.д. Применяют формы из дерева, гипса и легких сплавов. Форма должна точно воспроизводить наружный или внутренний контур детали.

Перед формовкой на рабочие поверхности формы наносят разделительный слой (поливиниловый спирт, нитролаки, целлофановую пленку и др.), предотвращающий прилипание связующего к поверхности формы. По разделительному слою наносят слой связующего, затем слой предварительно раскроенной ткани, которую тщательно прикатывают резиновым роликом к поверхности формы. Этим достигаются плотное прилегание ткани к поверхности формы, удаление пузырьков воздуха и равномерное пропитывание ткани связующим. Затем снова наносят связующее, ткань и т.д. до получения заданной толщины. Отверждение происходит при нормальной температуре в течение 5–50 ч в зависимости от вида связующего. Время отверждения сокращают увеличением температуры до 60–120°C. После отверждения готовую деталь извлекают из формы и в случае необходимости подвергают дальнейшей обработке (обрезке кромок, окраске и т.д.).

Особенности контактной формовки -простота оснастки и возможность получения деталей любых размеров и форм. Однако этот метод малопроизводителен, качество получаемых деталей недостаточно высокое из-за неравномерной укладки наполнителя и связующего. К нему предъявляют определенные требования по технике безопасности. Поэтому контактную формовку применяют в опытном и единичном производствах.

*Автоклавную формовку* применяют при выпуске деталей большими сериями. Форму с деталью накрывают резиновым чехлом и помещают в герметичный резервуар (автоклав). С помощью пара или воды в автоклаве создают определенное давление.

*Стирометодом* изготавливают крупногабаритные детали из композиционных пластиков с замкнутым полым профилем (полые рамы, диски, кронштейны и т.д.). На тонкостенный поливинилхлоридный чехол, размеры которого соответствуют размерам изготавливаемой детали, наматывают волокно. Заготовку укладывают в разогретую до температуры 100–120°C пресс-форму. Под действием давления воздуха, разогретого внутри шланга, заготовка растягивается до размеров полости пресс-формы. В пространство между чехлом и пресс-формой за счет создания вакуума засасывается связующее.

Приведенные способы формовки используют в основном для изготовления деталей из пластиков с длинноволокнистыми наполнителями. При применении измельченных наполнителей процесс из-

готовления деталей удастся механизировать. Наполнитель и связующее подают под давлением сжатого воздуха.

*Вихревым напылением* изготавливают крупногабаритные детали из стеклопластиков (кузова легковых и грузовых автомобилей, корпуса лодок, емкости и др.). Стекловолокно и смолу с отвердителем и ускорителем отверждения наносят на форму специальным пульверизатором. Смола смачивает стекловолокно в вихревом потоке, образованном сжатым воздухом. Стекловолокно со связующим, нанесенные на форму, вручную уплотняют роликом.

Высокой степенью механизации отличается напыление с помощью передвижной установки, в которой смонтированы режущее устройство для стекловолокна, вентилятор для подачи сжатого воздуха, распылитель и емкости для связующего, отвердителя и ускорителя. Стекловолокно разрезают на отдельные куски длиной 10–90 мм. Распылитель имеет три сопла: центральное для подачи стекловолокна и два боковых (одно служит для подачи связующего и отвердителя, другое - связующего и ускорителя отверждения). Смешение компонентов происходит на поверхности формы или перед ней в потоке сжатого воздуха.

*Центробежной формовкой* получают детали больших габаритных размеров, имеющие форму тел вращения, толщиной 2–15 мм, диаметром до 1 м и высотой до 3 м.

Стекловолокно и связующее равномерно подают во вращающуюся форму. После формовки в форму помещают резиновый мешок, с помощью которого создается давление на заготовку. В таком состоянии происходит отверждение композиции при определенной температуре.

*Намоткой* получают трубы и сложные по форме оболочки из композиционных пластиков. Основным элементом технологической оснастки является металлическая оправка, на которую перед намоткой укладывают пленку, облегчающую снятие изделия. При намотке оправка совершает вращательное и возвратно-поступательное движения. Волокно или тканевую ленту смачивают связующим. Отформованную заготовку покрывают защитной целлофановой пленкой и отправляют в камеру для отверждения.

Основной недостаток изготовления крупногабаритных деталей из пластиков – невысокая производительность труда, повышение которой возможно за счет механизации и автоматизации технологического процесса.

#### **4.4. Вопросы по теме «Композиционные материалы»:**

1. Какими свойствами обладают компоненты композиционных материалов?
2. Какое строение могут иметь композиционные материалы?
3. Что является матрицей в композиционных материалах?

4. Какие наполнители используют для упрочнения композиционных материалов?
5. Какое влияние на свойства композиционного материала оказывают волокна бора?
6. Какими способами можно получать композиционные материалы?
7. В каких областях промышленности могут применяться композиционные материалы?
8. Какие существуют технологии изготовления деталей из композиционных материалов?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лахтин, Ю.М. Материаловедение: учеб. для вузов. – изд-е 5-е. стереотип. / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Издательский дом Альянс, 2009. – 527 с.
2. Материаловедение: учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др.; под общей редакцией Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. – 5-е изд. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 648 с.
3. Солнцев, Ю.П. Материаловедение: учеб. для вузов по металлург., машиностроит. и общетехн. специальностям / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. – СПб.: Химиздат, 2004. – 734 с.
4. Сильман, Г.И. Материаловедение: учебное пособие / Г.И. Сильман. – М.: Академия, 2008. – 336 с.
5. Солнцев, Ю.П. Специальные материалы в машиностроении / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин, В.Ю. Пирайнен. – СПб.: Химиздат, 2004. – 640 с.
6. Бобович, Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: учебное пособие для вузов / Б.Б. Бобович. – М.: МГИУ, 2009. – 383 с.
7. Ржевская, С.В. Материаловедение / С.В. Ржевская. – М.: Изд-во МГГУ, 2000. – 303 с.
8. Бернхардт, Э. Переработка термопластичных материалов. /Э. Бернхардт. – пер. с англ.. – М.: Госхимиздат, 1962. – 747 с.
9. Завгородний, В.К., Оборудование предприятий по переработке пластмасс / В.К. Завгородний, Э.Л. Калинин, Е.Г. Махаринский. – Л.: Химия, 1972; 461 с.
10. [http://www.vzrt.ru/plastic\\_injection\\_technology.php](http://www.vzrt.ru/plastic_injection_technology.php)
11. Бортников, В.Г. Основы технологии и переработки пластических масс: учебное пособие для вузов / В.Г.Бортников. –Л.: Химия, 1983. – 304 с.
12. Калинин, Э.Л. Свойства и переработка термопластов: справочное пособие. / Э.Л. Калинин, М.Б. Саковцева. – Л.: Химия, 1983. – 288 с.
13. Микульский, В.Г. Строительные материалы: под ред.В.Г. Микульского / В.Г. Микульский, Г.И. Горчаков, В.В. Козлов, В.Н. Куприянов и др. – М.: АСВ, 2004. – 536 с.
14. Технология конструкционных материалов / Под общ. ред. Дальского А.М./ Учебник для вузов. – М.: «Машиностроение». 2002. – 511 с.
15. Колесов, С.Н., Материаловедение и технология конструкционных материалов: учебник. - 2-е изд., перераб. и дополн. / С.Н. Колесов, И.С. Колесов. – М.: Высш. шк., 2007. – 535 с.
16. Волков, Г.М. Материаловедение: учебник для студентов высших учебных заведений / Г.М. Волков, В.М. Зуев. – М.: Академия, 2008. – 400 с.

## **Неметаллические конструкционные материалы**

Учебное пособие

Составитель:

Наталия Александровна Шабурова

Техн. редактор А.В. Миних

Издательский центр Южно-Уральского государственного  
университета

---

Подписано в печать 20.11.13. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 1. Тираж 30 экз. Заказ 532/330

---

Отпечатано в типографии издательского центра ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.