



**МОСКОВСКИЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (МАДИ)**

**Особенности выбора связующих и
наполнителей для производства деталей
машин из ПКМ**

**Баурова Н.И.
доктор технических наук
профессор кафедры
«Производство и ремонт автомобилей и дорожных машин»**

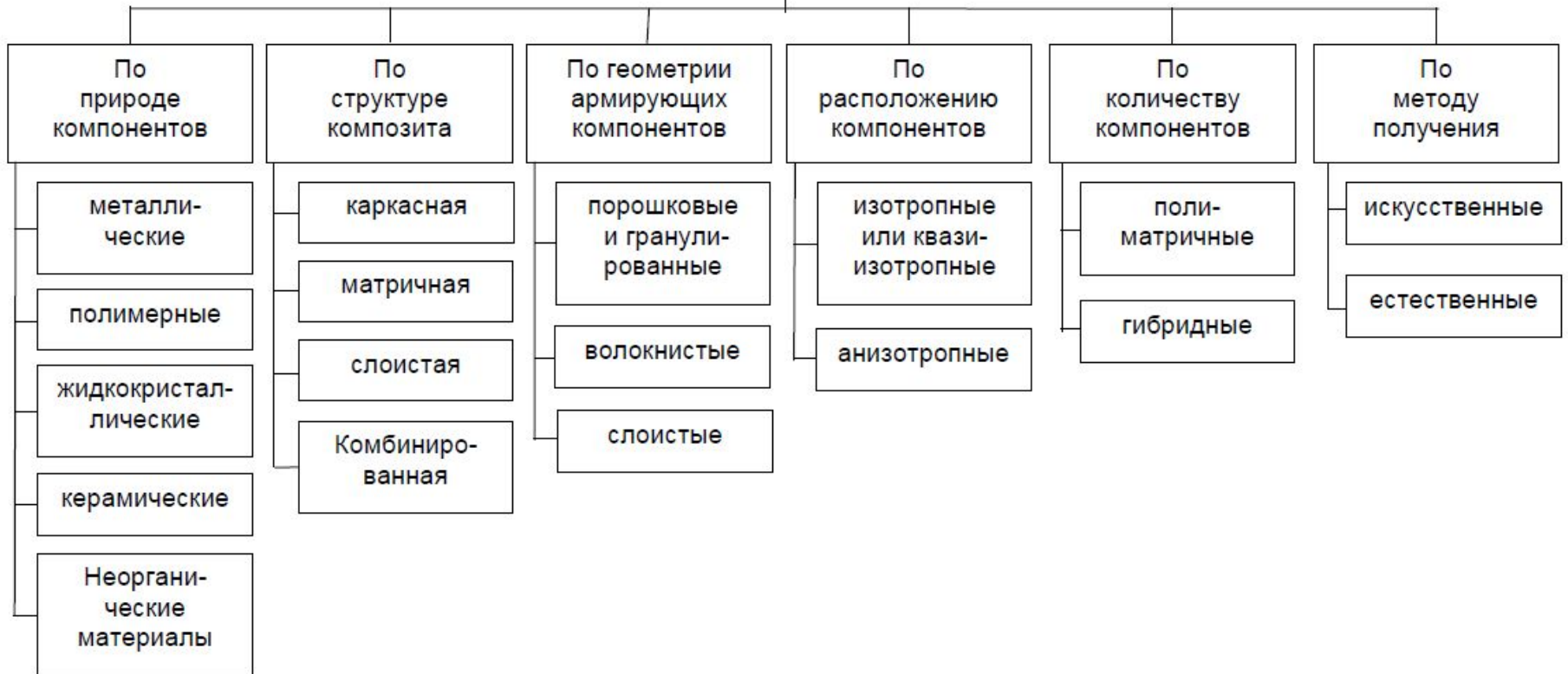
Определение композиционного материала

Альберт Дитц (1950г.), проф. Массачусетского университета
«Совместная работа разнородных материалов дает эффект равносильный созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих»

Определения композиционного материала (КМ)

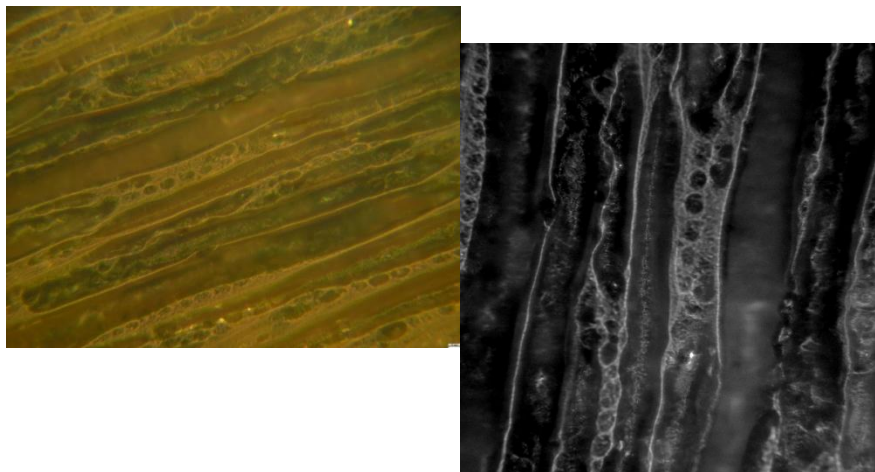
- КМ – монолитные гетерогенные системы где компоненты разграничены поверхностью раздела.
- КМ – это объемное искусственное сочетание разнородных по форме и свойствам двух и более компонентов с четкой границей раздела.
- КМ – материалы, состоящие из двух или более компонентов или фаз (это определение чаще других используется, но оно не корректно).

Классификация композиционных материалов



Примеры композиционных материалов

Дерево



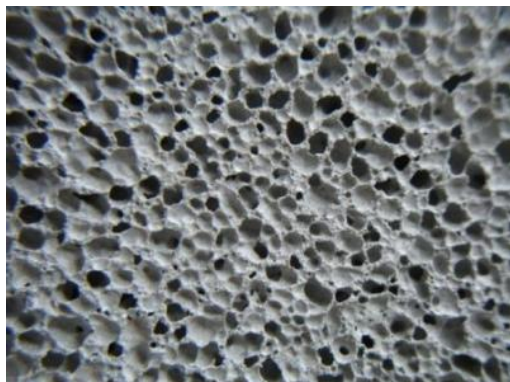
Кости, ракушки



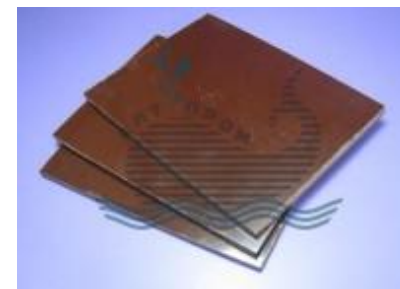
Армированная
глиной солома



Пенобетон



Фанера
(многослойный материал,
состоящий из
однаправленных
слоев древесного
шпона)



Гетинакс (ПКМ на основе бумажного наполнителя)

Состав полимерного материала

Наполнитель (1)

Основное назначение **наполнителя** (1) – армировать, т. е. упрочнять матрицу и при необходимости придавать материалу анизотропные свойства.

Матрица (3)

Связывает между собой наполнитель и обеспечивает совместную работу всех моноволокон (частиц) наполнителя. Матрица представляет собой непрерывную фазу.

Межфазный слой (2)

Свойства материала на границе раздела матрица – наполнитель существенно отличаются от свойств каждого из этих компонентов. Этот слой получил название – **межфазный слой** или межфазная зона. Его толщина обычно составляет несколько атомов.

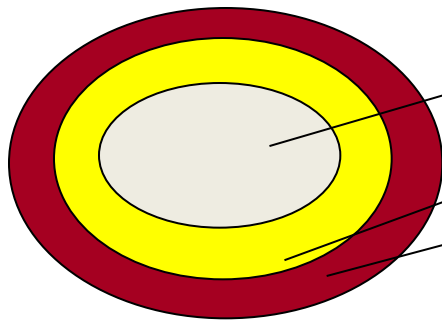
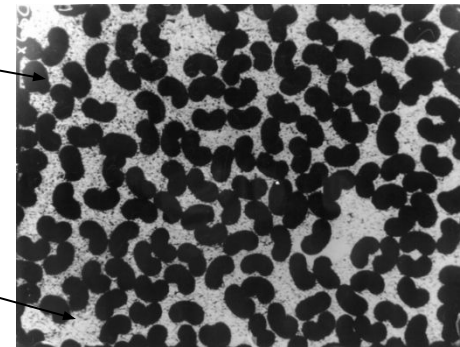


Схема структуры

1

2

3



Реальная структура

Назначение компонентов

Основное назначение связующего (матрицы) – обеспечить монолитность материала и передачу (распределение) напряжений. От свойств связующего практически полностью зависят: тепло- и термостойкость, стойкость к действию различных рабочих сред (вода, пар, топлива, масла и др.), ударная вязкость, ударная прочность, стойкость к длительному воздействию знакопеременных нагрузок, ползучесть, релаксация напряжений. После отверждения (для терморезактивных материалов) или застывания (для термопластичных) связующее превращается в матрицу.

Идеальное связующее должно обладать следующими свойствами:

1. Деформационные свойства матрицы должны быть не ниже, чем у наполнителя $\varepsilon_{\text{м}} > \varepsilon_{\text{н}}$;
2. Относительно большой модуль упругости ($E > 2000$ МПа);
3. Хорошая адгезия к наполнителю ($\tau_{\text{сд}} > 20$ МПа).

Выбор связующего определяется:

- 1) Предполагаемой технологией формования;
- 2) Типом производства;
- 3) Геометрическими особенностями и массой детали;
- 4) Технологическими и эксплуатационными свойствами детали.

Назначение компонентов

Основное назначение наполнителя – придание полимеру требуемых специальных свойств и уменьшение стоимость детали.

От свойств наполнителя практически полностью зависят: предел прочности при растяжении, модуль упругости, твердость, коэффициент трения, износостойкость, теплопроводность, электрические и акустические свойства.

Идеальный наполнитель должен обладать следующими свойствами:

1. Большой модуль упругости (чем больше, тем лучше);
2. Хорошей адгезией к связующему ($\tau_{сд} > 20$ МПа);

Выбор наполнителя определяется:

- 1) Предполагаемой технологией формования;
- 2) Назначением детали и ее эксплуатационными свойствами ;
- 3) Геометрическими особенностями и массой детали;
- 4) Экономическими факторами.

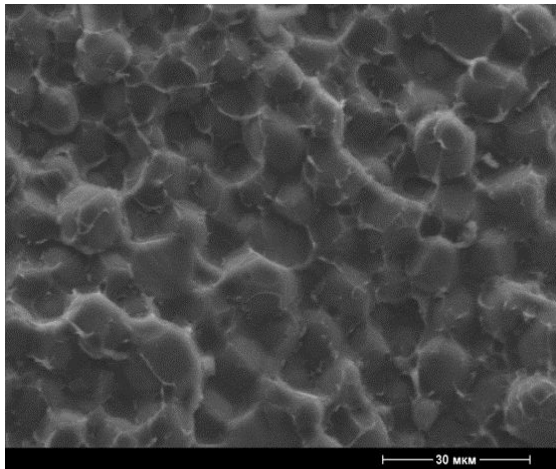
Состав материала

В одном материале может быть несколько матриц и (или) несколько типов наполнителей.

Если в качестве связующего используют смеси полимеров (или олигомеров), то такие связующие называют **гетерогенными**, **полиматричными** или **гетероматричными**.

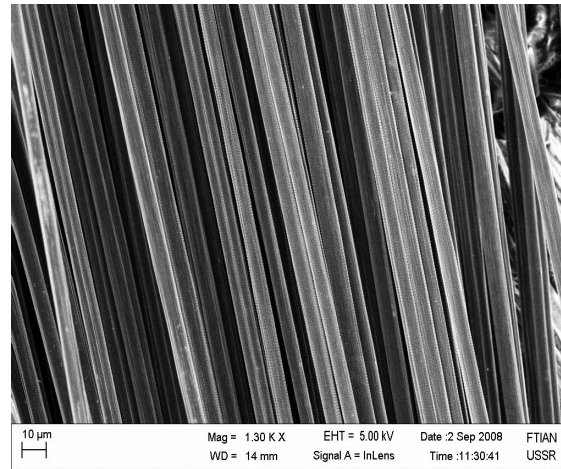
Если в качестве наполнителей используются разные типы волокон или дисперсных наполнителей, то такие материалы называют **гибридными**.

Гибридная матрица

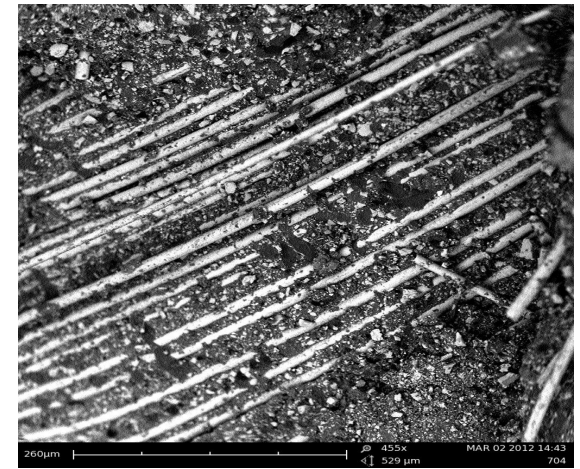


Структура эпокси-полисульфоновой матрицы (содержание полисульфона 20 мас.ч.)

Гибридный наполнитель

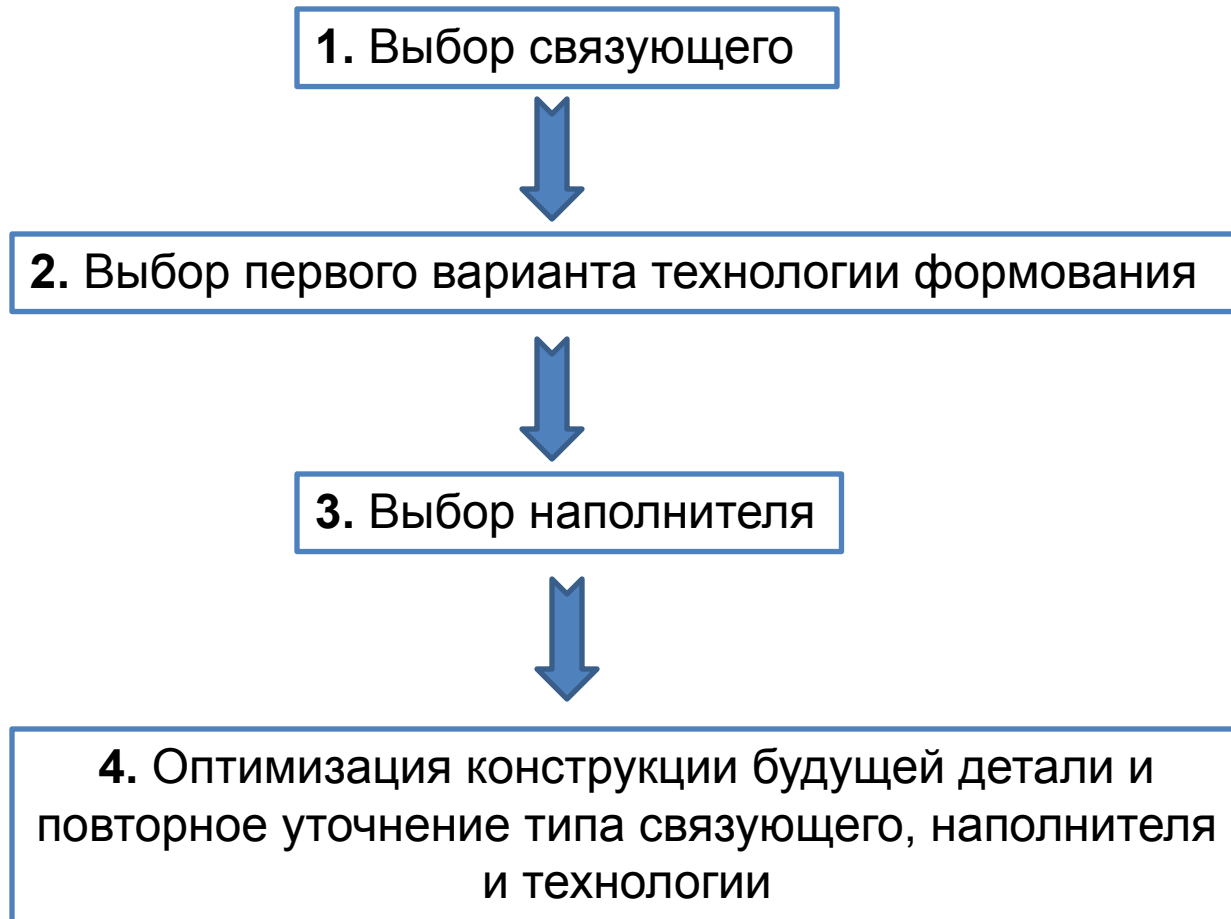


Углеродная лента, содержащая органическую нить



Структура стеклопластика на основе полиэфирной матрицы с содержанием гидроксида алюминия 50 мас.ч.

Выбор компонентов ПКМ

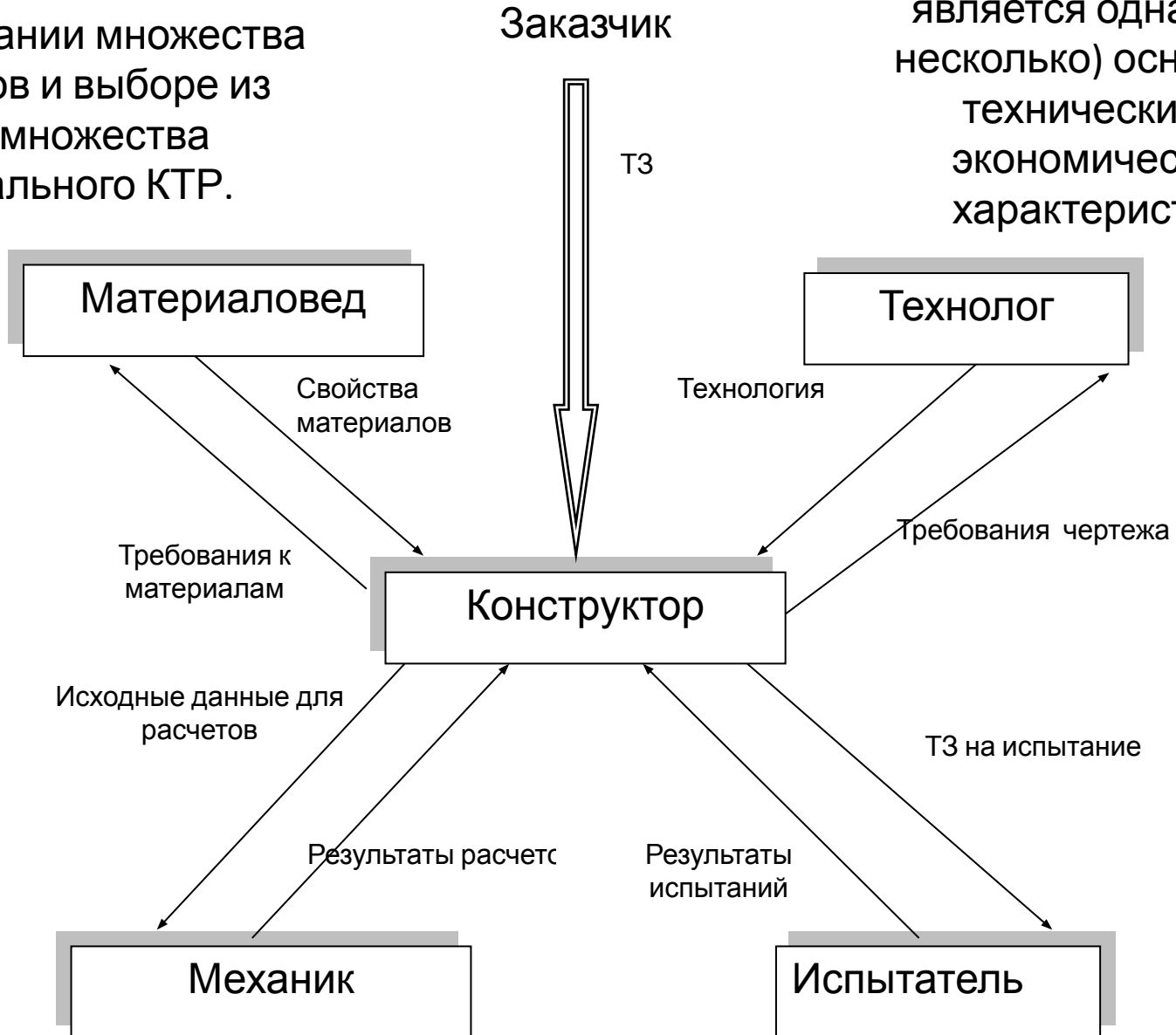


Выбор компонентов связующего нельзя проводить в отрыве от конструкции детали и технологии ее формования. При проектировании изделий из ПКМ не разделяют работу конструктора, материаловеда и технолога и говорят о **едином конструкторско-технологическом решении** (КТР).

Особенности проектирования изделий из полимеров

Единое КТР заключается в генерировании множества вариантов и выборе из этого множества оптимального КТР.

Критерием оптимальности является одна (или несколько) основных технических и экономических характеристик.



Особенности изготовления композиционных материалов

1. Свойства формируются в процессе производства конкретных конструкций;
2. Процесс проектирования детали начинается с проектирования (а не с выбора) самого материала;
3. Без учета особенностей технологии формообразования детали нельзя определить свойства композита;
4. Конструирование материала, разработка технологии и конструирование детали – это единый, взаимосвязанный процесс с несколькими этапами оптимизации.
5. Принципиальная особенность технологии КМ заключается в том, что два вещества с контролируемыми свойствами (матрица и наполнитель), наделяемые различными функциями в конструируемом материале изготавливаются отдельно, а затем совмещаются.

Факторы, определяющие свойства композита (правило смесей)

Один компонент + второй компонент = новый материал
(матрица) + (наполнитель) = композит
 25-50 об.% 75-50 об. % = 100 об. %

$X_K = X_M v_M + X_N v_N$

– правило (закон) смесей или аддитивности

$v_M + v_N = 1$

$\sigma_K = \sigma_M v_M + \sigma_N v_N$

$\rho_K = \rho_M v_M + \rho_N v_N$

$E_K = E_M v_M + E_N v_N$

v_M – объемная доля матрицы; X_N – некоторая характеристика наполнителя;
 v_N – объемная доля наполнителя; X_M – некоторая характеристика матрицы.

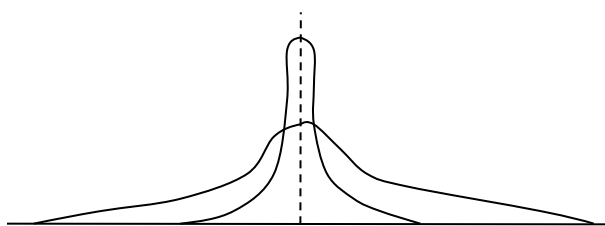
| Свойства | Углеродное волокно | | Эпоксидная матрица |
|-------------------------------|--------------------|---------------|--------------------|
| | Высокомодульное | Высокопрочное | |
| Модуль, ГПа | 230...530 | 210...350 | 4 |
| Прочность при растяжении, ГПа | 1,9...2,1 | 2,5...3,2 | 0,09 |

Правило смесей для волокнистых композитов

Правило смесей **выполняется** для определения:

- **продольного модуля упругости;**
- **модуля сдвига** однонаправленного материала в плоскости волокон;
- **прочности** при продольном растяжении;
- **плотности.**

Правило смесей справедливо только при малой дисперсии прочности волокон. Узким распределением обладают только металлические волокна.



Правило смесей **НЕ выполняется** для определения:

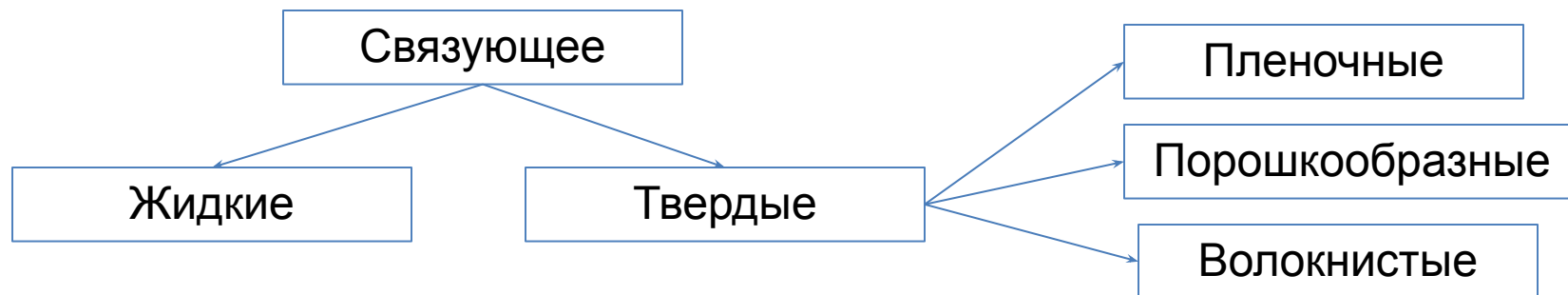
- **поперечного модуля упругости** (определяется жесткостью матрицы и ее объемным содержанием);
- **прочности при поперечном растяжении** (определяется прочностью матрицы);
- **прочности при продольном сдвиге** (сдвиговая нагрузка приложена параллельно волокнам. Определяется адгезионной прочностью матрица-волокно);
- при низких концентрациях коротких волокон.

Классификация связующих

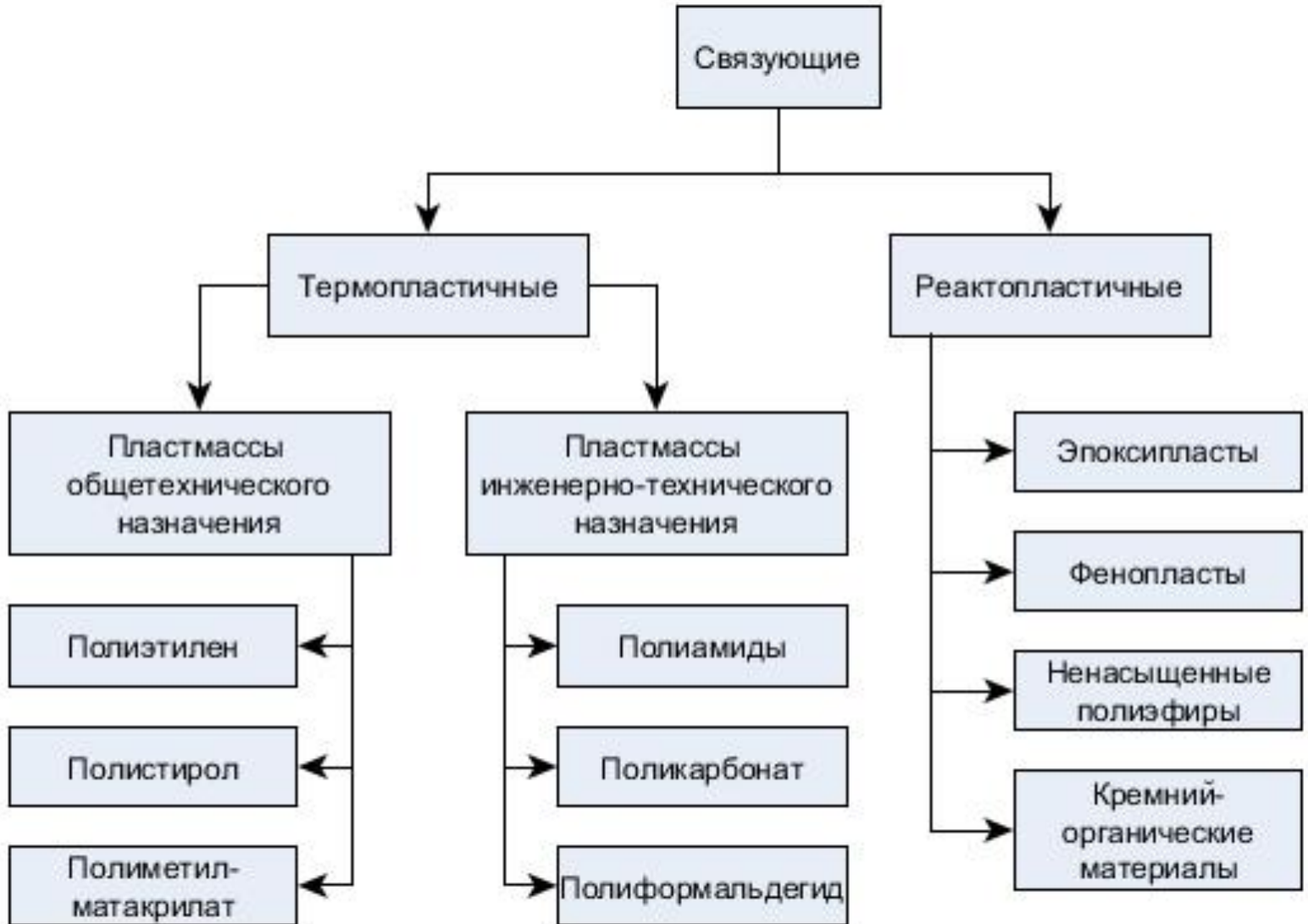
ТЕРМОПЛАСТЫ – термопластичные полимеры (в исходном состоянии представляют собой твердые материалы), которые при нагревании размягчаются, а при охлаждении затвердевают. Это обратимый процесс, полимеры в этом случае не претерпевают никаких химических изменений, и у них сохраняется способность к повторным переработкам в новые изделия.

РЕАКТОПЛАСТЫ – терморезактивные полимеры, которые при нагревании структурируются и превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые продукты, не способные к повторному формованию. В исходном состоянии представляют собой чаще всего жидкие материалы.

ОТВЕРЖДЕНИЕ – это процесс, при котором жидкие полифункциональные мономеры либо реакционно-способные олигомеры необратимо превращаются в твердые, нерастворимые и неплавкие полимеры. Отверждаются только реактопласты.



Классификация связующих



Физические состояния матриц до и после формования

| | Матрица | | Наполнитель |
|--|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| | Термореактивная | Термопластичная | |
| Исходное фазовое состояние | Может быть жидкой или твердой | Только твердая (порошок, гранулы, пленка) | Только твердый |
| Физическое состояние до отверждения | Высокоэластическое; Вязкотекучее | Кристаллическое; Аморфное (стеклообразное) | В процессе отверждения не изменяется |
| Физическое состояние после отверждения | Стеклообразное | Нет процесса отверждения (затвердевание при охлаждении) | В процессе отверждения не изменяется |

Классификация и свойства термопластичных связующих

| Назначение | Материалы | Свойства |
|--|---------------------|--|
| Пластмассы общетехнического назначения | Полиэтилен | Плотность, кг/м ³ 900-970 Разрушающее напряжение при растяжении, МПа 10-20; Разрушающее напряжение при изгибе, МПа 15-40; Относительное удлинение, % 70-700. |
| | Полистирол | Плотность, кг/м ³ 1000-1100 Разрушающее напряжение при растяжении, МПа 30-60; Разрушающее напряжение при изгибе, МПа 50-100; Относительное удлинение, % 1-3. |
| | Полиметилметакрилат | Плотность, кг/м ³ 1100-1300 Разрушающее напряжение при растяжении, МПа 10-50; Разрушающее напряжение при изгибе, МПа 100-120; Относительное удлинение, % 50-250. |

Классификация и свойства термопластичных связующих

| Назначение | Материалы | Свойства |
|--|------------------|---|
| Пластмассы инженерно-технического назначения | Полиамиды | Плотность, кг/м ³ 1000-1200 Разрушающее напряжение при растяжении, МПа 50-120; Разрушающее напряжение при изгибе, МПа 60-120; Относительное удлинение, % 80-280 |
| | Поликарбонат | Плотность, кг/м ³ 1200-1400 Разрушающее напряжение при растяжении, МПа 50-70; Разрушающее напряжение при изгибе, МПа 80-120; Относительное удлинение, % 5-120. |
| | Полиформальдегид | Плотность, кг/м ³ 1400-1450 Разрушающее напряжение при растяжении, МПа 70-80; Разрушающее напряжение при изгибе, МПа 100-120; Относительное удлинение, % 15-50. |

Классификация и свойства термореактивных связующих

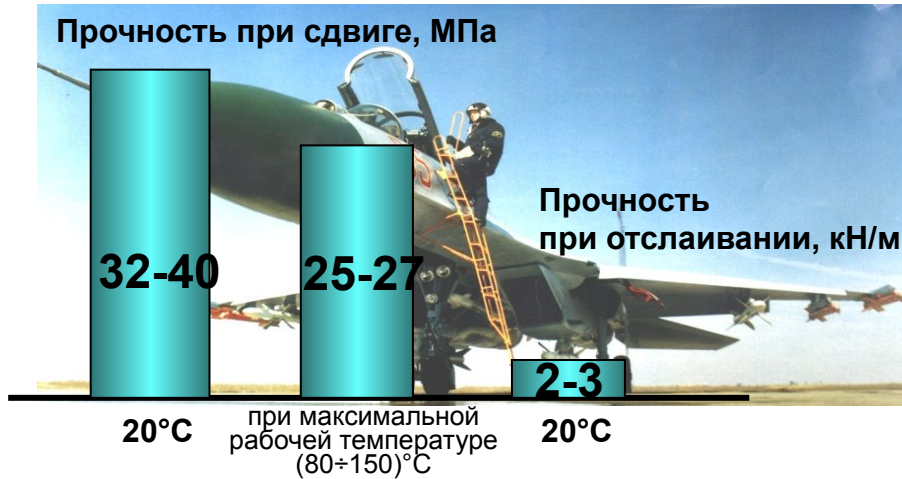
| Материал | Свойства | Режим отверждения |
|--------------------------|---|--|
| Фенопласты | Плотность, кг/м ³ 1200-1500 Разрушающее напряжение при сжатии, МПа 50-100; Разрушающее напряжение при изгибе, МПа 50-60; Относительное удлинение, % 5-20 | Только при повышенных температурах |
| Эпоксипласты | Плотность, кг/м ³ 1200-1300 Разрушающее напряжение при сжатии, МПа 120-150; Разрушающее напряжение при изгибе, МПа 80-110; Относительное удлинение, % 0,1-3 | При комнатой и при повышенной температурах |
| Ненасыщенные полиэфирные | Плотность, кг/м ³ 1300-1600 Разрушающее напряжение при сжатии, МПа 80-140; Разрушающее напряжение при изгибе, МПа 60-180; Относительное удлинение, % 0,5-8 | При комнатой и при повышенной температурах |

Классификация и свойства термореактивных связующих

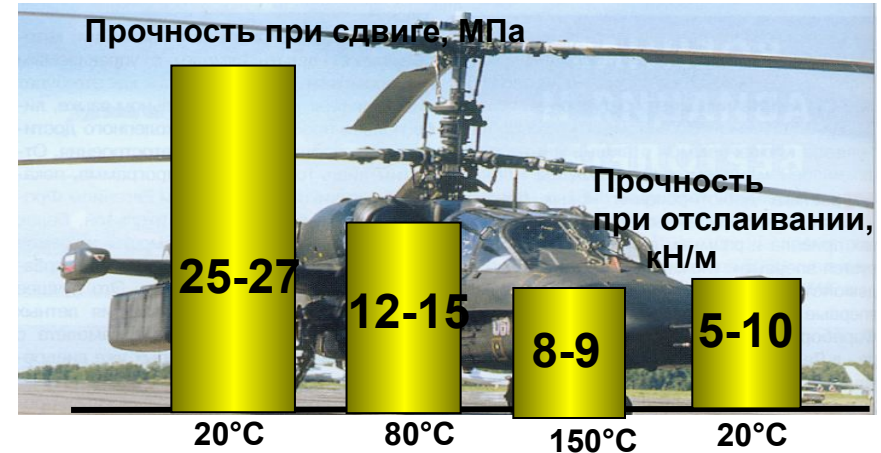
| Материал | Преимущества | Недостатки |
|--------------------------|---|---|
| Фенопласты | <ol style="list-style-type: none">1. Относительно высокая обратимая деформация (до 8%);2. Высокая теплостойкость (до + 250°C);3. Большой сухой остаток (кокс) до 40 %. | <ol style="list-style-type: none">1. Низкая адгезионная прочность;2. Большая усадка. |
| Эпоксипласты | <ol style="list-style-type: none">1. Возможность получать связующие в жидком и твердом состоянии;2. Способность отверждаться в широком диапазоне температур;3. Хорошие конфигуриционные и адгезионные свойства;4. Хорошие механические и диэлектрические свойства;5. Стойкость к действию воды, кислот и щелочей. | <ol style="list-style-type: none">1. Высокая хрупкость;2. В процессе отверждения может иметь место экзотермическая реакция, сопровождающаяся сильным разогревом;3. Низкая теплостойкость (как правило, не более 200°C). |
| Ненасыщенные полиэфирные | <ol style="list-style-type: none">1. Удовлетворительная прочность;2. Минимальная (по сравнению с другими связующими) стоимость. | <ol style="list-style-type: none">1. Низкая адгезионная прочность;2. Большая усадка. |

Высокопрочные пленочные эпоксидные связующие конструкционного назначения

Высокопрочные клеи ВК-36, ВК-36Р,
ВК-41М, ВК-46Б, ВК-51 и их модификации



Высокоэластичные клеи ВК-25, ВК-32-200,
ВК-50, ВК-3



Предназначены для изготовления сотовых и слоистых силовых конструкций из металлов и ПКМ

| Наименование свойств | Марка клея (НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ!) | |
|--|------------------------------------|---------------------------|
| | ВК-36РМ | ВК-36Т |
| Предел прочности при сдвиге, МПа, при температуре испытания, °C | 20 | 34,5 |
| | 150 | 20,5 |
| | 180 | - |
| Температура отверждения, °C | 155±5 | 175±5 |
| Особые свойства | Пониженная температура отверждения | Повышенная теплостойкость |

Классификация наполнителей

Волокнистые наполнители



- тканые наполнители (ткани, маты);
- непрерывные волокна (ленты, нити);
- рубленные волокна.



Дисперсные наполнители

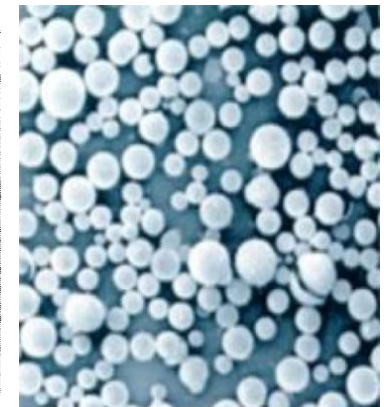
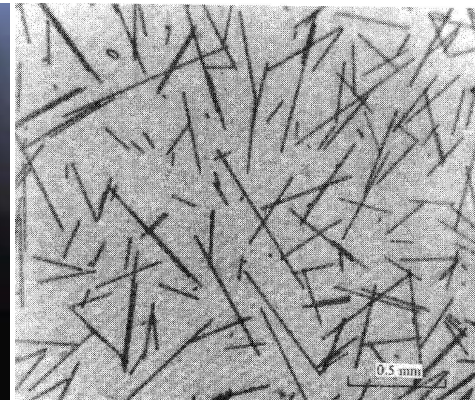
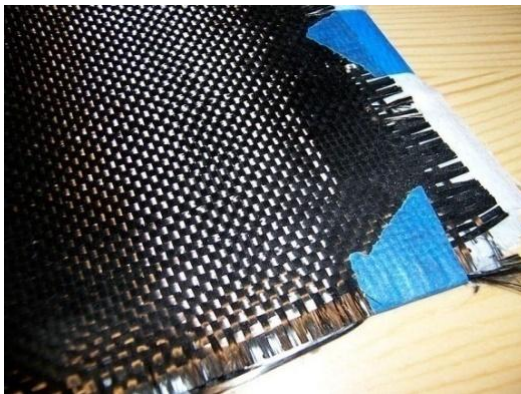


- сферические;
- пластинчатые;
- игольчатые и др.

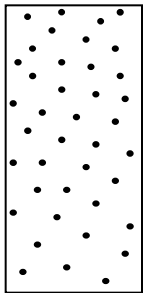


Типы упаковок частиц наполнителей:

- 1) Наполнитель одного типа;
- 2) Несколько однотипных наполнителей;
- 3) Волокна распределенные среди дисперсных наполнителей;
- 4) Дисперсные наполнители распределенные среди волокон.

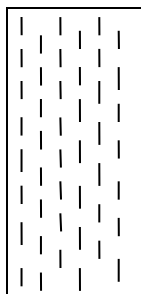


Примеры схем армирования композиционных материалов



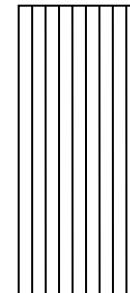
Наполненный случайно
распределенными
частицами

Однонаправленный,
короткие волокна



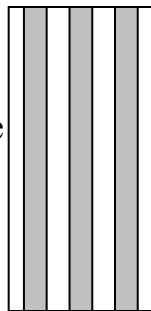
Случайно
ориентированные
короткие волокна

Короткие волокна с
преимущественной
ориентацией

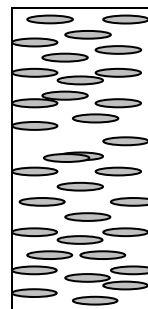


Однонаправленные
непрерывные волокна

Ленточные наполнители (ленту условно рассматривают как волокно, у которого поперечное сечение больше по ширине, чем по толщине. Такие композиции значительно более изотропны в плоскости листа, чем волокнистые КМ.



Чешуйчатые наполнители. На практике очень сложно добиться регулярной ориентации чешуек. Неориентированные чешуйки создают дефекты, резко снижающие прочность.

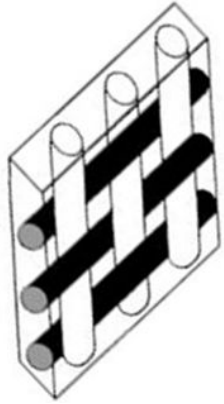


Взаимопроникающие структуры. К ним относятся пенопласты с открытыми порами, проволочные маты после спекания, полимер-полимерные композиции.



Примеры схем армирования композиционных материалов

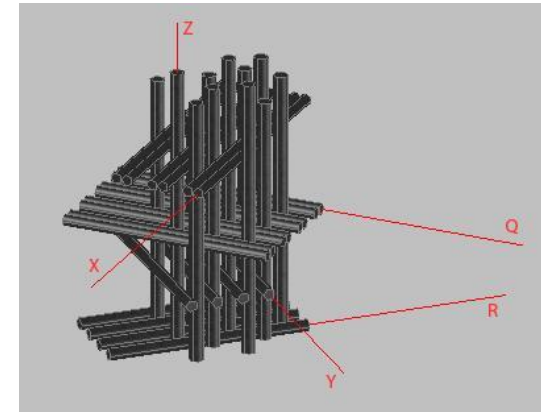
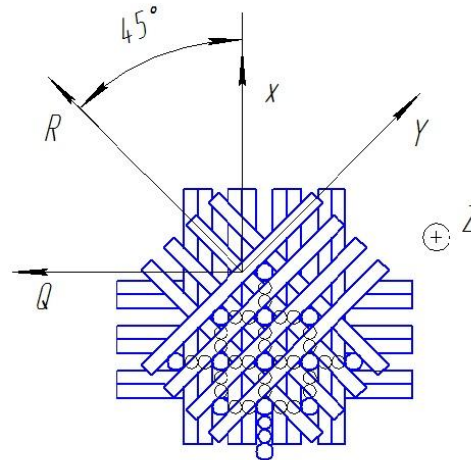
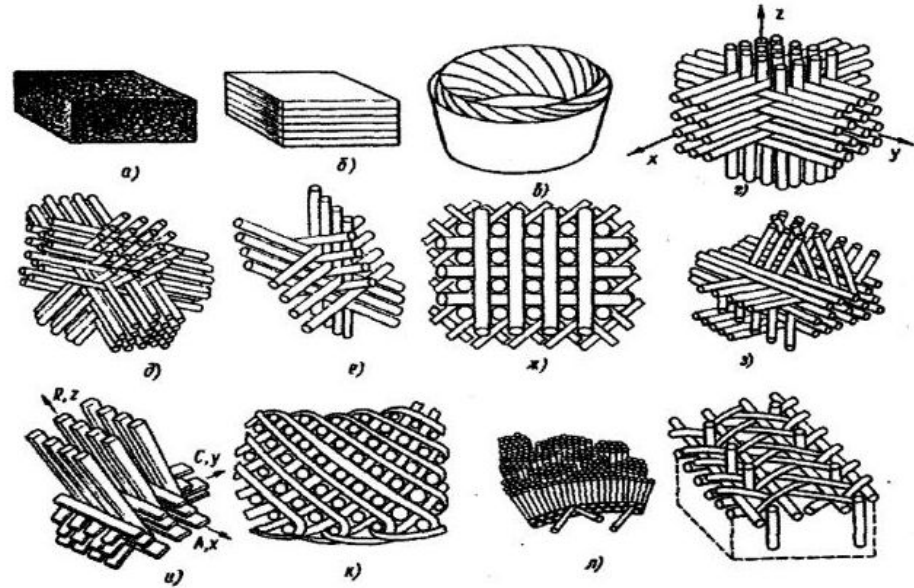
материалов



Двумерно армированный



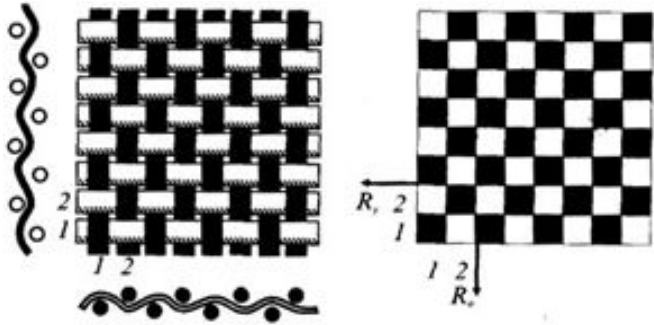
Пространственно-армированный



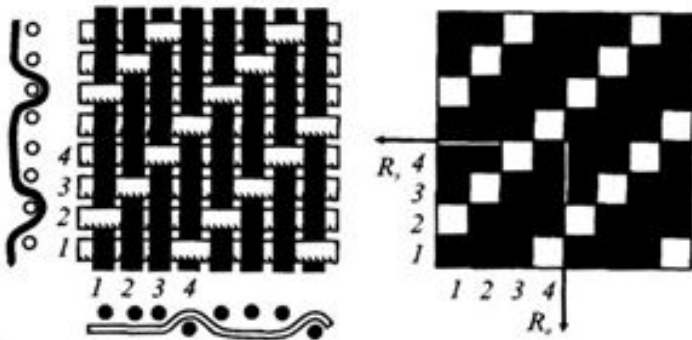
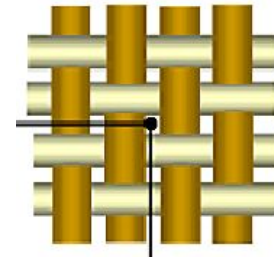
Объемные каркасные структуры подразделяются на классы: 3D-, 4D-, 5D- и т.д. Цифры указывают число жгутов УВ в каждом направлении.

Виды тканых наполнителей

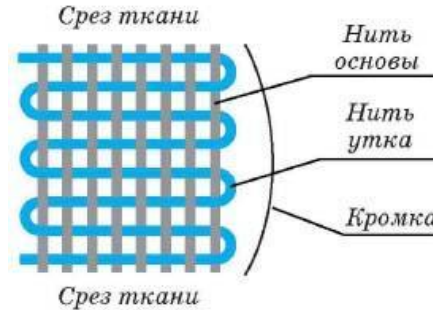
Ткань **полотняного плетения** на сложной оснастке дает дефекты.



Сатин относится к группе несбалансированных тканей, поскольку при выкладке одной стороной она дает кривизну (эта ткань не удобна при формовании).

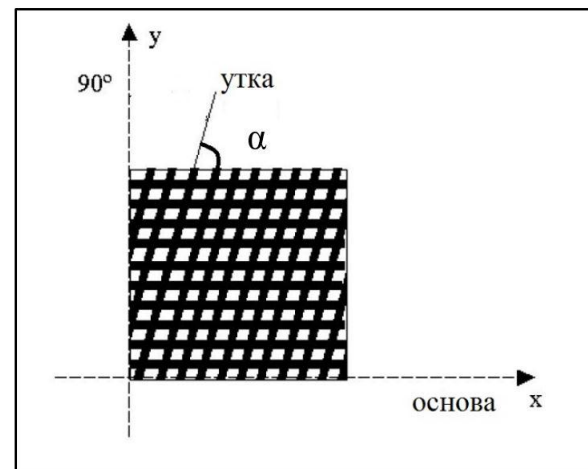
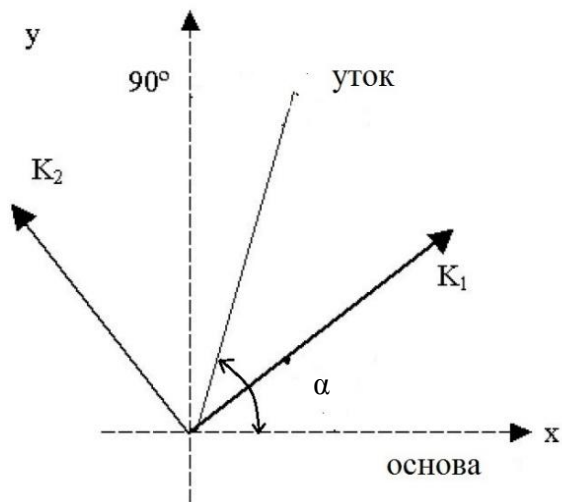


Саржа очень легко натягивается на любую оснастку и поэтому получила наибольшее распространение. Но она относится к группе несбалансированных тканей, т.е. при выкладке на поверхности образуется определенный рельеф.



Основа – нить расположенная вдоль волокна. **Уток** – нить расположенная поперек волокна.

Формообразующие свойства тканых наполнителей



При выкладке ткани на поверхность оснастки происходит изменение сетевых углов внутри каждой ячейки. **Сетевым углом** любой текстильной ткани представляет собой угол, между нитями основы и утка.

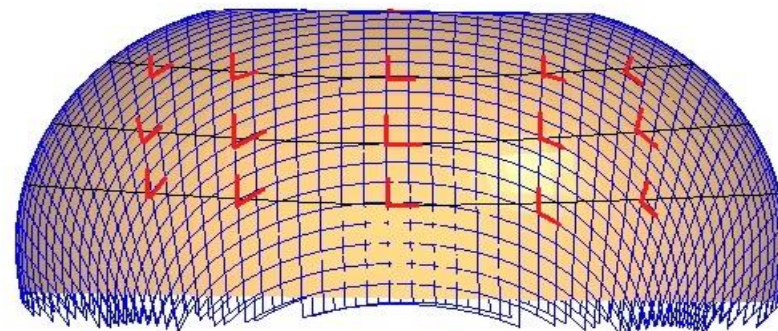


Схема изменения сетевого угла при выкладке ткани на поверхность двойной кривизны

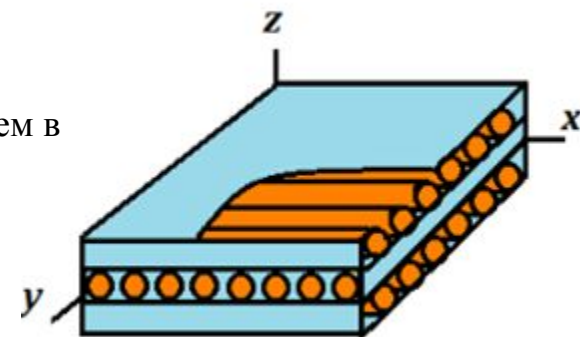
Свойства ПКМ на основе волокнистых наполнителей

Изотропия – одинаковость свойств материала во всех направлениях (например, дисперсно наполненный литевой пластик)

Анизотропия – неодинаковость количественных характеристик свойств материала по различным направлениям (например, фанера). Например, модуль упругости однонаправленного углепластика вдоль волокон в 10-15 раз выше, чем в поперечном.

Степень анизотропии варьируется при помощи разных способов укладки (или углов намотки).

Ориентация наполнителя влияет на степень **анизотропии** (в том числе и на упругие свойства в разных направлениях различны).



Для компенсации анизотропии увеличивают коэффициент запаса прочности. Таким примером может служить опыт применения КМ при изготовлении вертикального оперения истребителя МиГ-29. Из-за анизотропии применявшегося КМ вертикальное оперение было спроектировано с коэффициентом запаса прочности кратно превосходящим стандартный в авиации коэффициент 1,5, что в итоге привело к тому, что композитное вертикальное оперение МиГ-29 оказалось равным по весу конструкции классического вертикального оперения, сделанного из дюралюминия.

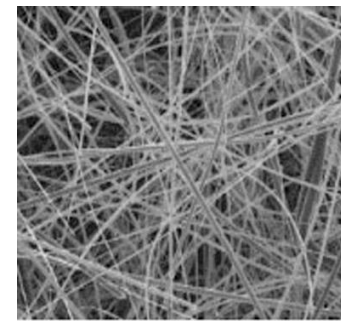
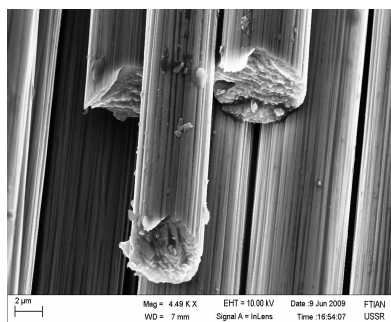
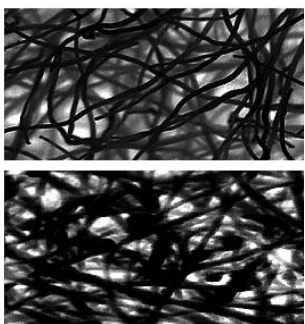
Тем не менее, во многих случаях анизотропия свойств оказывается **ПОЛЕЗНОЙ**. Например трубы, работающие при внутреннем давлении испытывают в два раза большие разрывающие напряжения в окружном направлении по сравнению с осевым. Следовательно, труба не должна быть равнопрочной во всех направлениях. В случае композитов это условие легко обеспечить, увеличив вдвое армирование в окружном направлении по сравнению с осевым.

Сравнительные характеристики наполненных ПМ

| Характеристики | Полимерные композиционные материалы | |
|---------------------------------|---|--|
| | Дисперсно-упрочненные | Армированные волокнами |
| Роль матрицы | Несет основную нагрузку. | Передает нагрузку на волокно. Обеспечивает жесткость. Перераспределяет напряжения. |
| Роль наполнителя | Упрочняет матрицу. Степень упрочнения зависит от формы частиц наполнителя, их количества и распределения. | Волокно несет основную нагрузку при растяжении. |
| Степень наполнения, масс.ч. | 1 – 200 | 50 – 75 |
| Оптимальное наполнения, масс.ч. | 2 – 4 | 65 – 75 |
| Коэффициент упрочнения * | 1,1 – 15 | 2 – 50 |
| Прочность ПМ | Зависит от прочности полимерной матрицы и мало зависит от количества наполнителя. | Зависит от прочности волокон, схемы армирования и изменяется пропорционально содержанию волокон. |
| Свойства ПМ | Изотропные | Анизотропные |

Волокнистые наполнители

| Вид волокна | Прочность при растяжении, ГПа | Модуль упругости при растяжении, ГПа |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Полиэтиленовые (ПЭНД) | 0,45-0,80 | 3,0-8,5 |
| 2. Полипропиленовые | 0,30-0,70 | 3,3-10,0 |
| 3. Полиамидные | 0,50-0,95 | 2,0-4,5 |
| 4. Кевлар 149 | 3,80-4,20 | 150,0-180,0 |
| 5. Углеродные | 2,00-4,50 | 200,0-500,0 |
| 6. Стеклянные | 2,00-4,90 | 50,0-95,0 |
| 7. Базальтовые | 1,80-2,80 | 95,0-100,0 |



Свойства определяются:

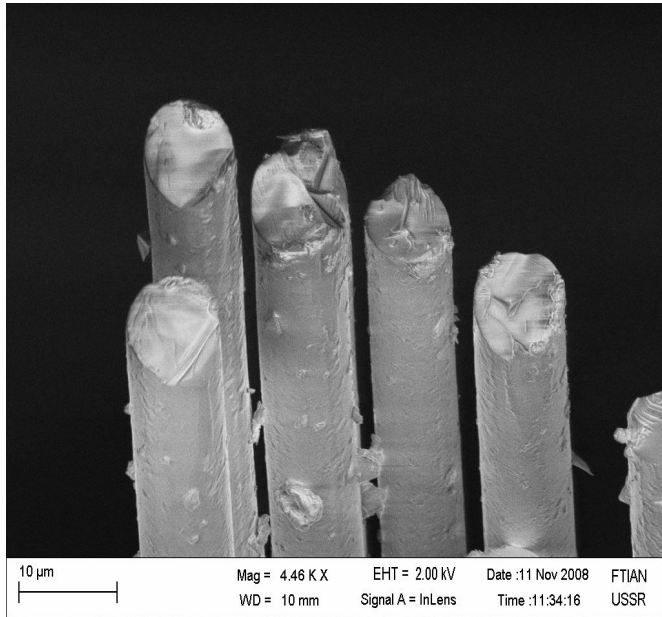
- у органических волокон степенью ориентации макромолекул;
- у углеродных волокон степенью кристалличности и ориентацией кристаллов графита вдоль оси волокна.

Сравнение свойств волокон и материалов в блоке

| Материал | Модуль упругости, ГПа | Прочность при растяжении, МПа |
|------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Углерод: | | |
| - волокно | 380 | 4000 |
| - в блоке | 10 | 20 |
| Стекло: | | |
| - волокно | 80 | 3500 |
| - в блоке | 75 | 100 |
| Полиэтилен: | | |
| - волокно | 170 | 3000 |
| - в блоке | 0,5 | 25 |
| Окись алюминия: | | |
| - волокно | 300 | 2000 |
| - в блоке | 380 | 380 |
| Карбид кремния: | | |
| - волокно | 400 | 4000 |
| - в блоке | 410 | 500 |

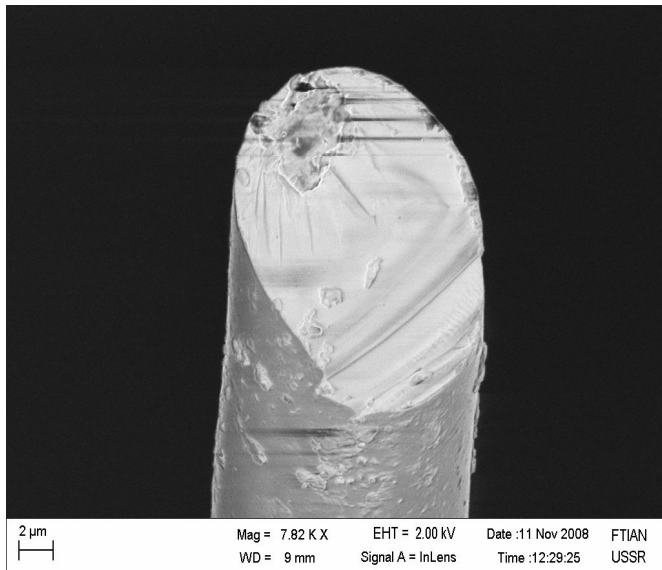
Стекланные волокна

Стекланные волокна получают высокоскоростной вытяжкой из однородной стекловидной массы, представляющей собой сплав различных оксидов: SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO и др.



Преимущества:

- низкая стоимость;
- химическая инертность;
- высокая водостойкость;
- низкая теплопроводность;
- высокий предел прочности при растяжении;
- низкий коэффициент теплового расширения.



Недостатки:

- малое удлинение и, следовательно, хрупкость;
- нестойкость к истиранию;
- большая плотность (2500 кг/м^3).

Классификация стеклянных волокон

Все стеклянные волокна условно можно разделить на два больших класса:

1. Относительно **дешевые волокна** общего применения (стекловолокно марки **E**);

2. **Дорогостоящие волокна** специального применения:

S – высокой прочности;

C – высокой химической стойкости;

M – с высоким модулем упругости;

AR – щелочестойкие;

ECR – устойчивые в агрессивных средах



Стеклянные волокна марки E (это самая распространенная марка)

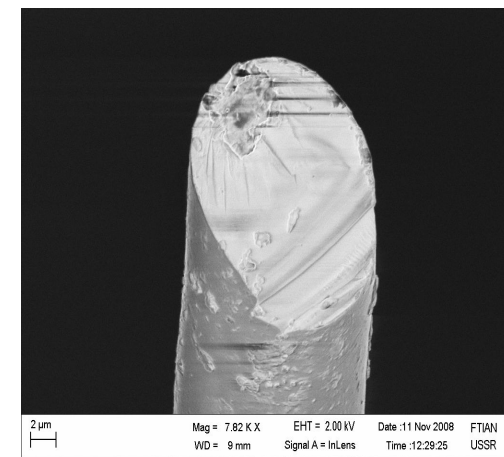
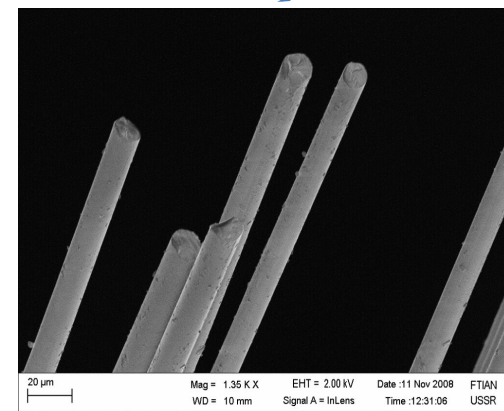
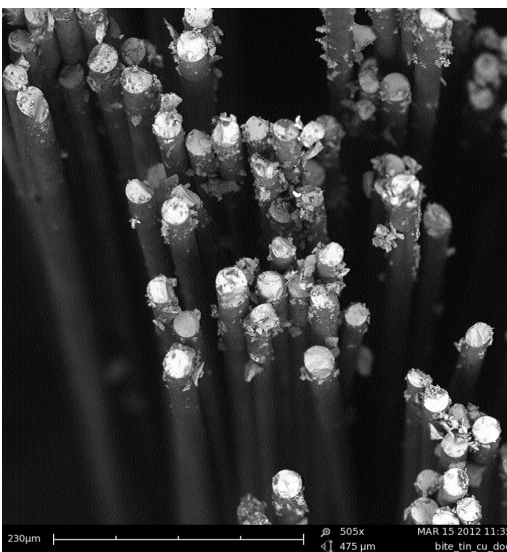
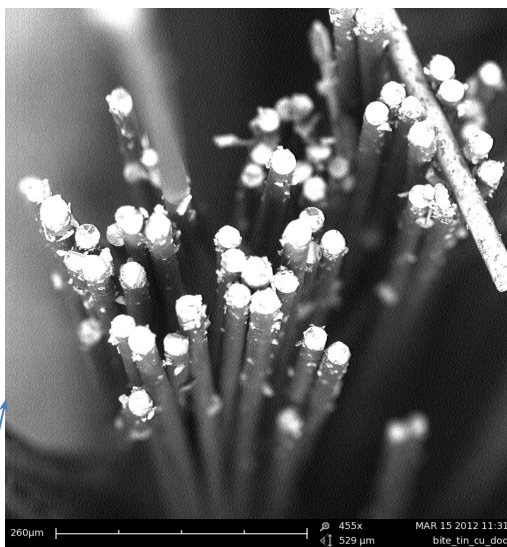
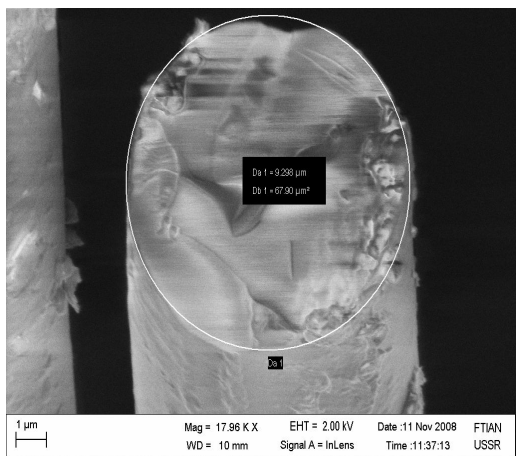
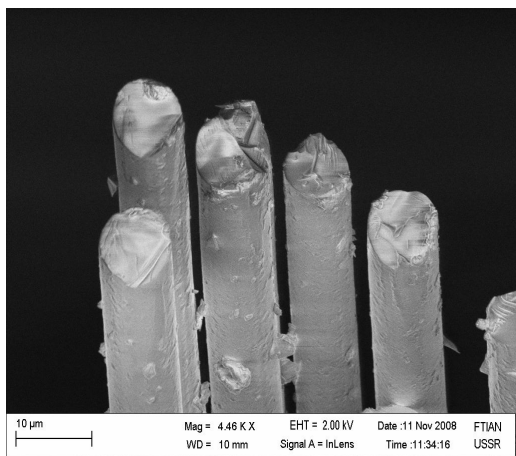
разделяются на:

1. Без оксида бора;

2. С оксидом бора.

Механические свойства обоих видов волокон на основе E-стекла почти одинаковы. Прочность на разрыв составляет от 3100 до 3500 МПа. Однако модуль упругости у волокон без оксида бора несколько выше (80-81 ГПа), чем у обычных волокон (76-78 ГПа). Основным отличием стекловолокна марки E (без бора) является более чем в 7 раз большая кислотостойкость.

Структура стеклянных волокон марки Е без и с оксидом бора



Рубленое стекловолокно

[Бородулин А.С. Свойства и особенности структур стеклянных волокон, используемых для изготовления стеклопластиков // Материаловедение. 2012. № 7. С.34-37.]

Свойства стеклянных волокон разных марок

Стекловолокно марки **S** обладает рекордными значениями прочности и модуля упругости для данного класса материалов. Лучшая продукция из **S-стекла** близка по своему качеству к углеродному волокну. Прочность волокон марки S при комнатной температуре составляет 4380-4590 МПа, модуль упругости 88-91 ГПа, а прочность наилучших образцов волокна марки S доходит до 7000 МПа.

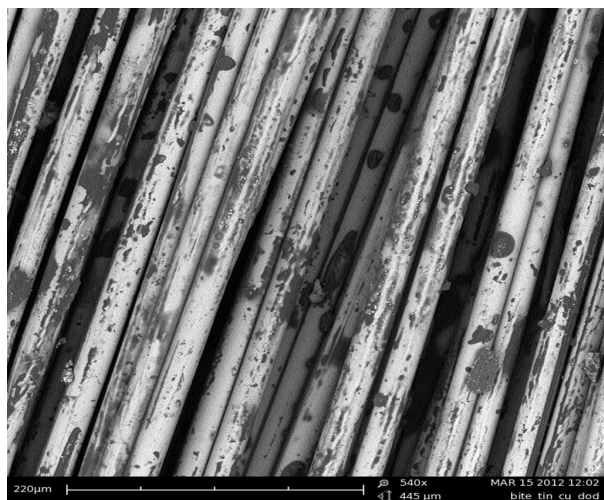
Прочность на разрыв волокон на основе **AR-стекла** довольно низка и составляет около 1500-1700 МПа, модуль упругости 72-74 ГПа. Такие волокна самые тяжелые среди всех видов стекловолокна, их плотность составляет около 2,7 г/см³. Основной характеристикой таких волокон является их устойчивость в щелочной среде.

Стекловолокно ECR было разработано специально для использования в агрессивных средах, например его устойчивость в кислых средах в 4-5 раз выше, чем у других марок стекловолокна. При этом прочность этих волокон остается на уровне стекловолокна марки E и составляет порядка 2800-3000 МПа, модуль упругости около 80-83 ГПа. Несмотря на то, что плавление и выработку волокна из ECR проводят при более низких температурах, его стоимость превышает стоимость стекловолокна E из-за наличия дорогих компонентов.

Свойства стеклянных волокон

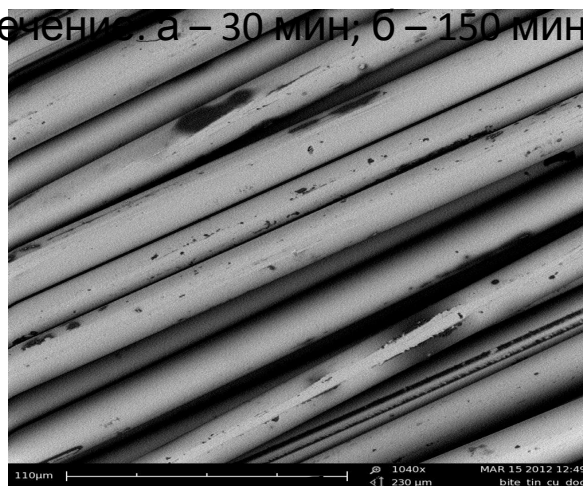
| Свойства | Тип волокна | | | | | |
|----------------------------------|----------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Е (с бором) | Е (без бора) | S | AR | ECR | Базальт |
| Плотность, кг/см ³ | 2540-2550 | 2620 | 2480-2490 | 2600-2700 | 2660-2680 | 2670 |
| Прочность, МПа | 3100-3500 | 3100-3500 | 4380-4590 | 3100-3500 | 2800-3000 | 2700-3500 |
| Модуль упругости, ГПа | 76-78 | 80-81 | 88-91 | 72-74 | 80-83 | 70-90 |
| Удлинение до разрыва, % | 4,5-4,9 | 4,6 | 4,5-4,9 | 2,0-2,4 | 4,5-4,9 | 3 |

Стеклянные волокна после отжига при температуре 200°C



а)

в течение: а – 30 мин, б – 150 мин.



б)

[Бородулин А.С. Свойства и особенности структур стеклянных волокон, используемых для изготовления стеклопластиков // Материаловедение. 2012. № 7. С.34-37.]

Свойства стеклотканей

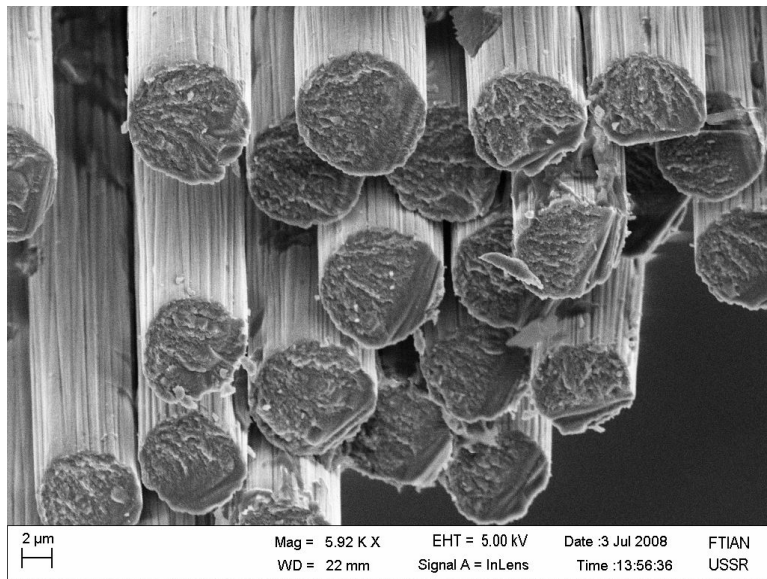
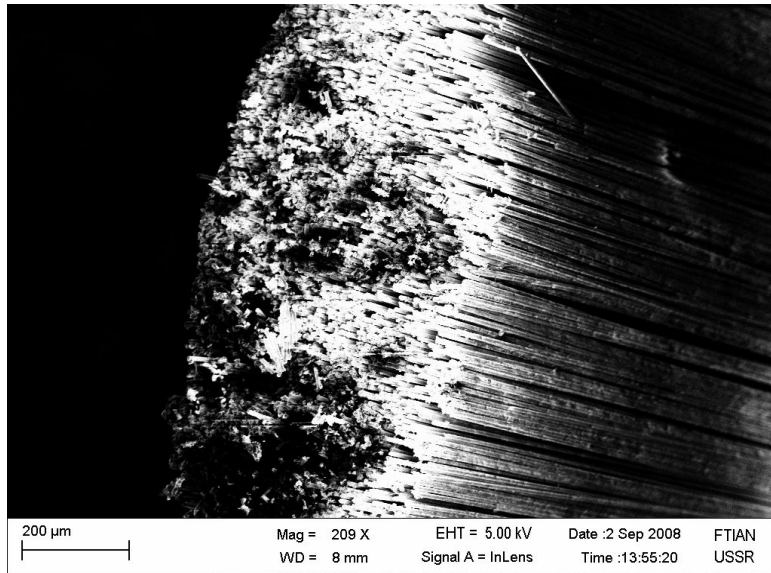
| Марка ткани | Номинальная масса единицы площади, г/м ² | Номинальная толщина ткани, мм | Разрывная нагрузка Н, не менее | Разрывная нагрузка Н, не менее |
|-------------|---|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | Основа | Уток |
| T-10 | 290 | 0,23 | 2450 - 2940 | 1323 - 1568 |
| T-10 (ВМП) | 310 | 0,25 | 3136 | 1764 |
| T-25 (ВМП) | 365 | 0,25-0,30 | 3920 - 4410 | 294 - 343 |
| T-50 | 360± 30 | 0,31± 0,03 | 4704 | 686 |
| T-60 | 235± 15 | 0,22 | 2546 | - |
| T-15 | 160± 16 | 0,19± 0,03 | 785 | 687 |
| T-45 | 216± 16 | 0,26± 0,03 | 1176 | 784 |

Любой тканый наполнитель состоит из двух типов нитей, которые расположены по отношению друг к другу, как правило, под углом 90 градусов. Нити, расположенные вдоль ткани называют – основа, а нити, расположенные поперек – уток. При испытании тканей на растяжение, нагрузка как правило, прикладывается вдоль нитей основы.

[Бородулин А.С. Свойства и особенности структур стеклянных волокон, используемых для изготовления стеклопластиков // Материаловедение. 2012. № 7. С.34-37.]

Углеродные волокна (УВ)

УВ – органический материал, содержащий 92-99,99% углерода. УВ получают путем термообработки различных химических волокон (в основном на основе полиакрилонитрила ПАН) при температурах до 3200°C.



Преимущества:

- высокий модуль упругости (у графитизированных УВ);
- высокая прочность (у карбонизированных УВ);
- высокая теплостойкость;
- малая плотность;
- высокая электропроводность;
- низкий коэффициент трения;
- очень низкий коэффициент линейного термического расширения (КЛТР);
- высокая химстойкость.

Недостатки:

- высокая стоимость;
- большой разброс свойств.

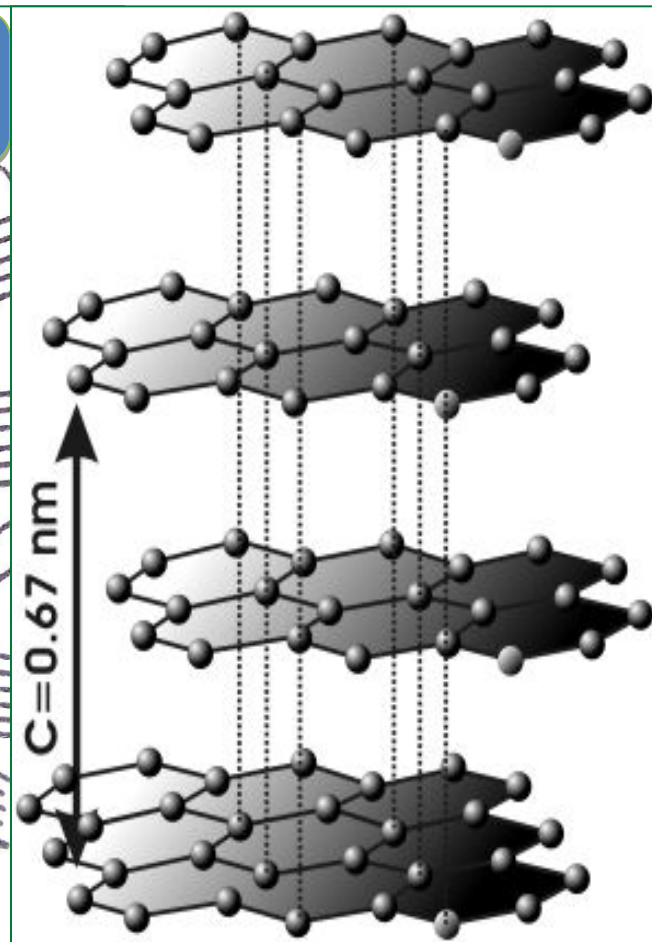
Схема строения углеродного вещества



Диаграмма состояния углерода

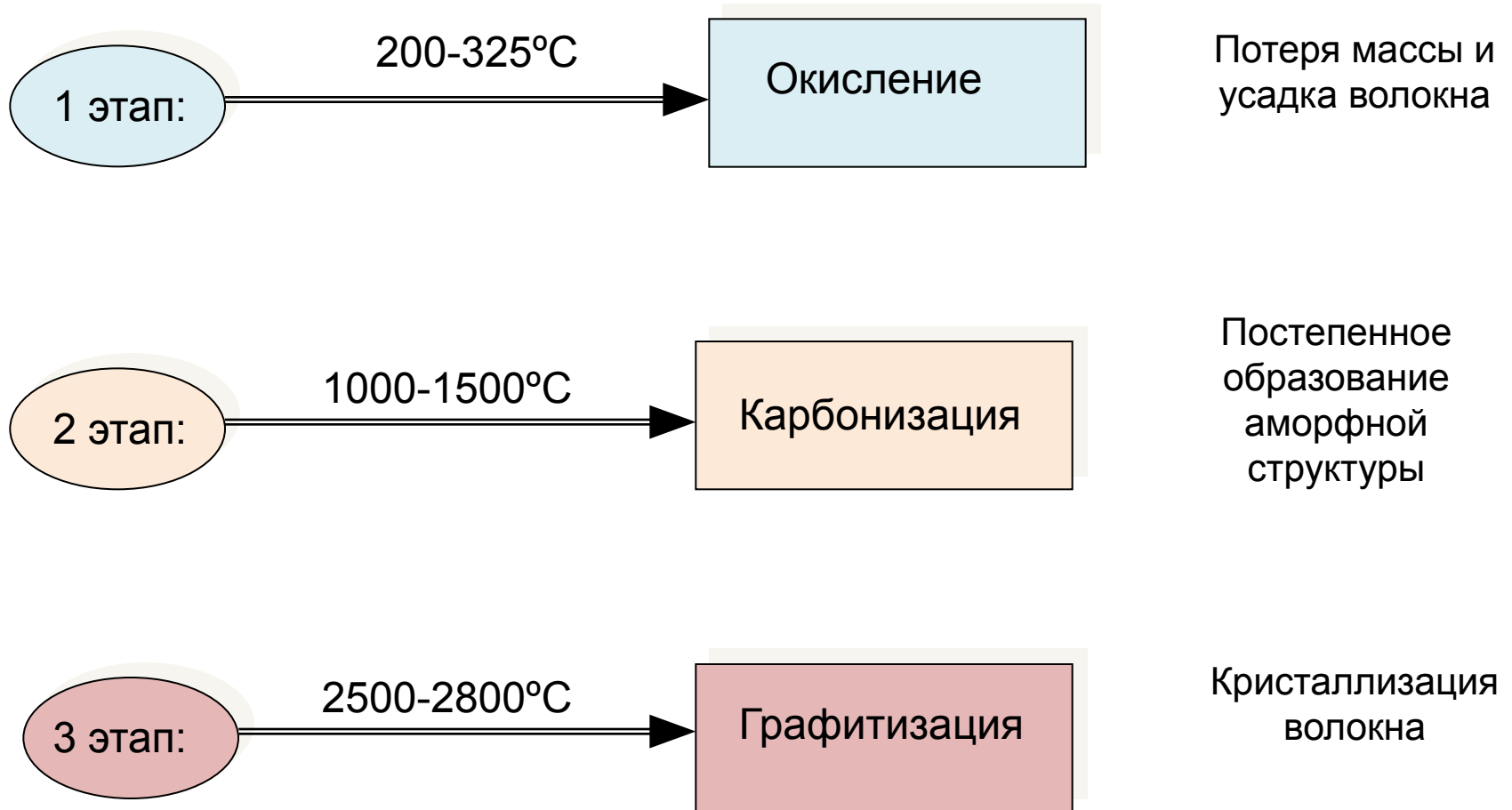


Прослойки аморфного углерода



Структура графита

Технологические процессы получения углеродных волокон



Получение волокнистой формы

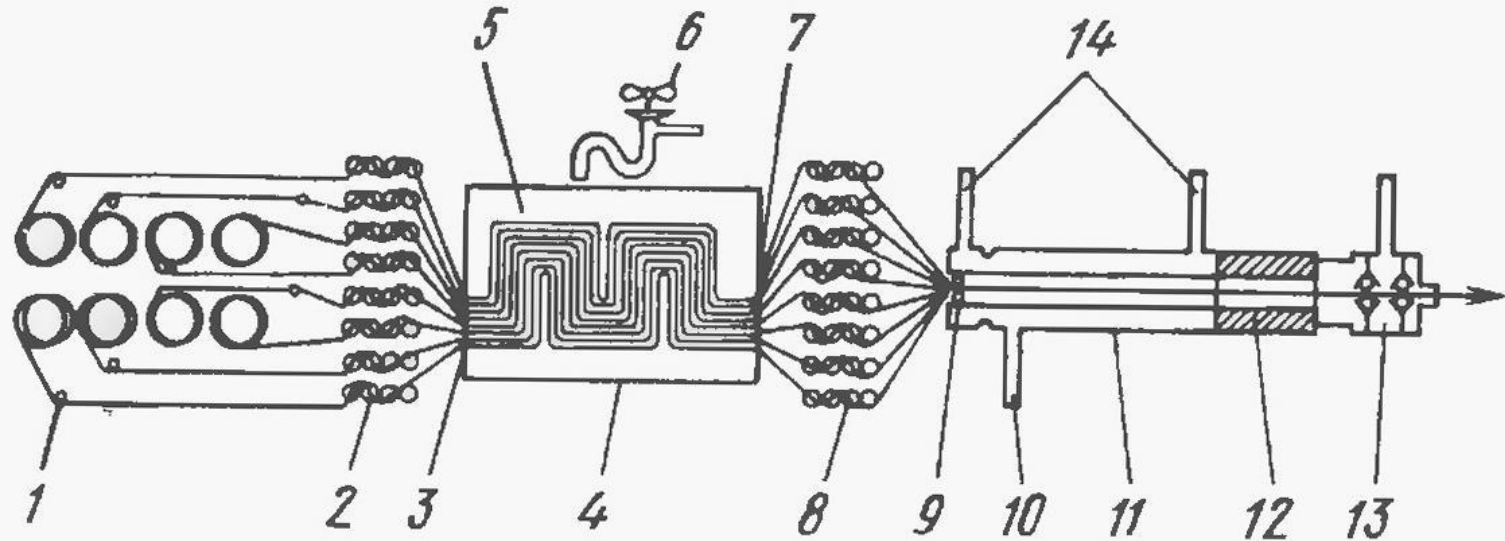


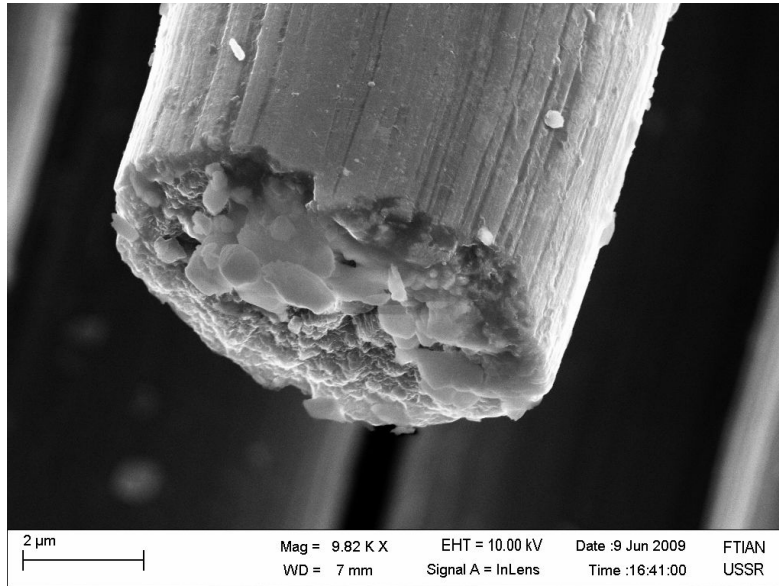
Схема совмещенного окисления и карбонизации ПАН-волокна:
1 — шпулярник; 2 — система питающих роликов; 3 — впускное устройство; 4 — печь окисления; 5 — комплект роликов; 6 — вентилятор; 7 — выпускное устройство; 8 — система тянущих роликов; 9 — приемные вальцы; 10 — штуцер для подачи инертного газа; 11 — печь карбонизации; 12 — высокотемпературная зона печи карбонизации; 13 — вакуумная камера; 14 — штуцера для отвода отходящих газов

Свойства углеродных волокон на основе ПАН-волокна

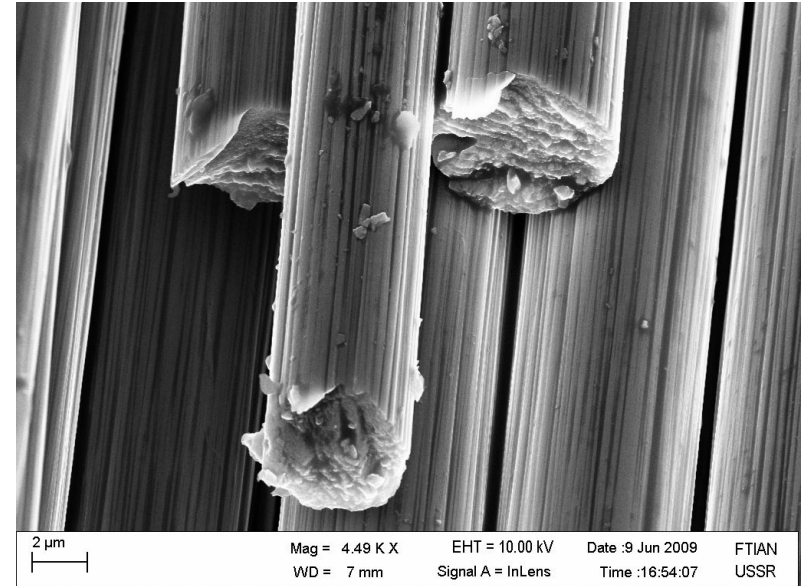
| Показатели | Карбонизированные волокна | Графитизированные волокна |
|---|--|--|
| Плотность, кг/м ³ | 1760 | 1940 |
| Разрушающее напряжение при растяжении, ГПа | 2,45 – 3,16 | 1,76 – 2, 28 |
| Модуль упругости при растяжении, ГПа | 250 – 295 | 350 – 420 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 0,8 – 1,3 | 0,15 – 0,4 |
| Коэффициент линейного термического расширения α , К ⁻¹ при температуре °С: 30 150 | - $10,3 \cdot 10^{-7}$ - $9,78 \cdot 10^{-7}$ | - $8,5 \cdot 10^{-7}$ - $6,4 \cdot 10^{-7}$ |
| Удельное электрическое сопротивление. Ом · см | (50 – 150) · 10 ⁻⁷ | |



Структура углеродного волокна марки УТ900, полученного при различных температурах отжига



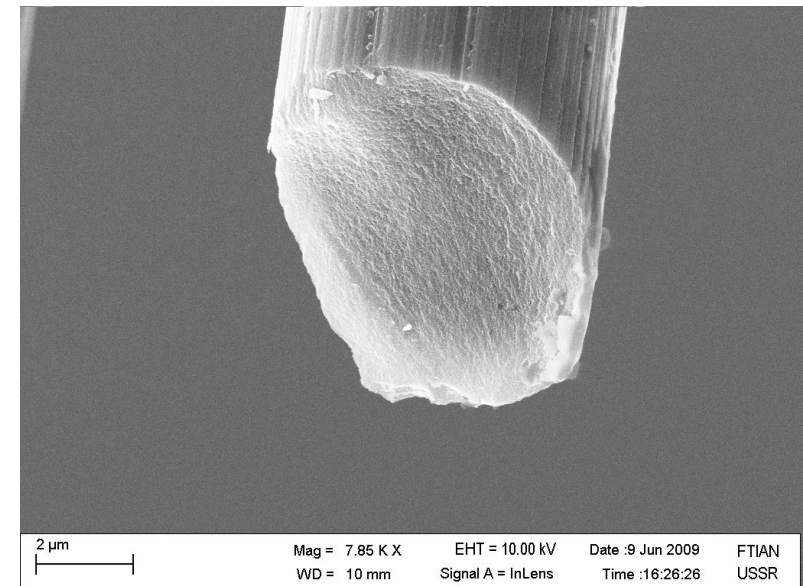
Неотожженное



Отожженное при 450°C

Свойства углеродных волокон сильно зависят от условий карбонизации и графитизации, поскольку именно они определяют степень дефектности кристаллов

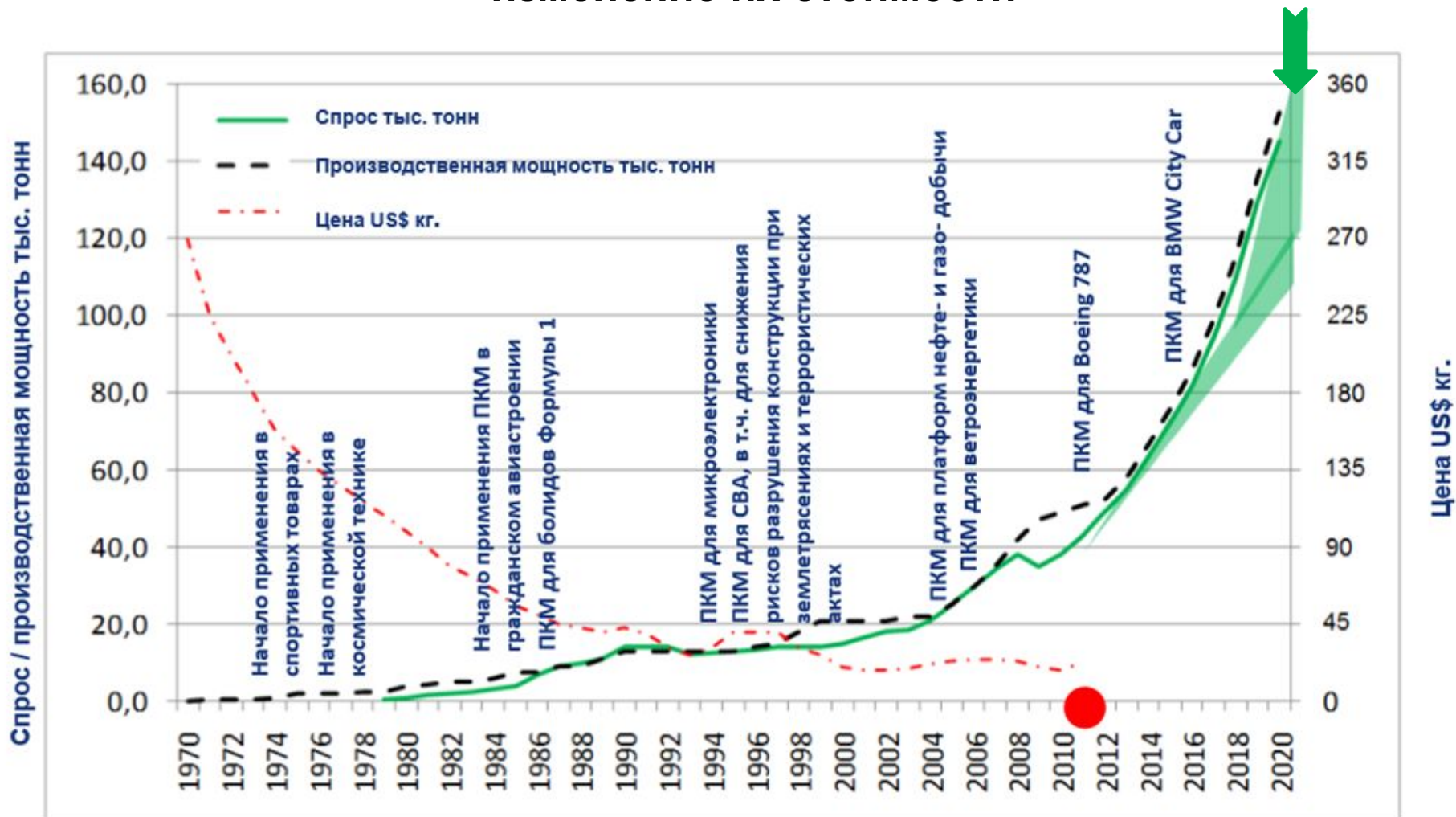
Отожженное при 1800°C



Свойства различных марок углеродных волокон

| Волокно | Фирма | Содержание углерода, % | Прочность при растяжении, МПа | Модуль упругости, ГПа | Нитей в жгуте | Свойства ПКМ | | |
|---------|--------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------|------------------|-----------------------------|-------------|
| | | | | | | σ_B , МПа | $\sigma_{B\text{сж}}$, МПа | E_B , ГПа |
| IM-4 | Hexcel | ~94 | 4769 | 276 | 12К | 2484 | н/д | 179 |
| IM-7 | Hexcel | ~94 | 5175 (6К) - 5760 (12К) | 276 (6К) - 290 (12К) | 6К 12К | 3036 | н/д | 176 |
| IM-9 | Hexcel | ~94 | 6072 (6К) - 6141 (12К) | 290 (6К) - 290 (12К) | 6К 12К | 3222 | н/д | 176 |
| T700S | Toray | ~93 | 4900 | 230 | 6К – 24К | 2550 | 1470 | 135 |
| T800S | Toray | | 5880 | 294 | 24К | 2950 | н/д | 154 |
| T800H | Toray | ~96 | 5490 | 294 | 6К – 12К | 2650 | 1570 | 170 |
| T1000G | Toray | ~95 | 6370 | 294 | 12К | 3040 | 1570 | 165 |
| M40J | Toray | >99 | 4410 | 377 | 3К – 12К | 2450 | 1270 | 230 |
| M55J | Toray | >99 | 4020 | 540 | 6К | 2010 | 880 | 340 |
| M60J | Toray | >99 | 3920 | 588 | 3К – 6К | 2010 | 785 | 365 |
| M70J | Toray | | 3810 | 690 | 3К – 6К | н/д | н/д | н/д |

Рост спроса на УВ в течение 50 лет (1970-2020) и изменение их стоимости



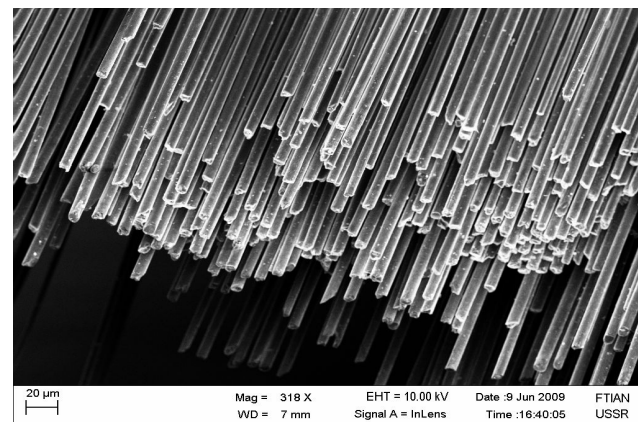
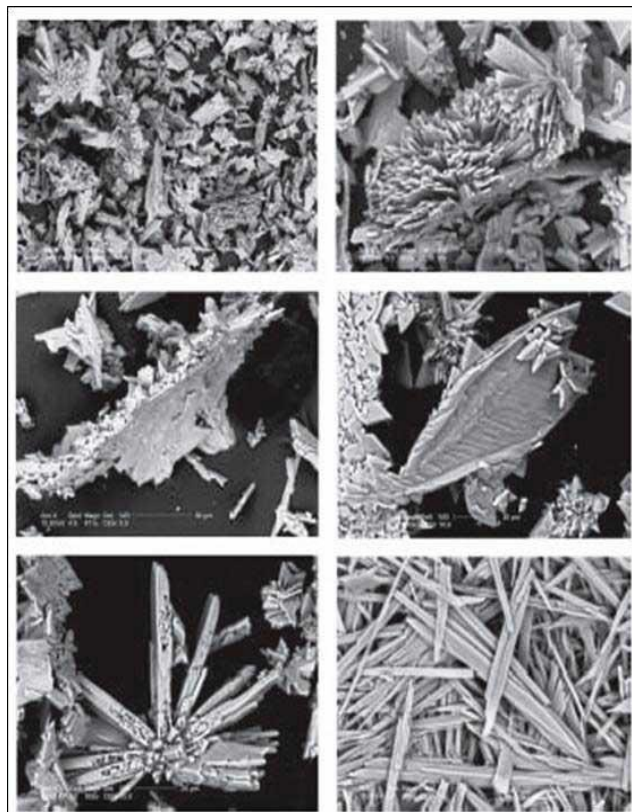
| | 1975-2004 | 2005-2020 |
|-----------------------|-----------|-----------|
| Ежегодный рост спроса | 5-8% | 10-15% |

Крупнейшие производители углеродных волокон

| Тип УВ | Фирма | Марка продукции | σ , ГПа | E, ГПа | ε , % |
|---|------------------|-----------------|----------------|--------|-------------------|
| Сверхвысокопрочные | «Торей» | T1000 | 7,20 | 300 | 2,4 |
| | | T800 | 5,70 | 300 | 1,9 |
| Высокомодульные и ультравысокомодульные | «Тохо Рейон» | JM-600X | 5,70 | 300 | 1,9 |
| | «Торей» | M40 | 2,80 | 400 | 0,6 |
| | | M50 | 2,50 | 500 | 0,5 |
| | | M55J | 3,70 | 550 | 0,7 |
| | «Тохо Рейон» | HM-45 | 2,20 | 450 | 0,5 |
| | | HM-40 | 3,00 | 400 | 0,8 |
| | «Когосима Сэкию» | HM-50 | 2,80 | 500 | 0,6 |
| | | HM-55 | 2,90 | 550 | 0,5 |
| | | HM-60 | 3,00 | 600 | 0,5 |
| | | HM-80 | 3,24 | 785 | 0,4 |

Классификация дисперсных наполнителей по форме частиц

| Класс частиц | Идеализированная форма частиц | Пример наполнителя |
|---------------------------------|---|---|
| Сфера или близкая к сферической |  | искусственные стеклянные шарики |
| Кубическая, призматическая |  | кальцит, полевой шпат |
| Нерегулярная |  | оксид кремния, оксид бария, технический углерод |
| Чешуйка, пластинчатая |  | слюда, тальк, каолин, графит |
| Игольчатая, волокнистая |  | волластонит, древесная мука |



Технический углерод (сажа)

Преимущества:

- низкая стоимость;
- очень высокая стойкость к действию ультрафиолетового излучения;
- хорошая электропроводность.

Недостатки:

- производство сажи относится к экологически опасным производствам.

Области применения:

- для защиты полимеров от действия солнечного света (например, введение в полиэтилен 2% сажи с размерами частиц 15-20 нм позволяет увеличить срок его службы до 20 лет, тогда как не наполненный полиэтилен со временем обесцвечивается и теряет электрическую устойчивость уже через 6 месяцев);
- в качестве черного красителя;
- для улучшения перерабатываемости термопластичных полимеров;
- для регулирования электропроводности;
- около 90% всей выпускаемой сажи применяется при производстве шин и резиновых изделий.

Карбонат кальция CaCO_3

Преимущества:

- низкая стоимость;
- не токсичен;
- широкий интервал размеров частиц;
- стабильность свойств в широком интервале температур.

Недостатки:

- слабый эффект увеличения прочности;
- низкая влагостойкость и необходимость дополнительной термообработки;
- может иметь место охрупчивание.

Области применения:

- в составе полиэфирных связующих в количествах 20-100 мас.ч. на 100 мас. ч. смолы;
- в качестве наполнителя в большинстве составов на основе пластифицированного поливинилхлорида, полиэтилена, полипропилена.

Диоксид кремния Si(OH)_3

Преимущества:

- обеспечивает придания связующим тиксотропных свойств, даже при низком содержании (до 0,1 мас.ч.);
- модификация поверхности диоксида кремния позволяет регулировать его взаимодействие со связующим;
- не токсичен;
- химически активен.

Недостатки:

- не позволяет увеличить прочность полимеров;
- высокая стоимость.

Области применения:

- для регулирования реологических свойств большинства терморезактивных связующих (в первую очередь, кремнийорганических).

Гидрооксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$

Преимущества:

- низкая стоимость;
- не токсичен.

Недостатки:

- понижает прочностные характеристики;
- ограниченная теплостойкость (разлагается при температуре + 205°C и поэтому его нельзя использовать, если формование ПКМ производится при этой или более высокой температуре).

Области применения:

- в качестве антипирена, для придания полимерам огнестойкости и для уменьшения выделения дыма при их горении. Входит в состав всех связующих, используемых в авиастроении и строительстве (при отделке интерьеров). Используется в составах термопластиков и реактопластиков;
- позволяет повысить стойкость к воздействию электрических разрядов.

Микросферы

Микросферы подразделяются на сплошные и полые. Полые микросферы используются для снижения массы деталей.

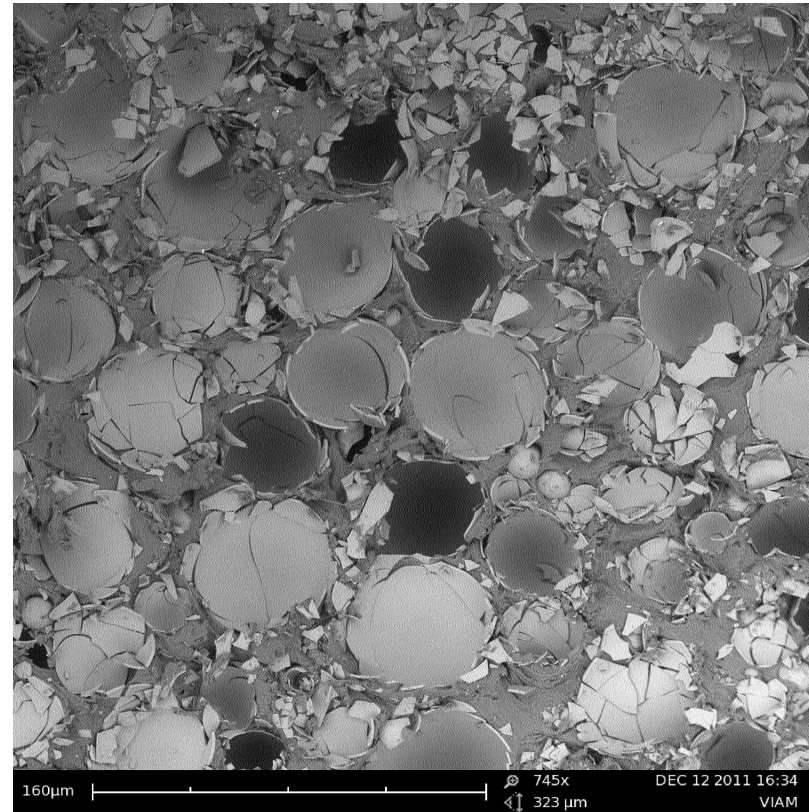
Наибольшее применение нашли стеклянные микросферы, но в настоящее время также используют и полимерные микросферы (например, из фенопластов).

Преимущества:

- хорошее смачивание, которое обеспечивается за счет сферической формы;
- на поверхность микросфер можно наносить модификаторы (например, аппреты), увеличивающие адгезионную прочность;
- при использовании микросфер возможен точный контроль дисперсности.

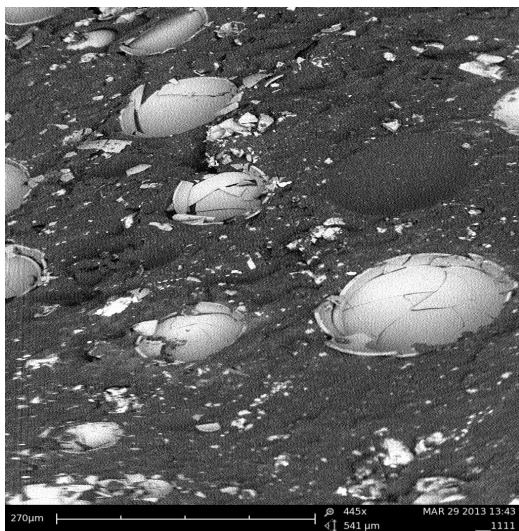
Недостатки:

- очень высокая стоимость.

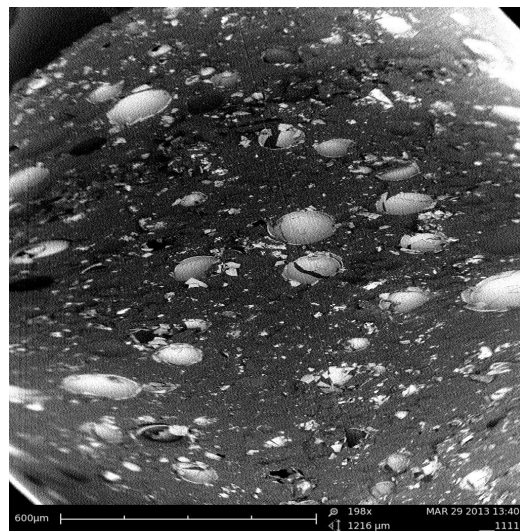


Структура кремнийорганического полимера со стеклянными микросферами после его разрушения

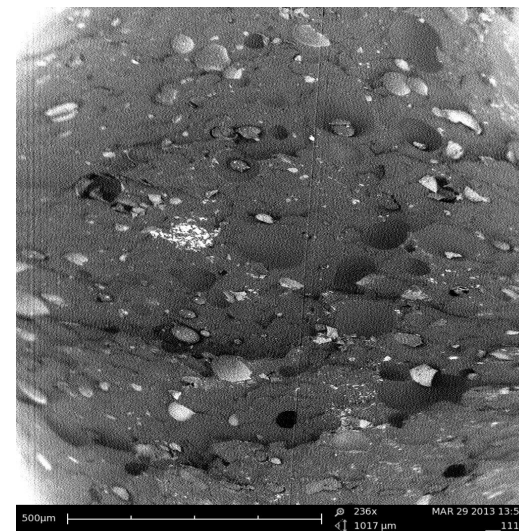
Капсулированные наполнители, придающие ПКМ эффект самовосстановления



50% от разрушающей нагрузки



70% от разрушающей нагрузки



80% от разрушающей нагрузки

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!