

**Міністерство освіти та науки України**



# **КОМПОЗИТНІ ТА ДИСПЕРСНІ МАТЕРІАЛИ**

Конспект лекцій

для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти  
освітніх програм «Матеріалознавство»,  
«Індустріальний інжиніринг»  
спеціальності G8 Матеріалознавство,  
галузі знань G «Інженерія, виробництво та будівництво»  
денної та заочної форм навчання

Луцьк 2026

УДК 621.762(07)

Д 90

Електронна копія друкованого видання передана для внесення в репозитарій ЛНТУ

Директор бібліотеки \_\_\_\_\_ Н.П. Поліщук

Рекомендовано до видання вченою радою факультету митної справи, матеріалів, технологій та гостинності ЛНТУ,

протокол №\_\_\_ від «\_\_\_» \_\_\_\_\_2026 року.

Голова вченої ради факультету ММТГ \_\_\_\_\_ В.В. Ткачук

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри матеріалознавства ЛНТУ,

протокол №\_\_\_ від «\_\_\_» \_\_\_\_\_2026 року.

Завідувачка кафедри матеріалознавства \_\_\_\_\_ Н.Ю. Імбірович

Укладач: \_\_\_\_\_ О.Л. Садова, кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства ЛНТУ.

Рецензент: \_\_\_\_\_ В.П. Кашицький, кандидат технічних наук, професор кафедри матеріалознавства ЛНТУ.

Відповідальний

за випуск: \_\_\_\_\_ Н.Ю. Імбірович, доктор технічних наук, професор, завідувачка кафедри матеріалознавства ЛНТУ.

**К63 Композитні та дисперсні матеріали [текст]:** конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійних програм «Матеріалознавство», «Індустріальний інжиніринг» спеціальності G8 Матеріалознавство, галузі знань G «Інженерія, виробництво та будівництво» денної та заочної форм навчання / уклад. О.Л. Садова – Луцьк : ЛНТУ, 2026. – 114 с.

Видання містить конспект лекцій з дисципліни «Композитні та дисперсні матеріали». Призначене для студентів спеціальності G8 Матеріалознавство, галузі знань G «Інженерія, виробництво та будівництво» денної та заочної форм навчання.

© Садова О.Л., 2026

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Тема 1. ПОНЯТТЯ ПРО КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ .....	5
1.1. Історичний розвиток композитних матеріалів та приклади застосувань....	5
1.2. Загальні відомості про композитні матеріали .....	7
1.3. Класифікація композитних матеріалів .....	10
1.4. Критерії сумісності композитних матеріалів.....	12
1.5. Зв'язки, які утворюються в композитних матеріалах.....	14
ТЕМА 2. Полімеркомпозитні матеріали.....	16
2.1 Класифікація наповнювачів .....	16
2.2 В'язучі, їх властивості та класифікація .....	21
2.2.1 Термопластичні в'язучі (полімери) .....	22
2.2.2 Термореактивні в'язучі (олігомери).....	28
2.2.3 Біополімерні в'язучі.....	30
2.3 Властивості наповнювачів .....	34
2.3.1 Дисперсні наповнювачі.....	34
2.3.2 Волокнисті наповнювачі.....	40
2.3.3 Листові наповнювачі.....	45
2.4 Методи виготовлення полімеркомпозитних матеріалів .....	47
Тема 3. МЕТАЛЕВІ КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ.....	58
3.1. Поняття про металеві композитні матеріали .....	58
3.2. Методи виготовлення металевих композитних матеріалів .....	61
Тема 4. КЕРАМІЧНІ КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ .....	73
4.1. Поняття про керамічні композитні матеріали .....	73
4.2. Карбон-вуглецеві керамічні матеріали .....	75
4.3 Кермети.....	77
4.4 Геополімери .....	79
Тема 5. ПОРОШКОВА МЕТАЛУРГІЯ.....	81
5.1. Загальні відомості про одержання порошкових виробів.....	81
5.2. Методи отримання порошків.....	86
5.2.1 Механічні методи отримання порошків .....	86
5.2.2 Фізико-хімічні методи отримання порошків.....	91
5.3 Властивості металевих порошків.....	95
5.4 Технологія формування порошків .....	100
5.4.1 Процеси, що відбуваються при пресуванні .....	101
5.4.2 Спікання порошкових сумішей.....	103
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	112

## ВСТУП

Композитні та дисперсні матеріали сьогодні є ключовими для авіації, автомобілебудування, енергетики та медицини, адже вони поєднують легкість, міцність і довговічність. Їхня роль полягає у створенні конструкцій з наперед заданими властивостями, що неможливо досягти традиційними металами чи полімерними матеріалами.

Основна роль у сучасній техніці:

- 1) **Зменшення маси конструкцій:** композити значно легші за метали, що критично для авіації, космічної техніки та автомобілів.
- 2) **Підвищення міцності та жорсткості:** дисперсні та волокнисті армуючі фази дозволяють створювати матеріали з високою стійкістю до навантажень.
- 3) **Стійкість до корозії та хімічних впливів:** важливо для морської техніки, хімічного обладнання та медицини.
- 4) **Тепло- та електроізоляційні властивості:** застосування у будівництві, енергетиці та електроніці.
- 5) **Можливість конструювання згідно призначення:** змінюючи склад і структуру, отримують матеріали з наперед заданими характеристиками.

Галузі застосування:

- **Авіація та космос:** корпуси літаків, ракети, супутники (зменшення ваги для економії палива).
- **Автомобілебудування:** кузови, елементи підвіски, гальмівні диски.
- **Енергетика:** лопатки турбін, теплоізоляційні панелі.
- **Будівництво:** армовані бетони, фасадні панелі, легкі конструкції.
- **Медицина:** протези, імпланти, стоматологічні матеріали.
- **Спорт:** тенісні ракетки, велосипеди, лижі.

## Тема 1. ПОНЯТТЯ ПРО КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ

### 1.1. Історичний розвиток композитних матеріалів та приклади застосувань.

Людство здавна використовувало природні композити, не здогадуючись про витоки їх дивовижних властивостей. Класичним прикладом є саманна цегла (рис. 1.1), де поєднання глини і соломи утворює композит, який міцніший будь-якої глини або соломи самих по собі.

Рис. 1.1. Формування композитного будівельного матеріалу у формі цегли



Ще 1200 року нашої ери монголи створюють перший композитний лук (рис. 1.2) з деревини, кістки й тваринного клею. Ці луки були композитної конструкції, в якій комбінувалися сухожилля тварин, роги, бамбук, шовк, з'єднані природною сосною смолою. Сухожилля були розміщені в сторону розтягування лука; бамбук був використаний як серцевина, а пластинки з рогів сприймали стискання з боку носової частини. Вся конструкція була щільно загорнута шовковою ниткою з використанням каніфолі. Ці древні дизайнери зброї звичайно інтуїтивно розуміли принципи композитного проектування. Останнім часом деякі з цих 700-річних музейних експонатів були випробувані та показали міцність близькою до 80% від міцності сучасних композиційних луків.



Рис. 1.2. Композитний лук

Інтерес до композитів, пов'язаний, з одного боку - з обмеженістю сировинних ресурсів для високоякісних сплавів, з другого - з набором унікальних властивостей ПКМ, що дозволяє вирішити ряд технічних завдань, які недосяжні у металічному виконанні, підвищити службові характеристики машин і, з третього боку - з можливістю керувати властивостями матеріалу.

До 1947 року було повністю виготовлено та випробувано композитний кузов автомобіля. Цей автомобіль був досить успішним, що привело до розробки моделі Corvette 1953 р, який був виготовлений з використанням прес-форм зі скловолокна, що просочені смолою і формовані в металевих матрицях. Протягом цього періоду були розроблені кілька перших методів формування. Зрештою, в майбутньому, два з цих методи перетворилися на домінуючі в автомобільній та інших галузях промисловості.

У 1961 році було вперше запатентовано вуглецеве волокно, але знадобилось кілька років, перш ніж композити з цього волокна з'явилися в продажу. Вуглецеві волокна надавали конструкціям вражаючу жорсткість за малої ваги, що відкрило ще більше можливостей застосування в аерокосмічній та автомобільній галузі, для спортивних і споживчих товарів.

В 1960-х роках морський ринок став найбільшим споживачем композиційних матеріалів. І дотепер композити домінують в малотоннажному суднобудуванні.

В 1964 в американській компанії DuPont групою вчених під керівництвом Стефані Кволек було отримано Кевлар. Це торгова назва арамиду у вигляді синтетичного волокна, що має високу міцність (у п'ять разів міцнішу від сталі). Технологія виробництва розроблена в 1965 році, а з початку 1970-х років розпочато його комерційне застосування.

До середини 1990-х років в ряді галузей виробництва та у будівництві композити почали ефективно замінювати традиційні матеріали, такі як метал, бетон, дерево.

У середині 2000-х років, розробники Boeing 787 Dreamliner офіційно допустили застосування композитів для високонавантажених конструкцій літака. У наш час композити тільки починають свій шлях у нанотехнологіях. Вуглецева нанотрубка – це структура діаметром в одну мільйонну долю міліметра. Завдяки малому розміру, геометрії і хімічній чистоті, вуглецева нанотрубка на порядки міцніша ніж макроволокна та метали, що використовуються у промисловості.

Японські інженери вже створили прототип мобільного телефону, який після закінчення терміну вживання можна закопати у себе на подвір'ї. На цьому місці виросте соняшник, бо в телефон заздалегідь заховали зернятко. Сам телефон в ґрунті перетвориться на добриво. Це і є той принцип сучасної інженерії, до якого слід прагнути. Звалища мають зникнути, усі відходи і використані непотрібні предмети повинні перероблятися.

## **1.2. Загальні відомості про композитні матеріали**

**Композитними** називаються матеріали, що складаються з двох або більше фаз, що з'єднані між собою в'язучою речовиною, яка характеризується високою адгезійною міцністю. Зазвичай отримують поєднанням двох або більше компонентів, які нерозчинні або малорозчинні один в одному і мають властивості, що сильно відрізняються.

Компонент, неперервний у всьому об'ємі, називається **матрицею**, а неоднорідно розташовані тверді фази – **армуючими елементами** (означає введений у матрицю з метою зміни властивостей матеріалу). Матриця надає необхідну форму виробу, впливає на створення властивостей композиційного матеріалу, захищає наповнювач від механічних пошкоджень і інших дій середовища. Таким чином, у КМ кожний компонент грає свою специфічну роль: матриця забезпечує пластичність, армуючий елемент – міцність матеріалу. Особливий клас КМ – це природні КМ. В якості матриць в композиційних матеріалах можуть бути використані метали і їх сплави, полімери органічні і неорганічні, керамічні, вуглецеві і інші матеріали. Армуючі або зміцнюючі компоненти рівномірно розподілені в матриці. Вони, як правило, володіють високою міцністю, твердістю і модулем пружності і по цих показниках значно перевершують матрицю.

Характерними ознаками КМ є:

- 1) багатокомпонентність, оскільки до складу КМ обов'язково входять два чи більше різного роду матеріалів, в тому числі матриця (М) та армуючі елементи (АЕ);
- 2) відсутність хімічної взаємодії між компонентами, тобто між ними є тільки фізичні зв'язки (вандерваальсова взаємодія);
- 3) відсутня взаєморозчинність між компонентами у складі КМ, оскільки між ними завжди існує границя розділу фаз;
- 4) компоненти КМ підібрані таким чином, щоб було досягнуто явище синергізму, при якому якісні характеристики КМ перевершують характеристики кожного окремо взятого компонента;
- 5) матриця КМ утворює суцільне середовище, яке зв'язує всі інші компоненти КМ;
- 6) на стадії виготовлення виробів з КМ матриця часто буває у рідкому або пластичному стані, що дає можливість надавати виробам необхідної форми;

7) жорсткість матриці, як правило, нижча жорсткості АЕ, таким чином навантаження на вироби з КМ приходиться не на М, а на АЕ;

8) багатофункціональність КМ дозволяє повніше задовольняти функціональні потреби, визнані призначенням КМ.

Властивості композиційних матеріалів залежать не тільки від фізико-хімічних властивостей компонентів, але і від міцності зв'язку між ними. Максимальна міцність досягається, якщо між матрицею і арматурою відбувається утворення твердих розчинів або хімічних з'єднань.

Будь-який зразок класу композитних матеріалів представляє собою комбінацію в певних пропорціях основних (матриці, неорганічного наповнювача) і додаткових компонентів. Різні поєднання компонентів визначають фізичні, хімічні, біологічні та експлуатаційні властивості композитного матеріалу.

Неорганічний наповнювач – це частинки неорганічної речовини різного типу і розміру, рівномірно розподілені у матриці. Виділяють наступні типи наповнювача за розміром частинок:

- 1) макронаповнювач – 10-100 мкм;
- 2) мінінаповнювач – 1-10 мкм;
- 3) мікронаповнювач – 0,1-1 мкм;
- 4) нанонаповнювач – 0,01-0,1 мкм.

Більшість матеріалів містять в своєму складі різні наповнювачі, а в описі вказують середній розмір частинок, що дозволяє віднести матеріал до певного класу. Розмір частинок позначається на здатності до полірування і зносостійкості матеріалів: чим більше розмір частинок, тим гірше полірується поверхню матеріалу і менше його стійкість до зношування.

Композитні матеріали характеризуються наповненістю за вагою й обсягом. Більшість композитів містять від 50 до 80% наповнювача за вагою і від 35 до 70% за обсягом. Виділяють низько-, середньо- і високонаповнені матеріали. В таких матеріалах матриця сприймає все навантаження, а дисперсні частинки наповнювача перешкоджають розвитку пластичної

деформації. Ефективне зміцнення досягається при вмісті 5...10 % частинок наповнювача.

### **1.3. Класифікація композитних матеріалів**

Залежно від геометрії армуючих елементів та їх розташування композитні матеріали бувають ізотропні та анізотропні. Ізотропні – за природою однорідні і проявляють однакові властивості в усіх просторових напрямках.

Композитні матеріали переважно формуються на основі матриці та різнофункціональних наповнювачів, що дозволяє широко регулювати їх властивості. Властивості КМ найбільш суттєво залежать від природи вихідних компонентів, а також від характеру взаємодії між матрицею і наповнювачами.

КМ класифікують за наступними ознаками:

#### 1. За матеріалом матриці та армуючих елементів:

Загальна назва КМ зазвичай походить від матриці. Наприклад: полімерна матриця – полімеркомпозитний матеріал. КМ, що містять два або більше різних за складом і природою матричних компоненти називають поліматричними. Наприклад, поєднання епоксидних та фенолформальдегідних смол веде до утворення епоксифенольних КМ, що за структурою являють собою взаємопроникаючі полімерні сітки, які додатково армовані наповнювачами. Характеристика КМ за матеріалом матриці і армуючих елементів вказує на їх природу. Оскільки назва КМ складається з двох частин, то спочатку відображають присутність наповнювачів, а в другій частині – природу в'язучого. Наприклад: полімеркомпозити, що армовані сферичними волокнами є склопластиками (скловолокнистами), металевими волокнами – металопластиками, органічними – органопластиками, борними – боропластиками, вуглецевими –вуглепластиками тощо. Для неметалевих і металевих КМ чіткої номенклатури не існує. Найчастіше використовується подвійна назва: матеріал матриці, а потім матеріал волокна. Наприклад, Cu – W (мідна матриця та вольфрамові волокна).

КМ, що містять два або більше різних за складом або природою види армуючих елементи, називають поліармованими. Поліармовані КМ поділяють на прості (армовані елементи, що мають різну природу, але однакову геометрію – скловуглепластик), комбіновані (різна природа і геометрія, наприклад: КМ, що має алюмінієву матрицю, вольфрамові волокна та титанову фольгу).

#### 2. За геометрією армуючих елементів КМ поділяють на:

- порошкові (КМ типу псевдосплавів; композити, отримані із суміші різних порошків; дрібно- і нанодисперсні КМ);
- волокнисті (КМ армовані неперервними і дискретними волокнами);
- пластинчасті (КМ, армовані неперервними і дискретними пластинами). Наприклад: КМ, що являють собою почерговий набір пластинок із Al і Ti фольги. Максимальний розмір волокон і пластин співвідноситься з характерним розміром зразка КМ.

#### 3. За структурою і розташуванням компонентів КМ поділяють на групи:

- з каркасною структурою (псевдосплави, отримані шляхом просочування);
- матричною структурою (дрібнодисперсні КМ);
- пошаровою структурою (композиції отримані набором почергових листів матеріалів різної природи або складу, а також аналогічної фольги);
- комбінованою структурою (матеріали, що містять комбінації попередніх груп). Наприклад, псевдосплави, каркас яких зміцнений дисперсними включеннями.

#### 4. За методом отримання КМ класифікують:

- отримані рідкофазним методом (просочення арматури полімерами або розплавленим металом);
- твердофазним методом (екструзія, штампування, волочіння, дифузійне зварювання, зміцнення вибухом);
- методом осадження (напилення, наплавлення);
- комбінованими методами.

При отриманні КМ методом осадження (напиленням) матриця наноситься на волокна з розчинів солей, або інших сполук, з парогазової фази, плазми, тощо.

5. За призначенням:

- триботехнічні;
- декоративні;
- конструкційні;
- теплоізоляційні тощо.

**1.4. Критерії сумісності композитних матеріалів**

Для успішного встановлення оптимальної технології виготовлення та складу композиту з метою отримання матеріалу з найвищими функціональними показниками необхідно знати процеси, що відбуваються в матеріалі при його виготовленні, переробці в вироби і їх наступної експлуатації. В процесі формування КМ відбувається фізико-хімічна взаємодія компонентів, які знаходяться в різних агрегатних станах, що призводить до утворення фаз і границь розділу між складовими частинами. Зона розділу фаз визначає більшість властивостей, що характеризують КМ, як конструкційний матеріал: міцність, стійкість до механічного зношування та корозії, тепло-, електропровідність тощо. Міжфазна взаємодія компонентів в КМ залежить від їх термодинамічної, кінетичної та механічної сумісності.

Термодинамічна сумісність – властивість матриці і армуючих елементів знаходитись в стані термодинамічної рівноваги при різних значеннях температури, як при виробництві, так експлуатації. Такий стан може бути досягнутий, якщо компоненти здатні ефективно взаєморозчинятись.

Кінетична сумісність – це властивість компонентів знаходитись в стані метастабільної (відносно стійкої) рівноваги внаслідок адсорбції, дифузії та інших хімічних реакцій. Термодинамічно не сумісні компоненти при певних умовах (температура, тиск, тривалість впливу) можуть бути сумісними кінетично, що забезпечує досягнення відповідних властивостей.

Механічна сумісність досягається при відповідності в певних межах характеристик пружності, пластичності, коефіцієнта теплового розширення тощо компонентів КМ. В спрощеному уявленні прийнято, що в КМ між компонентами можуть існувати наступні типи адгезійних зв'язків, що суттєво впливають на міцність композиту вцілому:

- механічні;
- фізичні;
- хімічні;
- комплексні.

Механічні зв'язки виникають в КМ внаслідок механічного зачеплення компонентів за допомогою спеціально сформованих виступів, впадин, чи природних нерівностей на поверхні часток, а також існування сил тертя. Вони суттєво впливають на механічні властивості КМ з армуючими елементами у вигляді сіток, тканин, джгутів тощо.

Фізичні зв'язки є результатом міжмолекулярної взаємодії в поверхневих шарах компонентів. Найчастіше вони реалізуються при змочуванні. Наприклад, розчином матриці армуючих елементів. Мірою змочуваності є крайовий кут між змочуваною поверхнею і дотичною до поверхні рідини на межі змочування. Ефективність змочування характеризується питомою поверхневою енергією, що пропорційна добутку кількості зв'язків, які належать одиничній площі поверхні, роботі, яку необхідно здійснити для розриву окремих зв'язків.

На межі розділу матриця – наповнювач важливу роль відіграють поверхневі явища. Сили зчеплення рідини з твердим тілом характеризуються роботою адгезії  $W_a$ , що дорівнює роботі їх розділення. Адгезія – це результат поєднання двох різнорідних речовин, а когезія – це поєднання однорідних речовин, а точніше формування зв'язків у тій самій речовині.

Робота когезії, що характеризує сили зв'язку в середині фази, дорівнює роботі утворення нової поверхні при розриванні однорідної рідини, тобто:

$$W_k = 2\sigma S_p,$$

оскільки утворюються дві поверхні;  $\sigma S_p$  – поверхнева енергія;  $W_k$  – характеризує сили зв'язку в середині фази.

### 1.5. Зв'язки, які утворюються в композитних матеріалах

Отже, між матрицею і наповнювачем можуть бути такі типи зв'язків:

- механічний;
- зв'язок при змочуванні й розчиненні;
- реакційний;
- об'ємно-реакційний.

На рис. 1.3 схематично зображено типи зв'язків для матриці і волокна.

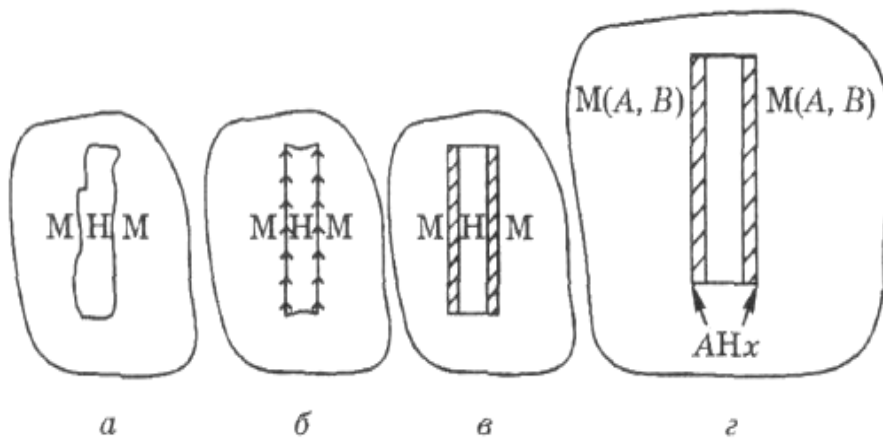


Рис. 1.3. Схеми зв'язків між наповнювачем Н (ниткою) та матрицею М: а – механічний; б – зв'язок при змочуванні та розчиненні; в – реакційний; г – об'ємно-реакційний

Механічний зв'язок здійснюється за рахунок сил Ван-дер-Ваальса (молекулярних сил). Композитні матеріали зазвичай мають низьку міцність при поперечному розтягу та повздовжньому стиску, якщо наповнювачем є волокно. Каркас може бути спеченим разом з наповнювачем, наприклад псевдосплав  $Cu - W$ .

Зв'язок при змочуванні і розчиненні реалізується під впливом сил поверхневого напруження і супроводжується незначним розчиненням

компонентів. Реалізується цей тип зв'язку в разі просочення волоконного або спеченого пористого каркаса розплавленою матрицею або смолою за відсутності хімічних реакцій. Наприклад,  $Cu - W$ ,  $Nb - W$ , полімерні пластики. Після полімеризації в пластиках зазвичай встановлюється механічний зв'язок.

Реакційний зв'язок здійснюється під час перебігу хімічних реакцій на межі поділу і супроводжується утворенням хімічних сполук, наприклад  $Ti-C$ .

Об'ємно-реакційний зв'язок – це різновид реакційного зв'язку, коли загальна хімічна реакція відбувається в кількі стадій, одна з яких контролює швидкість утворення зв'язку (рис. 1.8, г). Наприклад, у парі «легований алюмінієм титан – бор» реакція відбувається так: спочатку твердий розчин алюмінію в титані реагує з бором з утворенням складного дибориду  $AlB_x$ , що потім реагує з титаном і утворює диборид титану  $TiB_x$  і твердий розчин алюмінію в титані.

Звичайно, цей перелік не вичерпує всіх можливих зв'язків, тому що в композитних матеріалах можуть бути різні поєднання матриць і наповнювачів, а також різні технологічні процеси утворення композитних матеріалів.

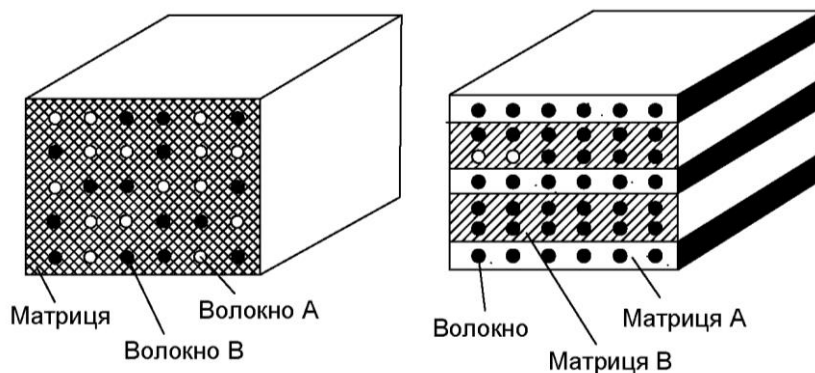
Майже в усіх випадках мають місце і відіграють вирішальну роль дифузійні процеси.

## ТЕМА 2. Полімеркомпозитні матеріали

### 2.1 Класифікація наповнювачів

Полімерні композитні матеріали (ПКМ) класифікують за наступними ознаками:

- за кількістю компонентів:
  - двокомпонентні;
  - полікомпонентні:
    - ❖ трьохкомпонентні, які суміщають дисперсні частинки і короткі волокна;
    - ❖ поліволокнисті гібридні, які суміщають волокна (склоорганопластики) з близькою або, навпаки, (скловуглепластики) різною здатністю до деформування (рис. 2.1, а);
    - ❖ поліматричні структури, на основі поєднання термореактивних і термопластичних в'язучих (рис. 2.1, б).



а)

б)

Рис. 2.1. Поліволокнистий (а) і поліматричний (б) ПКМ

- за природою матриці:
  - термореактивна;
  - термопластична;
  - гібридна.
- за природою наповнювачів:
  - органічні;

- неорганічні;
- комбіновані.

4. за формою армуючих компонентів:

- дисперсні;
- волокнисті;
- пластинчасті (листові);
- комбіновані.

5. за структурою:

- матричні;
- пошарові.

Полімерні композитні матеріали, які містять дисперсний наповнювач (порошок, лусочки, короткі волокна тощо) називають **наповненими**. Полімерні композитні матеріали, що містять армуючі довгомірні елементи (волокна, сітки, тканини тощо), називають **армованими**. Матричні ПКМ, армовані волокнами отримують назву за матеріалом армуючих волокон: наприклад, матеріали, армовані скляними волокнами, називаються склопластиками, вуглецевими – вуглепластиками, органічними – органопластиками, борними – боропластиками, базальтовими – базальтонластиками тощо. Природно, більш повними виявляються назви ПКМ, які об'єднують обидві ознаки (матеріал матриці і наповнювача): епоксисклопластики, феновуглепластики, а також в розгорнутому вигляді: поліамідні органопластики, поліефірні боропластики тощо.

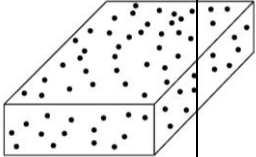
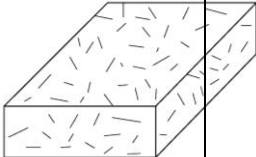
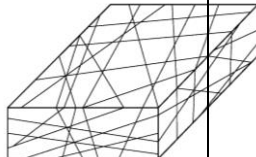
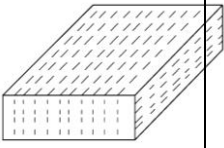
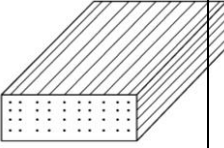
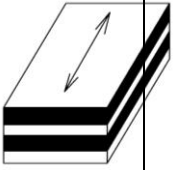
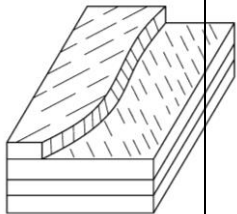
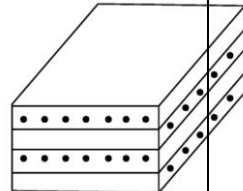
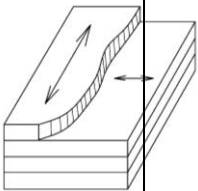
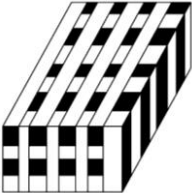
**Шаруватими** називають матеріали, що складаються з шарів полімеру і металу або іншого монолітного матеріалу (кераміки), які чергуються. До них можна віднести фольговані полімерні плівки, полімерні покриття, що наносяться на різні металеві, керамічні та інші поверхні.

6. За направленням властивостей і схемами армування (табл. 2.1):

- ізотропні (квазіізотропні);
- анізотропні:
  - ❖ одномірноармовані (однонаправлені);

- ❖ двомірно- або плоскоармовані:
  - ортотропна – орієнтація під кутом  $90^\circ$ ;
  - косокутова – орієнтація волокон;
  - хаотична структура.
- ❖ трьохмірно- або просторово армовані.

Табл. 2.1. Схеми армування

Схеми армування	Види армуючих елементів			
	Рівновісні частинки	Дискретні волокна	Неперервні волокна	Плівки
Хаотична				—
Одно-мірна	—			
Дво-мірна	—			
Три-мірна	—	—		—

7. за способом виготовлення ПКМ:

- просочені,
- пресовані,
- литі,

- спечені,
- напилені,
- формовані,
- штаповані,
- намотані,
- екструдовані,
- пултродовані,
- комбіновані.

Одностадійні методи: екструзія і «мокре» намотування, пултрузія (протягування), вакуумне формування;

Двостадійні методи попереднього отримання просочених в'язучих неорієнтованих (премікси) або орієнтованих (препреги) волокнистих матеріалів (напівфабрикатів) з подальшим формуванням матеріалу (ламінату) методами «сухого» намотування, пресування, автоклавного формування.

8. За об'ємним вмістом наповнювача:

- низько армовані (30-40%);
- армовані (50-75%);
- високоармовані і граничноармовані (75-95%);

9. За рівнем властивостей:

- низькоміцні, міцні, високо- і надвисокоміцні;
- горючі, важкогорючі і негорючі тощо.

10. За експлуатаційним призначенням:

–конструкційні:

- антифрикційні;
- фрикційні;
- хімічно стійкі (антикорозійні);
- електротехнічні;
- теплоізоляційні;
- звукоізоляційні;
- газоізоляційні;

- магнітні;
- оптичні.
- функціональні:
  - однофункціональні звукоізоляційні (конструкційні);
  - багатофункціональні, здатні до самодіагностики («розумні»);
  - багатофункціональні, здатні до самодіагностики і самоадаптації

(«інтелектуальні»). Ці матеріали повинні вміти розпізнавати виникаючу ситуацію (сенсорна функція), аналізувати її і приймати рішення (процесорна функція), а також порушувати і здійснювати необхідну реакцію (виконавча функція).

Велику кількість наповнювачів можна класифікувати за різними ознаками: походженням, будовою та розміром частинок, дією в полімерних композитах і каучуках. І. Гасманом була запропонована класифікація наповнювачів за походженням (рис. 2.2).

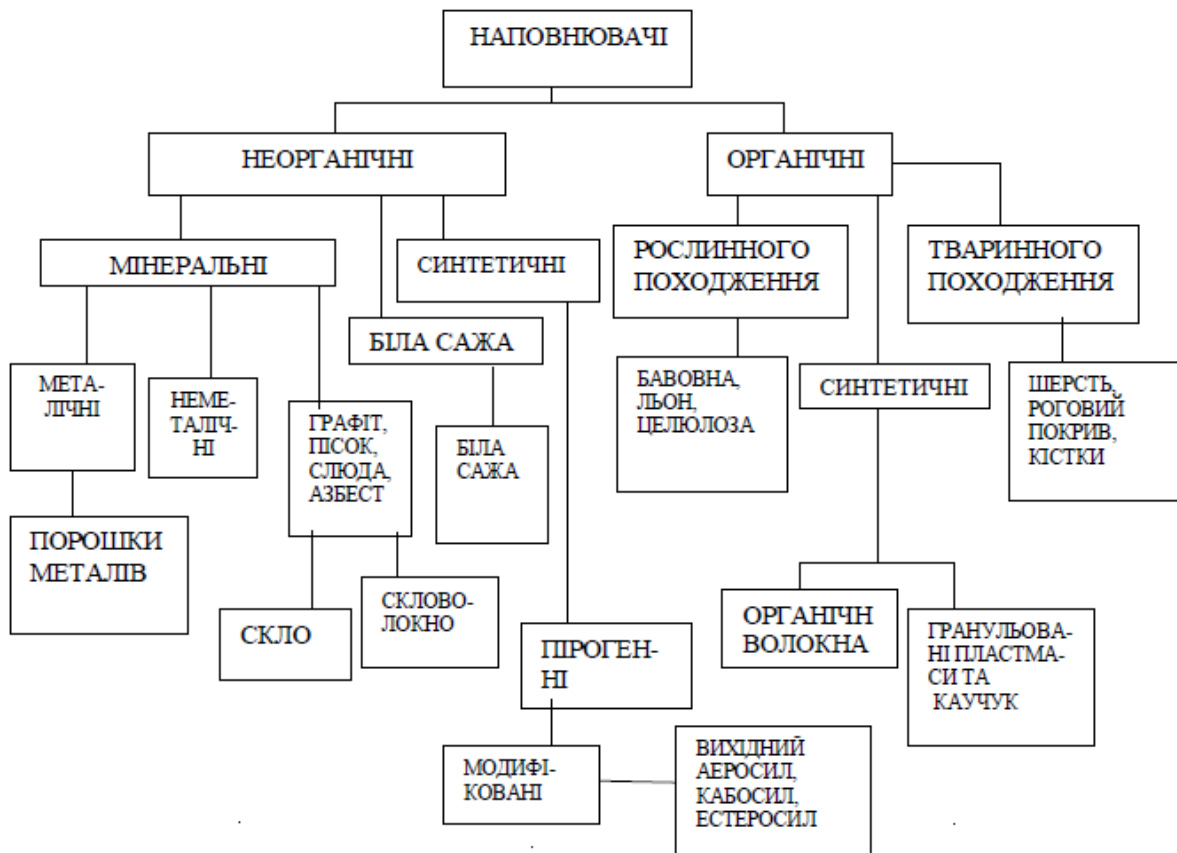


Рис. 2.2 Класифікація наповнювачів

## 2.2 В'яжучі, їх властивості та класифікація

Пластмаси відповідно до поведінки під час нагрівання можна поділити на дві групи – термопласти та реактопласти.

*Термопласти*, або термопластичні полімери, під час нагрівання розм'якшуються, а при охолодженні тверднуть без зміни властивостей. Здатність формуватися зберігається у них і при повторних переробках. Молекули термопластів мають лінійну або розгалужену форму.

*Реактопласти*, або термореактивні полімери, під час нагрівання спочатку набувають пластичності або плавляться, а потім тверднуть, переходячи у твердий нерозчинний і неплавкий стан. Процес ствердження реактопластів незворотний, тобто при повторному нагріванні вони не здатні до подальшої переробки і залишаються твердими аж до температури руйнування. Це пояснюється тим, що при нагріванні відбувається "зшивання" молекул полімеру з утворенням сітчастої просторової (тривимірної) структури.

За методом синтезу синтетичні полімери (смоли) можна поділити на полімеризаційні (одержані методом полімеризації) і поліконденсаційні (одержані методом поліконденсації).

Полімеризація – це реакція утворення високомолекулярних сполук з вихідних речовин (мономерів), яка не супроводжується виділенням побічних продуктів (наприклад, за рахунок розкриття кратних зв'язків у молекулах мономеру).

Поліконденсація – це реакція утворення високомолекулярних сполук, яка відбувається між двома вихідними речовинами, що мають не менше 2-х функціональних груп, і супроводиться утворенням низькомолекулярних побічних продуктів (води, альдегідів, кислот тощо).

В останні роки все ширше в якості в'яжучих знаходять застосування також суміші на основі обох типів полімерів, а також різні типи модифікованих в'яжучих.

### 2.2.1 Термопластичні в'язучі (полімери)

**Поліетилен** – високомолекулярний продукт полімеризації етилену (рис. 2.3, а)  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ . Володіє цінним комплексом властивостей – високою міцністю, стійкістю до дії агресивних середовищ і радіації, виключно діелектричними властивостями, працездатний в широкому інтервалі температур  $(-0\dots+80\text{ }^\circ\text{C})$ . Залежно від методу отримання в даний час випускається кілька типів поліетилену (рис. 2.3, б): поліетилен низької щільності (молекулярна маса ПЕНЦ 20 000-500 000), поліетилен високої щільності (молекулярна маса ПЕВЦ 30 000 до 700 000), надвисокомолекулярний поліетилен (молекулярна маса 5 000 000-8 000 000).



Рис. 2.3. Гранули поліетилену (а) та поліетиленова плівка (б)

**Поліпропілен** – високомолекулярний продукт полімеризації пропілену (рис. 2.4, а)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$  при низькому і середньому тиску (0,3-10 МПа) і температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Найбільший інтерес представляє поліпропілен з молекулярною масою  $80-200 \cdot 10^3$  і вмістом ізотактичної частини 80-95%. Поліпропілен більш жорсткий матеріал (рис. 2.4, б), ніж поліетилен, його температура плавлення вища ( $100-170\text{ }^\circ\text{C}$ ). Температурний інтервал експлуатації поліпропілену від  $-10$  до  $120-140\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Полівінілхлорид**  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$  – термопластичний матеріал (рис. 2.5, а), що одержують полімеризацією вінілхлориду. Випускається у вигляді білого порошку, структура і розмір частинок якого залежать від

методу полімеризації (від 0,1-1,0 мкм у емульсійного до 100-200 мкм у суспензійного). Один з найбільш великотоннажних полімерів (рис. 2.5, б), за обсягом виробництва посідає друге місце (після поліетилену). Жорсткий ПВХ має досить високу механічну міцність, високу водо- і хімічну стійкість, добрі діелектричні характеристики. До числа недоліків відносяться низька ударна міцність і невисока температура експлуатації (не вище 70-80 °С). Застосовується для виготовлення листів, труб, профільних виробів, плівки.



Рис. 2.4. Гранули поліпропілену (а) та шпагат поліпропіленовий (б)



Рис. 2.5. Гранули полівінілхлориду (а) та шланг з полівінілхлориду (б)

**Полістирольні пластики**  $-\text{[CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n$  – полімери стиролу (рис. 2.6, а), а також його сополімери з іншими мономерами (акрилонітрил, метилметакрилат,  $\alpha$ -метилстирол, бутадієн). За обсягом виробництва полімери і сополімери стиролу (рис. 2.6, б) поступаються тільки поліолефіну і полівінілхлориду. Він випускається у вигляді порошку або гранул, добре

забарвлюється. Відрізняється високими діелектричними властивостями, оптичною прозорістю, низькою теплостійкістю (до 70 °С) і низькою ударною в'язкістю, добре переробляється у виробі методами лиття під тиском і екструзії. Призначений для виготовлення широкого асортименту виробів електронної, електротехнічної та радіотехнічної промисловості, товарів народного споживання, а також листів, профілів, плівок і ниток.

Рис. 2.6. Гранули полістиролу (а) та пінопласт полістирольний (б)



**Поліметилметакрилат**  $[\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{COCH}_3)]_n$  – термопластичний матеріал (рис. 2.7, а), який одержують полімеризацією метилметакрилату або його сополімеризацією з іншими мономерами акрилового ряду. Виробляється у вигляді листових (рис. 2.7, б), гранульованих і порошкоподібних матеріалів. Відрізняється винятково високою прозорістю (коефіцієнт світлопропускання до 90-95%), високою температурою розм'якшення (90-140 °С для різних марок), хорошими механічними властивостями, які можуть істотно зростати при витяжці. До його недоліків слід віднести схильність до поверхневого розтріскування (спочатку помутніння, потім поява тріщин), а також чутливість механічних характеристик до концентраторів напружень. Марочний асортимент включає близько 15 марок органічного скла, призначеного для скління літаків, вікон і світлових прорізів (ліхтарів) побутових і промислових будівель.

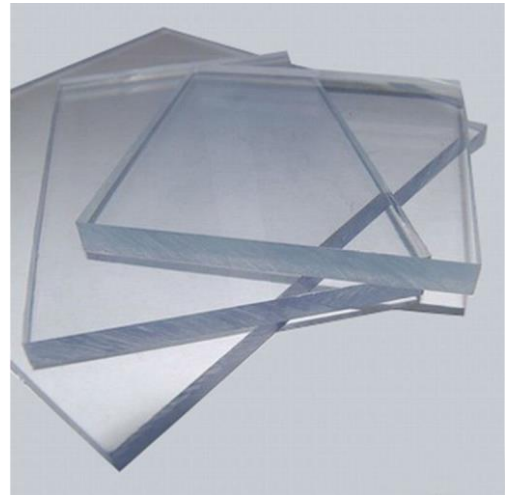


Рис. 2.7. Гранули поліметилметакрилату (а) та пластини поліметилметакрилату (б)

**Поліформальдегід**  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  – термопластичний лінійний полімер, в основі ланцюга якого чергуються атоми вуглецю і кисню. Поліформальдегід має досить високу теплостійкість (температура експлуатації до  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ), високу міцність і твердість, хімічну стійкість, стійкість до вуглеводнів і масел, низьке водопоглинання, низький коефіцієнт тертя. При нагріванні вище  $220\text{ }^\circ\text{C}$  йде процес деструкції з виділенням формальдегіду – газу з різким запахом.

**Полікарбонат** має температуру плавлення  $220\text{-}230\text{ }^\circ\text{C}$ , забарвлення від світло-жовтого до темно-коричневого, добре розчинний в хлорованих вуглеводнях, фенолах, кетонах, тетрагідрофурані, диметилформаміді, частково – в ароматичних вуглеводнях. Полікарбонати мають високі механічні властивості, особливо ударну міцність ( $120\text{-}140\text{ кДж/м}$ ), в поєднанні з високою прозорістю і добрими діелектричними властивостями. Полікарбонат відноситься до матеріалів конструкційного призначення. Він характеризується високими характеристиками міцності, особливо при дії ударних навантажень, низьким водопоглинанням, високими діелектричними характеристиками, високою оптичною прозорістю (світлопропускання вище  $80\%$ ). Температурний інтервал експлуатації полікарбонату досить широкий ( $-100\text{...}+135\text{ }^\circ\text{C}$ ). Для поліпшення експлуатаційних властивостей полікарбонат

наповнюють скляними волокнами (25%). Введення скловолокна значно підвищує міцність при розтягуванні і згині, модуль пружності, твердість і теплостійкість.

**Поліетилентерефталат** – кристалічний полімер (температура плавлення 265 °С) з густиною 1,38 г/см<sup>3</sup>. Він стійкий до дії таких розчинників, як етилацетат, ацетон, ксилол, діоксан, оцтова кислота; розчиняється в фенолах, концентрованій сірчаній кислоті; руйнується під дією лугів і концентрованого розчину аміаку. З поліетилентерефталату виготовляють плівку, волокно (методом екструзії) і монолітні вироби. Плівка в 10 разів міцніше поліетиленової, міцніше алюмінієвої фольги; руйнівне напруження і модуль пружності при розтягуванні плівки відповідно 100-180 МПа і 2,9-3,8 ГПа, відносне видовження при розриві більше 50%. Плівка використовується в якості електроізоляції, в виготовленні фотоплівки, матеріалу для звукозапису, пакувального матеріалу; з металізованої плівки виготовляють портативні конденсатори.

**Поліаміди** – являють собою гетероланцюгові полімери, що містять в основному ланцюзі повторювані амідні групи –CO–NH–. Вони відносяться до групи конструкційних термопластів, здатних тривалий час працювати при впливі значних навантажень. Найбільш поширеними є поліамід-6 (капрон) (рис. 2.8), поліамід-66 (нейлон), поліамід-610. Поліаміди характеризуються високими фізико-механічними показниками (особливо при ударних навантаженнях), стійкістю до масел, вуглеводнів (бензин, гас), хімічною стійкістю (особливо в лужних середовищах), низьким коефіцієнтом тертя і високою зносостійкістю, здатністю працювати в абразивних середовищах. До недоліків поліамідів слід віднести нестабільність розмірів в умовах експлуатації, пов'язану з досить значним водопоглинанням (в залежності від хімічної будови від 1,0 до 4,2% у вологій атмосфері, від 1,5 до 11% в воді). За зовнішнім виглядом поліаміди – тверді речовини від білого до світло-кремового кольору. Температури плавлення поліамідів 6; 66; 12 відповідно рівні 210-215 °С, 264 °С, 175-180 °С.



Рис. 2.8. Загальний вигляд капронової нитки

**Фторполімери** – полімери на основі тетрафторетилену і сополімерів з дієновими сполуками різної будови; найбільш відомі під назвою «фторопласти» (рис. 2.9, а). Фторопласти-4 і -40 характеризуються надзвичайно високою хімічною стійкістю і діелектричними характеристиками, широким діапазоном експлуатації (від  $-260$  до  $350$  °С для Ф-4, від  $-100$  до  $280$  °С для Ф-40), дуже низькими значеннями коефіцієнта тертя. Недоліками фторопласта-4 є схильність до повзучості під навантаженням і низька стійкість до радіації. Є ряд наповнених матеріалів на основі Ф-4, що містять графіт, кокс, сірчистий молібден, металеві порошки, скляне волокно і інші наповнювачі. Фторопласт-40 використовується як конструкційний, високотеплостійкий і хімічностійкий матеріал (рис. 2.9, б).

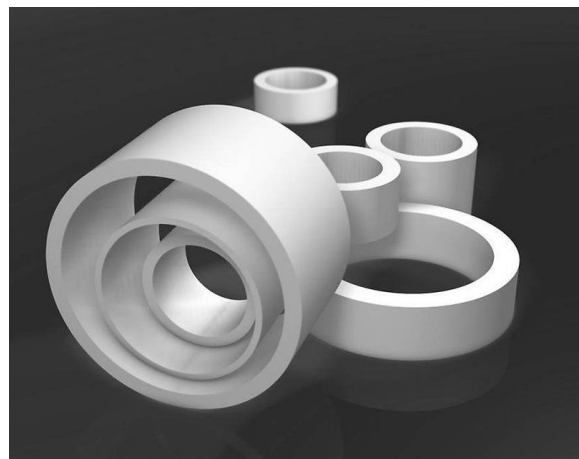


Рис. 2.9. Прутки (а) та втулки (б) з фторопласту

### 2.2.2 Термореактивні в'язучі (олігомери)

**Фенолформальдегідні полімери** (рис. 2.10, а) використовують у виробництві різних композиційних матеріалів – прес-порошків, волокнітів, шаруватих пластиків тощо. Вироби (рис. 2.10, б) на основі фенолформальдегідних полімерів характеризуються високою механічною міцністю, теплостійкістю, стійкістю до кислот, добрими електроізоляційними властивостями.



а



б

Рис. 2.10. Фенолформальдегідна смола (а) та вироби з фенопластів (б)

**Епоксидні** є одним з кращих видів в'язучих для великого числа наповнювачів. Перевагами епоксидних смол (рис. 2.11) в'язучих є: висока адгезія до більшості наповнювачів, відсутність виділення летких побічних продуктів при твердненні, знижена усадка в порівнянні з фенольними і поліефірними матеріалами, висока хімічна стійкість, добрі електроізоляційні показники. До епоксидним сполук відносяться речовини, що містять в молекулах епоксидні групи.

Твердники епоксидних олігомерів за механізмом дії поділяються на дві групи:

- **зшиваючі** твердники містять функціональні групи, хімічно взаємодіють з функціональними групами епоксидного олігомеру;
- твердники **каталітичної дії** викликають утворення просторово-сітчастої структури шляхом полімеризації епоксидних груп.

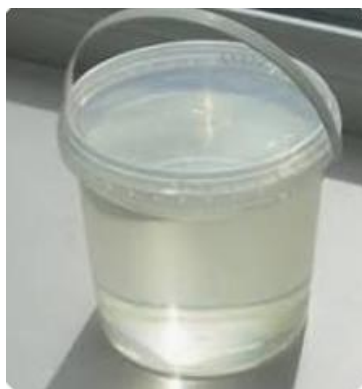


Рис. 2.11 Вигляд епоксидної смоли

Епоксидні олігомери і полімери застосовуються в різних областях техніки завдяки вдалому поєднанню нескладної технології переробки з високими фізико-механічними показниками, теплостійкість, адгезію до різних матеріалів, стійкістю до різних середовищ, а також здатністю тверднути за атмосферного тиску з малою усадкою. Так, вони широко використовуються у виробництві високоміцних конструкційних матеріалів, в ракетній і космічній техніці, авіації, суднобудуванні, машинобудуванні, електротехніці, радіоелектроніці, приладобудуванні. Епоксидні олігомери і полімери широко використовують в якості матриць для отримання вуглепластиків, склопластиків що характеризуються поєднанням високої міцності і жорсткості з малою щільністю, низьким температурним коефіцієнтом тертя, високими тепло- і електропровідністю, зносостійкістю, стійкістю до термічного і радіаційного впливів. Коксовані і піровуглецеві епоксидні вуглепластики стійкі до термічної і термоокислюючої деструкції, мають високі теплофізичні характеристики.

**Кремнійорганічні полімери (поліорганосилоксани)** (рис. 2.12) у своїх молекулах поряд з органічними радикалами і угрупованнями містять також атоми кремнію. Серед кремнійорганічних полімерів найбільше застосування знайшли поліорганосилоксани, що мають ряд цінних, часто унікальних властивостей. В першу чергу, це високі термо-, морозо- і світлостійкість, хороші діелектричні показники, високі водо- і атмосферо стійкість, стійкість

до слабких кислот і лугів. Полімерні ланцюги поліорганосилоксанів складаються з почергових атомів кремнію і кисню.



Рис. 2.12. Загальний вигляд кремнійорганічного лаку

**Полііміди** широко використовуються в перспективній техніці (авіаційна і космічна техніка, електротехніка, електроніка, машинобудування) завдяки здатності зберігати на високому рівні комплекс цінних механічних, фізико-механічних властивостей в широкому діапазоні температур (від  $-270$  до  $300$  °C). Для поліімідів характерні висока термостабільність, теплостійкість, стійкість до радіації, стійкість до органічних розчинників та інші цінні властивості. Полііміди мають високу термостійкість, високі механічні характеристики при підвищених температурах, радіаційну стійкість, стійкість до органічних розчинників і мастил. Інтервал робочих температур дуже широкий: від  $-200$  до  $250$  °C, короткочасно до  $300-400$  °C; вони не окислюються до  $250-275$  °C. На основі поліімідів отримують лаки і плівки електроізоляційного призначення (пазова ізоляція, ізоляція проводів і кабелів, стрічкові проводи та кабелі). Використовуються в якості в'язучих для виготовлення склопластиків і високомодульних композитів.

### 2.2.3 Біополімерні в'язучі

Кількість досліджень різних форм термореактивних і термопластичних біосмол зростає в останні роки, що призвело до ширшого використання біоматеріалів в різних галузях промисловості. Біологічні смоли мають

переваги порівняно з синтетичними смолами, наприклад, вони енергоефективні у виробництві (65% менше енергії, необхідної для виробництва), безпечні (нетоксичні, оскільки біологічно розкладаються), придатні для вторинної переробки, повністю відновлювані (виготовлені з біомаси) і екологічно чисті (68% менше викидів парникових газів).

Біополімери складаються з мономерних одиниць, які ковалентно зв'язані між собою, утворюючи більші молекули в їх природному стані. Біопластики можна класифікувати на 4 основні групи: безпосередньо видобуті з біомаси, синтезовані з мономеру на біологічній основі, синтезовані з нафтохімічних продуктів і вироблені мікроорганізмами. До полімерів на основі полісахаридів відносять целюлозу, полімери на основі крохмалю, полімери на рослинній основі, пектин і альгінат.

Целюлоза широко використовується в біокомпозитах завдяки розповсюдженню, біосумісності та екологічності. Структура целюлози є високоорганізованою, із складеними ланцюгами, які забезпечують її стабільність і міцність. Завдяки своїй лінійній формі молекули целюлози можуть щільно упаковуватися, що підвищує міцність і стабільність. Целюлоза є широко доступним полісахаридом, отриманим з відновлюваних ресурсів. Целюлоза рослинного походження зазвичай міститься в суміші з геміцелюлозою, лігніном, пектином та іншими речовинами, тоді як бактеріальна целюлоза є досить чистою та має значно більший вміст води та вищу міцність на розрив завдяки довшим полімерним ланцюгам. Найбільш використовуваними похідними целюлози є метилцелюлоза, гідроксипропілметилцелюлоза і карбоксиметилцелюлоза. Карбоксиметилцелюлоза має особливі плівкоутворювальні властивості завдяки термічній желатинізації з водорозчинними полімерами.

Крохмаль – це недорогий широкодоступний біополімер. Основними перешкодами широкого впровадження композитів на основі крохмального в'язучого є короткотривала стабільність, низька водостійкість, погіршення механічних властивостей через поглинання вологи та відносно швидкий

біорозклад. З метою подолання вказаних недоліків для армування біокомпозитів використовуються природні лігноцелюлозні волокна, які дозволяють покращити механічні властивості полімерів на основі крохмалю. Крохмаль є полісахаридом, який можна витягнути з рису, маніюки, кукурудзи, пшениці та картоплі тощо. Незважаючи на те, що крохмаль має доведені термопластичні властивості, його ефективність як сировини для біопластику залежить від його специфічної структури та складу. Термопластичний крохмаль отримують руйнуванням гранул крохмалю в присутності пластифікаторів. Екструзійна обробка із застосуванням низького вмісту вологи, високої температури та тиску розплавляє гранули крохмалю в єдиний компонент безперервної фази, який пізніше можна змішувати з іншими компонентами для утворення плівки.

Пектин є важливим природним полімером із різноманітним промисловим застосуванням. Він присутній у різних фруктах таких як ягоди, яблука та апельсини, і витягується в основному із залишків переробки цих сільськогосподарських продуктів. Пектин має здатність замерзати в присутності кислот і цукрів, високу в'язкість і водопоглинаючі властивості гелю, легко розчиняється у воді, нерозчинний в етанолі. Пектин є перспективним матеріалом для розробки мембран, плівок і їстівних покриттів на біологічній основі в галузі харчової упаковки. Пектинові плівки є ефективними для захисту їжі з низьким вмістом вологи, тоді як пектинові покриття використовуються для збереження свіжих фруктів і овочів. Зшивання пектинових плівок полівалентними катіонами (наприклад, кальцієм) покращує їх механічні властивості.

Хітин є перспективною сировиною для біопластику, оскільки є другим за поширеністю біополімером у світі після целюлози. Це основний структурний компонент клітинної стінки грибів, його також можна знайти в панцирах ракоподібних, що мешкають в океані, таких як краби та креветки. Хітозан отримують шляхом хімічної модифікації хітину, витягнутого з грибів і черепашок, після багатьох хімічних обробок. Хітозан

може бути висушений до твердої пластикової плівки та зміцнений шляхом просочування в лужних розчинах з перспективним використанням для упаковки та медичних застосувань. Крім того, близько 150 000 тонн багатих хітином відходів щорічно виробляється промисловістю морепродуктів у всьому світі. Ці залишки мають значний вплив на навколишнє середовище та високу вартість утилізації відходів, тому вилучення біополімеру з цих відходів є ефективним економічним рішенням.

Багато білків рослинного та тваринного походження можна використовувати як сировину для розробки біопластикових матеріалів. Наприклад, відносно недорогий пшеничний глютен є термопластичним за своєю природою та має особливу плівкоутворювальну здатність, механічні властивості та біодеградацію, що визначає його придатність до використання в пакувальній промисловості.

Натуральні клеї мають тваринне походження, їх отримують з колагену ссавців або риб, яка є основною білковою складовою шкір, сполучної тканини, хрящів і кістки. Ці клеї можуть проявляти різні фізичні, хімічні та механічні властивості залежно від походження і технології приготування. Застосування клею на основі колагену можливе в якості адгезиву або полімерної матриці для пігментів і частинок наповнювача. Основу кісткового клею становить технічний желатин, який являє собою очищений денатурований колаген, що може бути отриманий зі шкіри або з кісток тварин і поставляється у формі гранул, тонких листів, пластин або порошку. Промислові рідкі кісткові клеї модифікують за рахунок введення добавок, які подовжують час роботи за кімнатної температури, зменшують схильність до біологічного руйнування та знижують чутливість висушеної плівки до вологи. Колаген являє собою білкові макромолекули, що складаються з природних амінокислот, які з'єднані в певній послідовності ковалентними пептидними зв'язками. Колаген нерозчинний у холодній воді і перетворюється на розчинний желатин шляхом денатурації, що досягається екстракцією гарячою водою (гідролітичне розкладання).

Для розробки біокомпозитних матеріалів широко використовується полі(молочна кислота) (PLA, полілактид). PLA – це біорозкладний термопластичний поліестер, який виготовляють із відновлюваних рослинних ресурсів, зокрема кукурудзяного крохмалю чи цукрової тростини. Він має низьку температуру плавлення (близько 150–170 °C), що робить його зручним для переробки та 3D-друку. PLA відзначається високою жорсткістю, прозорістю та гарною якістю поверхні, а також є біосумісною, тому використовується у медицині для імплантатів і хірургічних ниток. Водночас матеріал має обмеження: він крихкий, менш ударостійкий порівняно з ABS чи PETG, і деформується при температурах понад 60 °C. Виробництво PLA включає кілька етапів: ферментацію цукрів у молочну кислоту, поліконденсацію для утворення олігомерів, полімеризацію лактиду та формування гранул. Ці гранули потім використовують для екструзії, лиття чи друку. Застосування PLA дуже широке, хоча обмежене умовами високих температур та механічних навантажень: пакувальні матеріали, одноразовий посуд, плівки, контейнери, текстильні волокна, корпуси побутових виробів, а також філаменти для 3D-друку. У медицині він цінується за біосумісність і здатність розкладатися в організмі без шкоди.

Епоксидні смоли на біологічній основі, які відносять до реатопластів, виготовляються з використанням відновлюваної сировини, такої як рослинна олія (соєва, лляна та пальмова), лігнін, жирні кислоти та целюлоза. Відомі біосмоли: фенольні смоли на біооснові, епоксидна смола на біооснові, поліуретан на біооснові, ацетат целюлози, біополіефіри, біополіолефіни.

### **2.3 Властивості наповнювачів**

Вибір наповнювача визначається насамперед розмірами та формою його частинок і їх розподілом за розмірами (дисперсністю).

#### **2.3.1 Дисперсні наповнювачі**

Серед дисперсних наповнювачів особливе місце займають металічні порошки: залізні, мідні (рис. 2.13, а), алюмінієві (рис. 2.13, б) та інших металів і сплавів. Їх введення у полімерну матрицю дозволяє знизити

коефіцієнт тертя, КТР, вологопроникність, електроопір, усадку й одночасно підвищити теплопровідність, жорсткість, міцність, стійкість до іонізуючого опромінювання, надати певних магнітних властивостей тощо.

Оксиди металів (оксид алюмінію, оксид міді (рис. 2.13, в), оксид заліза, оксид магнію, оксид цинку, оксид цирконію) використовують для покращення цілого спектра властивостей ПКМ.  $Al_2O_3$  покращує теплопровідність, хімічну стійкість, твердість, зносостійкість, електричні характеристики пластиків на основі епоксидних та поліефірних смол. Наповнення оксидом заліза, наприклад, поліпропілену підвищує його твердість, жорсткість, термостійкість. Оксид цинку покращує атмосферостійкість, підвищує твердість, теплостійкість та електропровідність поліпропілену, поліолефінів, ненасичених поліефірів, каучуків. Діоксид цирконію в термопластах сприяє одержанню високомодульних та твердих ПКМ. Карбід кремнію, сульфат барію, дисульфід молібдену, алюмосилікати знижують коефіцієнт тертя матеріалу, підвищують його зносостійкість.

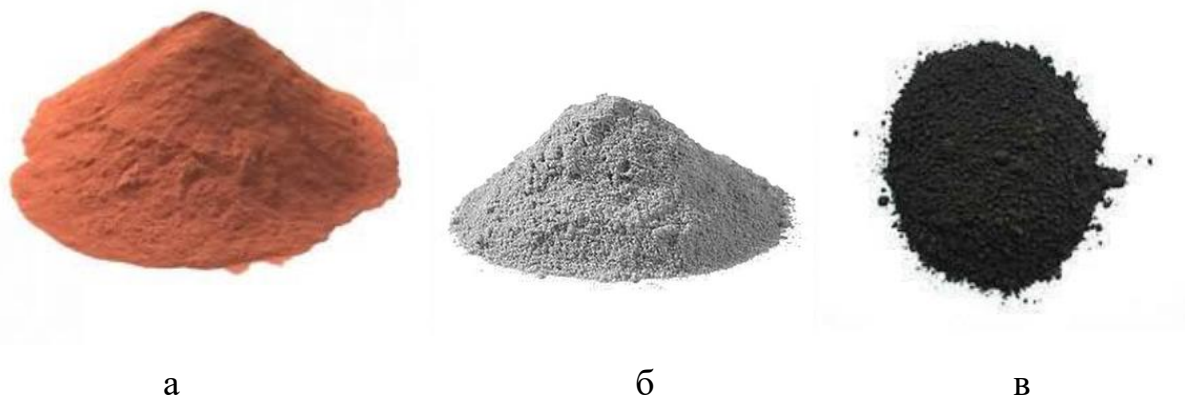


Рис. 2.13. Загальний вигляд порошкових наповнювачів: а – міді; б – алюмінію; в – оксиду мід

Мікросфери (рис. 2.14, а) сприяють підвищенню міцності при стисненні, зменшенню абразивного зносу обладнання, а застосування порожнистих мікросфер дозволяє значно знизити щільність матеріалу. Скляні мікросфери (рис. 2.14, б) зазвичай мають діаметр від 30 до 750 мкм, хоча можуть бути

діаметром до 6 мм; їх густина становить 2500-2700 кг/м<sup>3</sup> (насипна густина 1400 кг/м<sup>3</sup>). В обмежених кількостях застосовуються мікросфери димових викидів, розмір яких значно менше самих дрібних скляних сфер (10-20 мкм). Вони сприяють зниженню усадки і викривлення, підвищують ударну в'язкість. Найбільше підвищення міцності реалізується при одночасному введенні мікросфер і волокон; при цьому заміна частини волокон мікросферами сприяє зниженню в'язкості.

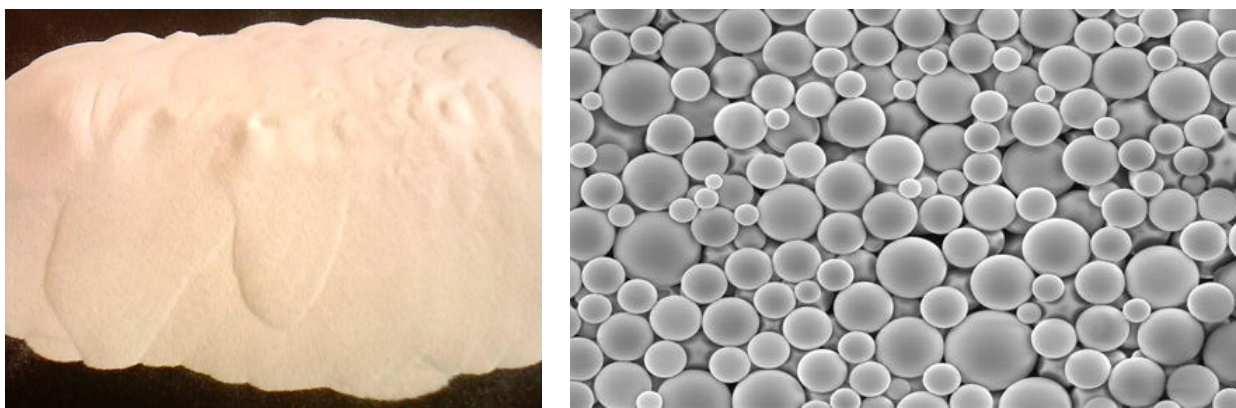


Рис. 2.14. Загальний вигляд порошку мікросфер (а) та збільшений вигляд (б)

**Кварцове борошно (діоксид кремнію)** являє собою подрібнений кварцит із середнім розміром частинок від 5 до 150 мкм (чистий кварцовий пісок). Через відносно високу твердість характеризується підвищеним зносом технологічного обладнання. При високих ступенях наповнення підвищує крихкість. Широко застосовується для наповнення термопластів конструкційного призначення, а також реактопластів з підвищеними механічними і електричними характеристиками.

**Аеросил** – пірогенетичний діоксид кремнію – аморфна форма SiO<sub>2</sub>, що має вигляд сферичних частинок колоїдних розмірів (3-10 мкм). Характеризується максимальною питомою поверхнею з усіх порошкоподібних наповнювачів, величина якої досягає 380 м<sup>2</sup>/г. Широко використовується в якості наповнювача; характеризується вираженим згущуючим і тиксотропним ефектом, зниженою схильністю до розшарування в композиціях.

**Деревне борошно** – порошкоподібна деревина (рис. 2.15), отримують шляхом подрібнення на млинах відходів обробки деревини (тирса, стружки, тріски). Деревина складається з целюлози, лігніну і деякої кількості природних смол (в залежності від породи дерева). В якості наповнювача пластмас використовується борошно з розміром частинок від 40-50 до 300 мкм. Борошно з деревини листяних порід має більш низьку тепло-, волого- і хімічну стійкість. Деревне борошно дозволяє отримувати матеріали з більш високою твердістю, вологостійкістю і електроізоляційними властивостями.



Рис. 2.15. Загальний вигляд деревного борошна

**Дисульфід молібдену** – має низьку твердість, застосовується в високодисперсному вигляді (розмір частинок менше 1 мкм) для зниження коефіцієнта тертя і підвищення зносостійкості. В наповнених дисульфідом молібдену матеріалах підвищується теплопровідність (до 300%), знижується коефіцієнт лінійного розширення; має високу термостійкість, його щільність близько 4800 кг/м<sup>3</sup>.

**Крохмаль** – дрібнодисперсний білий порошок з частинками розміром від 3 нм до 100 нм; не плавиться, стійкий до нагрівання під час відсутності вологи, що робить можливим його переробку в якості наповнювача в ряді пластиків на основі таких полімерів, як поліетилен, полістирол, поліпропілен. Такі матеріали в компості повністю руйнуються мікроорганізмами протягом

2-3 місяців з утворенням  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Крхмаль в промисловому масштабі отримують з картоплі та кукурудзи.

**Порошкоподібні полімери** (полівінілхлорид, поліетилен, поліформальдегід, політетрафторетилен). В поєднанні з іншими порошкоподібними і волокнистими наповнювачами вони можуть сприяти поліпшенню таких характеристик, як зносостійкість, коефіцієнт тертя, діелектричні характеристики. Їх ефективність підвищується, якщо в процесі отримання та переробки наповненого матеріалу температура не перевищує їх температуру плавлення і вони зберігаються в вигляді частинок самостійної фази.

**Графіт** (рис. 2.16) являє собою мінерал, що має шарувату структуру. Між шарами діють слабкі ван дер Ваальсові сили, тому вони легко ковзають один по одному. Ця особливість робить графіт чудовим мастильним матеріалом. Має хорошу тепло- і електропровідність. Основна перевага графіту в якості наповнювача – зниження коефіцієнта тертя завдяки властивою йому шаруватій структурі.



Рис. 2.16. Загальний вигляд порошку графіту

**Графен** (рис. 2.17 – це одноатомний шар вуглецю, який утворює двовимірну гексагональну решітку. Він має надзвичайну міцність – у сотні разів міцніший за сталь при малій вазі. Графен є гнучким і водночас прозорим, що робить його унікальним матеріалом для електроніки. Він має

високу електропровідність, що дозволяє використовувати його у сенсорах та батареях. Теплопровідність графену також надзвичайно висока. Його можна застосовувати у гнучких дисплеях та прозорих електродах. У композитах він значно підвищує міцність і провідність полімерів. Графен відкриває шлях до створення нових поколінь суперконденсаторів.

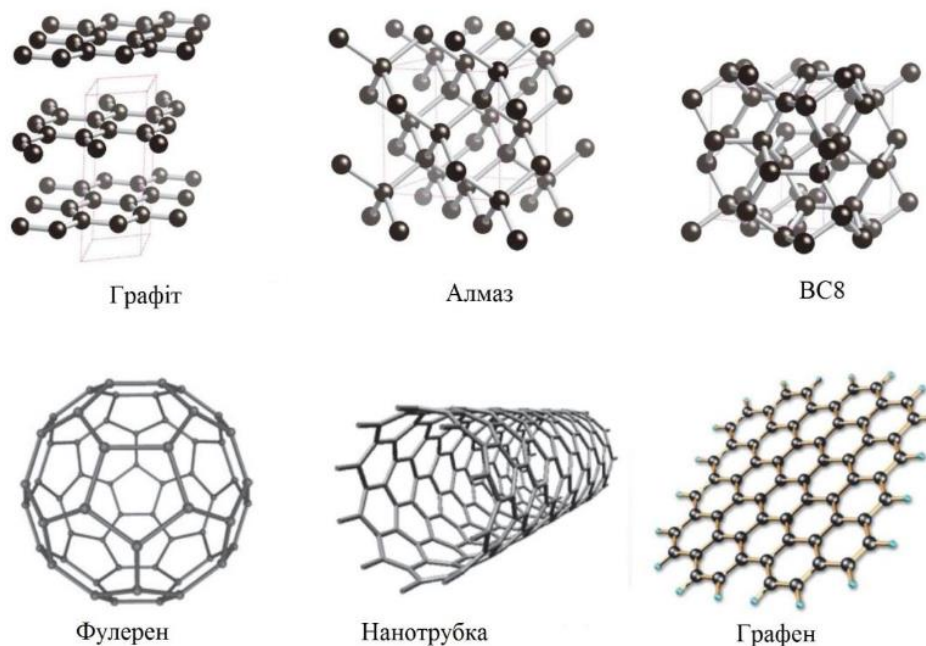


Рис. 2.17. Алотропні модифікації вуглецю

Фулерен (рис. 2.17) – це молекула вуглецю у формі замкненої сфери. Найвідоміший –  $C_{60}$ , який нагадує футбольний м'яч. Завдяки цьому композити стають міцнішими, жорсткішими й більш стійкими до механічних навантажень. Фулерен може змінювати електричні характеристики полімерів, роблячи їх провідними або оптимізуючи діелектричні властивості. Він також покращує теплопровідність і термостійкість, що важливо для матеріалів, які працюють у високотемпературних умовах. Хімічна інертність фулеренів додає композитам стійкість до окислення та агресивних середовищ. Окрім цього, вони проявляють антиоксидантні властивості, що відкриває шлях до створення біомедичних композитів. У практиці такі матеріали застосовують у гнучкій електроніці, сонячних батареях,

суперконденсаторах, а також у захисних покриттях із підвищеною стійкістю до ультрафіолету.

Вуглецеві нанотрубки (рис. 2.17) – це циліндричні структури, утворені з графенових шарів. Вони можуть бути одношаровими або багатшаровими. Нанотрубки мають надзвичайну міцність – у десятки разів перевищують сталь. Вони легкі та водночас дуже жорсткі. Електропровідність нанотрубок робить їх перспективними для наноелектроніки. Теплопровідність також висока, що корисно для тепловідведення. У композитах нанотрубки значно підвищують міцність і провідність полімерів.

### **2.3.2 Волокнисті наповнювачі**

**Скляне волокно** (рис. 2.18) отримують витяжкою з однорідної склоподібної маси, яка представляє собою сплав діоксиду кремнію  $\text{SiO}_2$  з оксидами різних металів. Залежно від складу скла (вмісту оксидів) існує кілька типів скла, що істотно відрізняються за властивостями і областям застосування. Існують 2 основних види волокон – безперервне, що отримують шляхом витяжки ниток розплаву з високою швидкістю, і штапельне (короткі обрізки), що отримують шляхом роздування ниток розплаву струменем повітря. В якості наповнювача термопластів використовується рубане волокно довжиною від 3 до 12 мм, або скляний порошок з довжиною волокон 0,3-0,5 мм. Для наповнення реактопластів використовують скловолокно різної довжини; так, у виробництві прес-матеріалів гранули мають довжину 5-20 мм, в виробництві преміксів використовують волокна довжиною до 5-10 см, а у виробництві скловолокнітів і препрегів – у вигляді відрізків, ниток, джгутів і стрічок досить великої довжини. Маючи значну крихкість, скловолокно схильне до значного подрібнення в ході процесів переробки. На міцність скловолокна великий вплив чинить волога, адсорбована на поверхні; зниження міцності зростає зі збільшенням вологості середовища і часу її впливу. Видалення вологи з поверхні (шляхом сушіння в вакуумі) сприяє частковому

відновленню міцності волокон (до 40-50%), але повна десорбція не досягається навіть при тривалому вакуумування.

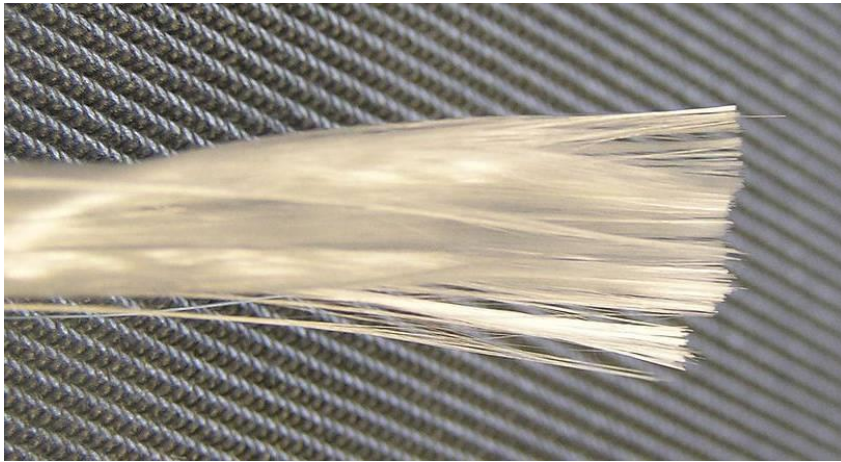


Рис. 2.18. Загальний вигляд скловолокна

**Базальтові волокна.** Сировиною для отримання базальтових волокон служить природний мінерал базальт, що відноситься до групи алюмосилікатів. Базальтове волокно (рис. 2.19) за хімічною структурою та властивостями близьке до скляного, і технологія його отримання аналогічна технології отримання скляного волокна. Випускаються у вигляді штапельних волокон ( $l=30$  мм), що одержують витягуванням з фільтр розплаву ( $1300-1400$  °С) і в вигляді безперервних волокон (діаметром 10-15 мкм), з подальшою обробкою замаслювачів або апретами. У порівнянні зі скляними волокнами зі скла марки «Е» базальтові волокна мають більш високу адгезію до епоксидних і фенольних матриць, більш високі показники модуля пружності і міцності. Недоліком базальтових волокон є притаманне більш темне забарвлення (від зеленого до бурого). Завдяки доступності сировини і простоті технології отримання (відсутні стадії попереднього змішування), вартість базальтового волокна при масовому виробництві нижче скляного. На основі базальтових волокон виробляють ровінги різних видів тканин і полотен.



Рис. 2.19. Загальний вигляд базальтового волокна

Завдяки особливостям структури **вуглецеві волокна** (рис. 2.20) мають специфічний комплекс властивостей – високі характеристики міцності, високу електропровідність і теплопровідність, низькі значення коефіцієнта лінійного термічного розширення, велику стійкість до повзучості, низький коефіцієнт тертя. Поверхня вуглецевих волокон, для яких характерна фібрилярна морфологія, покрита безліччю мікротріщин. Відсутність полярних груп на поверхні волокон перешкоджає досягненню високої адгезії до в'язучого, тому ударні характеристики композитів на їх основі низькі.



Рис. 2.20. Загальний вигляд вуглецевого волокна

**Борне волокно.** Завдяки низькій щільності, виключно високих значень модуля Юнга і температурі плавлення борне волокно зацікавило як перспективний армуючий наповнювач композитних матеріалів. ПКМ на

основі борних волокон характеризуються високими показниками міцності на стискання, жорсткості і довговічності.

Основний напрямок використання **металевих волокон** в полімерних композитах пов'язано з можливістю надати властивих їм теплопровідності, електропровідності і магнітних властивостей при створенні матеріалів зі спеціальними властивостями. Найбільш поширеними металевими волокнами є титанові, з нержавіючої сталі, міді, алюмінію, нікелю.

**Штучні полімерні волокна.** Одночасно, починаючи з середини ХХ ст., у масово як наповнювачі почали застосовувати волокна з синтетичних полімерів. Найбільш поширені види волокон з поліакрилів (рис. 2.41, а), поліамідів (рис. 2.41, б), поліефірів, поліпропілену, поліетилену та інших полімерів характеризуються досить невисокими показниками міцності, і тому не знаходять широкого застосування в якості армуючих наповнювачів. Однак з середини ХХ ст. дані волокна, в першу чергу поліамідні, почали широко використовуватися в поєднанні з іншими видами волокон, де вони переходять в розплав і відіграють роль в'язучого.

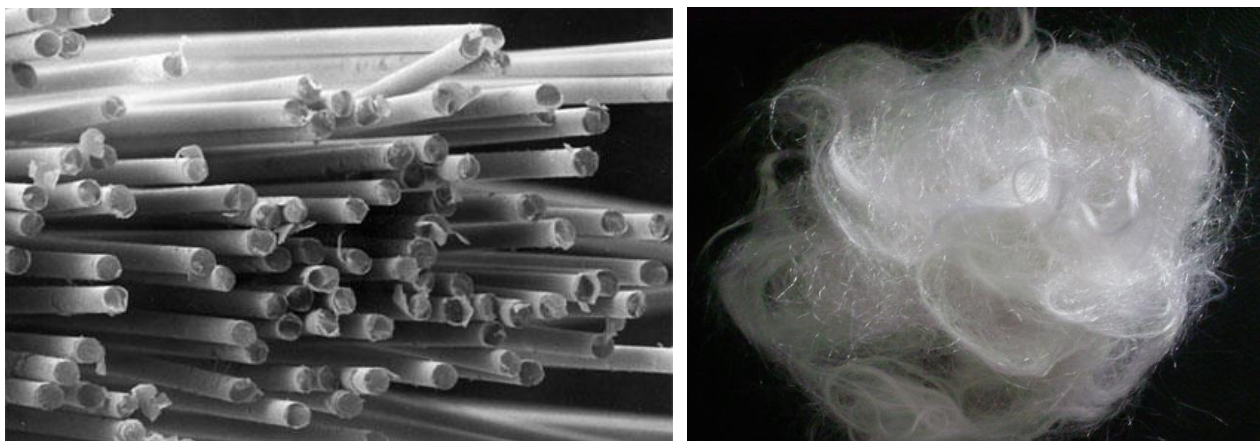


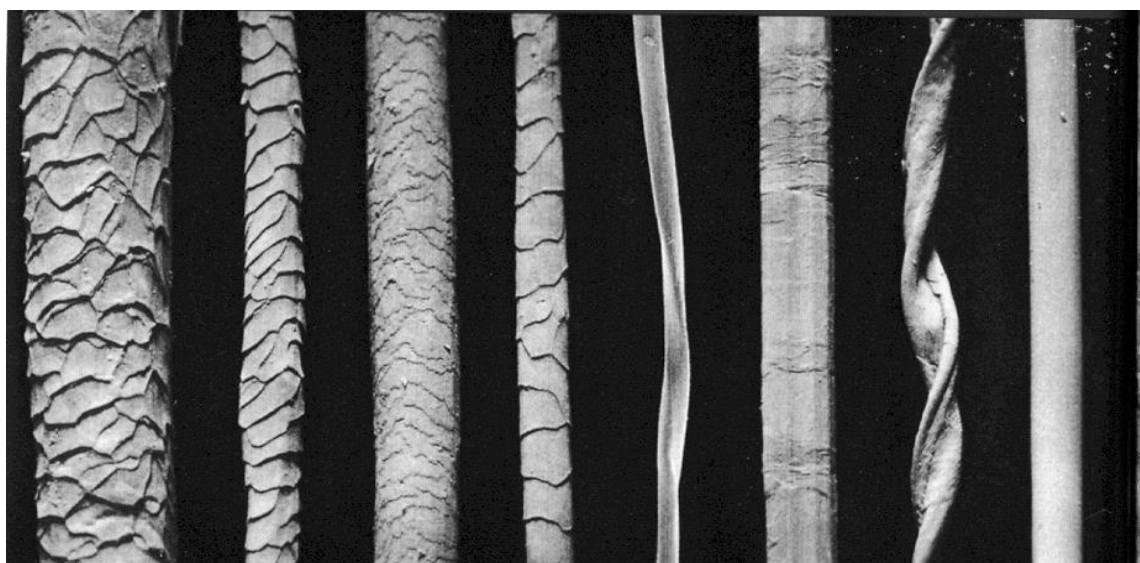
Рис. 2.21. Поліакрилові (а) та поліамідні (б) волокна

Особливе місце серед полімерних армуючих волокон **займають арамідні волокна** на основі ароматичних поліамідів, до яких належать кевлар, армос, терлон, і на основі ароматичних, гетероциклічних поліаріленів (полібензімідазолів, полібензтіазолів, полібензоксазолів). Арамідні волокна

характеризуються виключно високими характеристиками міцності, високої тепло- і термостійкості, низькою горючістю.

**Рослинні волокна.** Значну групу волокнистих наповнювачів складають природні волокна рослинного походження – бавовна, льон, конопля (рис. 2.22). Дані волокна містять велику кількість целюлози; в деяких випадках вони піддаються спеціальній обробці для отримання целюлозних волокон. Найбільш міцними з перерахованих волокон є льон і конопля. Текстильна обробка дозволяє отримувати на основі природних волокон широкий асортимент ниток, тканин, стрічок і різних шаруватих наповнювачів.

Всі види природних волокон характеризуються низькою щільністю, малою волого- і хімічною стійкістю, низькою міцністю. На перших порах ці наповнювачі використовувалися у виробництві волокнітах, текстолітів і прес-матеріалів на основі, фенольних олігомерів. З появою більш міцних видів волокнистих наповнювачів, в першу чергу скляного волокна, їх споживання помітно скоротилося. В даний час вони знаходять застосування для виготовлення легких панелей і декоративних конструкцій в житловому будівництві, а також для виготовлення легких конструкцій із шаруватих пластиків типу навісів, бунгало.



Груба вовна Тонка вовна Кашемір Альпака Льон Бавовна Шовк

Рис. 2.22. Збільшений вигляд волокон

### 2.3.3 Листові наповнювачі

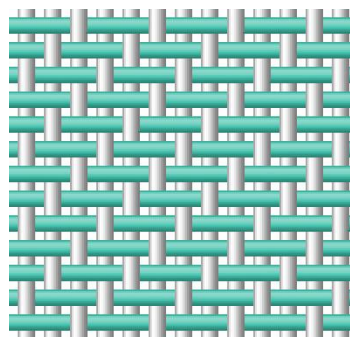
У виробництві плоских і великогабаритних виробів з ПКМ знаходять застосування різноманітні листові і шаруваті наповнювачі, до числа яких відносяться тканини, папір, мати, полотна, сітки, плівки, стрічки, шпон, фольга тощо.

**Тканини** – полотна, отримані з ниток основи (поздовжніх) і утків (поперечних) на ткацькому верстаті. Залежно від характеру чергування ниток розрізняють полотняне, саржеве, сатинове переплетення; використовують в ряді випадків також трикотаажні і багатошарові тканини (рис. 2.23).

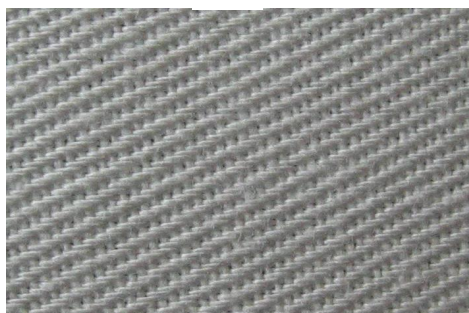
Рис. 2.23. Полотняне (а), саржеве (б), сатинове (в), трикотаажне (г)



а



б



в



г

переплетення тканин

**Папери**, що застосовуються в якості наповнювача, виробляються головним чином з різних видів сульфатної целюлози; крім того, для виготовлення паперу можуть використовуватися сульфітна целюлоза, бавовняна целюлоза, а також деревна маса. Папери відрізняються по товщині, міцності, поглинаючої здатності. Основні області застосування паперу в якості наповнювача – виробництво декоративних паперово-

шаруватих пластиків і виробництво електротехнічного гетинаксу. Крім того, папери застосовуються для виготовлення стільникового заповнювача при виробництві сендвіч-панелей, головним чином в літако- і суднобудуванні. У виробництві декоративних паперово-шаруватих пластиків використовуються два види паперів – для внутрішніх шарів (крафт-папір) і для зовнішніх декоративних шарів (папір-оверлей). У виробництві електротехнічного гетинаксу також використовують два види паперів, що пов'язано з різною технологією отримання листового матеріалу і виробів у вигляді труб і циліндрів.

**Шпон.** Ще одним різновидом листового наповнювача є матеріал, що має волокнисту структуру, орієнтовану в одному напрямку. Так, у виробництві дельта-деревини використовується шпон (рис. 2.24) з листяних порід дерев (в першу чергу берези). Іншим різновидом такого роду наповнювачів є склошпон, що отримують шляхом нанесення в'язучого на безперервне скловолокно, що виходить з плавильної печі. Волокно намотується на циліндричну оправку і після досягнення необхідної товщини розрізається і знімається у вигляді листового напівфабрикату. Таким матеріалом зокрема є Свамі (скловолокнистий анізотропний матеріал).



Рис. 2.24. Загальний вигляд шпону

## **2.4 Методи виготовлення полімеркомпозитних матеріалів**

**Підготовка полімерних в'язучих.** Підготовка полімерних в'язучих в основному зводиться до отримання полімеру, порошоків, гранул, їх сушіння, розсіву, введення різних добавок (стабілізаторів, пластифікаторів) і модифікаторів, вакуумування, нагрівання, а також визначенню комплексу технологічних властивостей, необхідних для організації процесу змішування.

Для всіх полімерів необхідно мати дані по температурах переходів (температура склування, плавлення, кристалізації, текучості і деструкції), які дозволяють цілеспрямовано вибрати технологію і апаратурне оформлення процесу змішування. Якщо полімери в процесі змішування не переходять у пластичний і в'язкотекучий стан, вони розглядаються як жорсткі тверді наповнювачі, і їх підготовка здійснюється так само, як і звичайних наповнювачів.

Основною технологічною характеристикою полімерів є в'язкість – коефіцієнт пропорційності між напруженням і швидкістю зсуву при об'ємному деформуванні системи, а також показники текучості розплаву. В'язкість полімеру залежить від молекулярної маси, швидкості зсуву і температури. При змішуванні слід враховувати, що в'язкість вихідного полімеру буде зростати в процесі змішування з твердим наповнювачем.

**Змішування** – це складні фізико-механічний і фізико-хімічний процеси, пов'язані з впливом силових полів, переміщенням вихідних компонентів суміші в об'ємі змішувального апарату по складних траєкторіях, з утворенням системи, яка характеризується статистично випадковим розподілом компонентів. При отриманні пластичних мас в полімери вводять наповнювачі, стабілізатори, пластифікатори, мастила, барвники, пігменти та інші модифікатори та добавки. До складу суміші можуть входити два і більше вихідних компонентів. Для багатокомпонентних сумішей процес змішування можна розглядати як змішання кожного наступного компонента з раніше отриманою сумішшю. Процес змішування може бути періодичним або безперервним. Періодичний процес змішування полягає в завантаженні

всіх компонентів одночасно або в певній послідовності в змішувач і їх перемішуванні протягом заданого часу до отримання необхідної якості матеріалу, після чого він вивантажується зі змішувача. Цей процес найбільш широко поширений в промисловості переробки пластмас. За таким принципом працюють змішувачі різних типів: барабанні, вихрові, роторні, валкові, змішувачі закритого типу Бенбері, а також різні типи мішалок. Такі змішувачі зручні в роботі, дозволяють легко міняти послідовність введення компонентів і регулювати температуру.

Безперервний процес змішування найбільш прогресивний і полягає в здійсненні змішуванні вихідних компонентів в об'ємі апарату під впливом робочих органів, отриманні готового матеріалу заданої якості змішування і безперервної його вивантаження або отримання безперервного виробу. Для безперервного змішування найчастіше використовують екструдери різних типів: одно- і двошнекові, осцилюючі і дискові, модифікатори з різними типами змішувальних насадок тощо.

Значний прогрес в технології досягається при поєднанні безперервного процесу змішування з отриманням готового довгомірного виробу, наприклад методом екструзії. Безперервне змішування забезпечує високу продуктивність, високу якість змішування і збільшує продуктивність праці.

Розрізняють два основних механізми змішування: просте і диспергуюче.

Під простим змішуванням розуміють процес, в результаті якого відбувається статистично випадковий розподіл частинок вихідних компонентів в об'ємі суміші без зміни їх початкових розмірів.

Диспергуюче змішування – це процес змішування, який супроводжується зміною (зменшенням) початкових розмірів частинок компонентів, пов'язаний з їх подрібненням, руйнуванням агрегатів, деформацією і розпадом дисперсної фази.

Основне завдання диспергуючого змішування зруйнувати агрегати твердих частинок і розподілити їх в об'ємі рідкого полімеру.

**Технологічний процес змішування.** Технологія і апаратурне оформлення процесу змішування залежать від фізичного стану, параметрів, структури, технологічних властивостей вихідних компонентів і параметрів структури наповнених пластиків.

У технології отримання наповнених пластичних мас вихідні компоненти можуть перебувати в трьох різних станах: твердому сипучому, рідкому і в'язко-пластичному, що визначає вибір змішувального обладнання та механізми процесу змішування. Процес змішування можна здійснювати в системах: тверде сипуче – тверде сипуче; тверде сипуче – рідина і рідина-рідина. Залежно від фізичного стану вихідних компонентів розрізняють змішування сипучих середовищ (дисперсійне середовище – газоподібне) і змішування, в якому беруть участь рідини, що утворюють безперервну в об'ємі фазу (матрицю). Вибір виду змішувача визначається в'язкістю рідкого дисперсійного середовища і дисперснонаповненою композицією.

Напівфабрикати є вихідними продуктами для отримання виробів, наповнених волокнистими наповнювачами, зокрема, з використанням методів пресування. На відміну від різних видів армованих і наповнених виробів, властивості яких формуються безпосередньо в процесі виготовлення, напівфабрикати готуються заздалегідь і можуть зберігатися деякий час без погіршення технологічних характеристик. До напівфабрикатів із пластмас відносять волокніти на основі волокон великої довжини, премікси, скловолокніти, препреги.

Премікси – це термореактивні матеріали, наповнені волокнами, які широко застосовують у виробництві композитів. Як в'язуче використовують низьков'язкі ненасичені полієфірні смоли або їх розчини в мономерах, наприклад стиролі чи метилметакрилаті. Вміст скловолокна зазвичай становить 10–35%, причому оптимально – близько 25% волокон довжиною 10–20 мм. Додатково вводять приблизно 50% мінерального дисперсного наповнювача, що покращує текучість і властивості матеріалу. Тип системи тверднення (на основі перекисів чи гідроперекисів) визначає термін

зберігання преміксу. Порошкові наповнювачі розміром 0,5–50 мкм підвищують в'язкість, знижують усадку та додають твердість. До складу можуть входити згущувачі, пігменти та мастила. Для виготовлення преміксів застосовують низькошвидкісні z-подібні лопатеві змішувачі, де спочатку змішують в'язуче з наповнювачем, а потім додають волокна, щоб уникнути їх руйнування. Переробку преміксів здійснюють методами пресування, литтєвого пресування і лиття під тиском.

Препреги – це напівфабрикати у вигляді листового волокнистого наповнювача, попередньо просоченого в'язучим. Вони більш поширені, ніж премікси, оскільки дозволяють виготовляти великогабаритні вироби з полімерних композитів. Залежно від типу в'язучого препреги можуть перероблятися методами намотування, пресування чи штампування. Найчастіше використовують тканини, мати або полотна зі скловолокна, просочені поліефірними смолами, з вмістом 25–35% смоли, 25–40% порошкового наповнювача та 25–50% волокон. Для підвищення міцності додають безперервні односпрямовані волокна, невелику кількість вуглецевого волокна або скловолокно підвищеної жорсткості. Препреги зберігають у рулонах до 3–4 місяців перед переробкою. Використовують їх для виготовлення великогабаритних деталей простої конфігурації методом пресування.

Поряд з термореактивними в'язучими у виробництві препрегів знаходять застосування і термопластичні полімери. Це пов'язано в першу чергу з їх низькою вартістю, практично необмеженим терміном зберігання, а також можливістю отримання великогабаритних виробів без необхідності застосування високих тисків, наприклад, методами гарячого штампування і вакуум-формування. Отримання листових препрегів методами пресування економічно не вигідно через тривалість циклу пресування. Найбільш поширена технологія передбачає екструзію листа полімеру між двома шарами волокнистих матів, які зовні обкладаються термопластичною плівкою. При цьому вдається отримувати препреги з декількох шарів

полімеру з різним вмістом наповнювача – як волокнистого, так і дисперсного. Найбільш перспективним є використання в цілях отримання препрегів на основі термопластичних матриць стрічкових пресів безперервної дії.

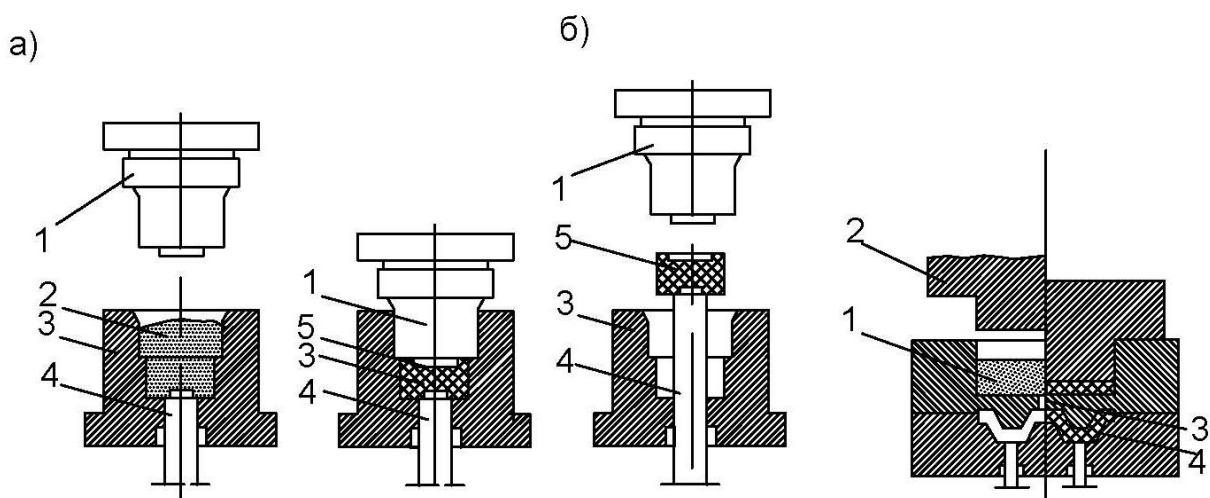
Волокніти – це композитні матеріали на основі хаотично сплутаних скляних волокон і фенольно-формальдегідних в'язучих. Їх отримують змішуванням скловолкна з розчином в'язучого, сушінням і частковим твердненням. Для підвищення діелектричних властивостей та термостійкості застосовують кремнеземне волокно з кремнійорганічними смолами. Основний метод переробки волокнітів – пресування при високому тиску, що обмежує виробництво великогабаритних деталей. Існують також скловолкніти типу ДСВ і ДСП з короткими волокнами, які можуть містити різні полімерні в'язучі. Найбільш поширені скловолкніти на основі фенолформальдегідних олігомерів у вигляді гранул, які легко дозуються і мають кращу текучість. Для термопластичних систем використовують поліаміди, полікарбонати та арамідні волокна, що забезпечують значно вищу міцність завдяки доброму змочуванню та меншому руйнуванню волокон.

**Пресування і литєве пресування.** Пресування – найважливіший метод формування виробів з термореактивних матеріалів. Іноді він застосовується і для виготовлення виробів з термопластів.

Суть методу пресування полягає в переведенні твердого в початкових умовах дисперснонаповненого матеріалу у в'язкотекучий стан і надалі формуванні виробів з розплаву під дією тепла і тиску. При цьому в результаті хімічної реакції затвердіння реактопласту, що проходить за підвищеної температури, відбувається утворення виробу, яке, зазвичай, має стійкість форми за температури пресування і не вимагає охолодження перед вийняттям з форми.

Під пресуванням зазвичай мається на увазі пряме (або компресійне) пресування, коли завантаження матеріалу, його формування в виріб і тверднення здійснюється безпосередньо в формоутворюючій порожнині прес-форми (рис. 2.25, а). Крім того, широко застосовується литтєве (або трансферне) пресування (рис. 2.25, б). В цьому випадку прес-матеріал завантажується в завантажувальну камеру прес-форми, де розплавляється, а потім розплав рухом пуансона подається через ливникову систему у формоутворювальну порожнину.

Рис.2.25. Схеми: а – прямого (компресійного) і б – ливарного пресування: 1 – пуансон; 2 – матриця; 3 – прес-матеріал; 4 – виріб; 5 – завантажувальна камера; 6 – ливникова система



Процес пресування здійснюється на спеціальних пресах – головним чином гідравлічних або рідше пневматичних прес-формах, що обігриваються.

Технологічний процес пресування складається з наступних основних операцій: підготовка і дозування прес-матеріалу; попередній підігрів; завантаження у форму і пресування; видалення готового виробу і його механічна обробка.

Основним різновидом сировини є прес-матеріали, які залежно від методу приготування можуть поставлятися як у вигляді порошків різної зернистості, так і в гранульованому вигляді з розміром гранул 3-5 мм. Порошок мають

високу сипучість, легко піддаються холодному таблетуванню. Широко застосовуються волокніти, в яких в якості наповнювача використовуються різні рубані волокна як органічного (бавовняні, рамі, сизаль, синтетичні тощо), так і мінерального (скляне, базальтове, азбестове тощо) походження.

Підготовка прес-матеріалу до переробки полягає у визначенні його технологічних характеристик і доведенні їх при необхідності до необхідних значень шляхом сушіння, подрібнення і інших операцій.

Таблетування. У переробці пластмас під таблетуванням розуміється процес холодного ущільнення прес-матеріалу перед його наступним гарячим пресуванням. Бажано, щоб таблетка була за формою і масою близькою одержуваного виробу, що істотно підвищує його якість. Таблетування є процесом холодного пресування, при якому прес-матеріал (прес-порошок) завантажується в матрицю і стискається пуансоном, один з яких може бути нерухомим (рис. 2.26, а). Можливість регулювання ходу пуансона дозволяє змінювати за необхідності масу таблеток і ступінь ущільнення прес-порошку. На практиці особливо зручні таблетки одного діаметра з різною висотою.

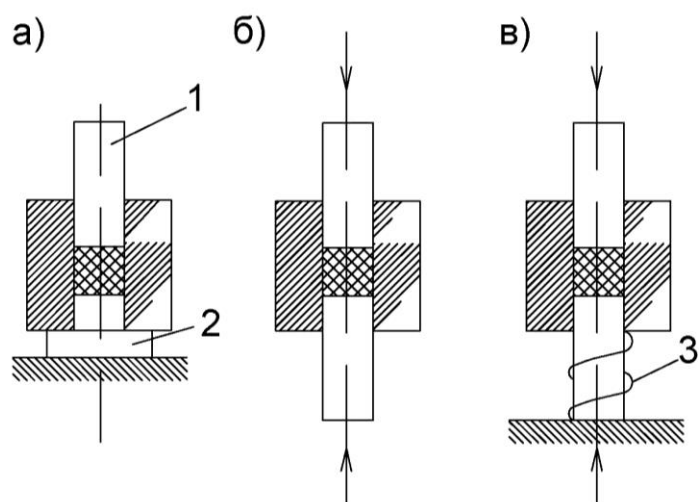


Рис.2.26. Схеми таблетування: а – одностороннє; б – двостороннє; в – з плаваючою матрицею; 1 – верхній пуансон; 2 – нижній пуансон; 3 – пружина

У процесі ущільнення в результаті внутрішнього тертя в прес-порошку відбувається істотне зменшення тиску по висоті таблетки і, як наслідок,

ступінь ущільнення таблетки по висоті виявляється різною. Це є причиною різної густини таблетки, що ускладнює її високочастотне нагрівання і погіршує розтікання прес-матеріалу у формі. Кращими властивостями володіють таблетки, отримані на ротаційних таблетмашинах, де в пресуванні беруть участь два пуансона - верхній і нижній (рис. 2.26, б).

Для полегшення процесу таблетування в прес-порошки вводять невеликі кількості мастил (стеарати). Важко таблетуються матеріали з волокнистими наповнювачами, іноді з цією метою застосовують гідравлічні преси.

**Пресування** – це процес, в якому матеріал, що знаходиться під тиском у формі, розплавляється, заповнює формуючий простір і витримується до повного затвердіння. Витримка починається з моменту створення тиску пресування в зімкнутій формі і закінчується в момент підйому пуансона і розмикання форми для видалення отриманого виробу.

Різні властивості матеріалу досягають своїх максимальних значень за різного часу тверднення, то вибір часу тверднення визначається призначенням пресованих виробів. Збільшення тривалості витримки не завжди веде до подальшого поліпшення властивостей, а іноді дає і протилежний результат. Витримка є найбільш тривалою операцією циклу пресування, і тому зниження витримки при пресуванні має велике значення для підвищення продуктивності процесу пресування. Під час пресування виробів, які необхідно охолоджувати під тиском (такі як вироби з пошарових пластиків), витримка під час охолодження враховується окремо; її тривалість може бути дуже значною через низьку теплопровідність і швидко зростає з ростом товщини пресованих виробів.

Литтєвим пресуванням вдається отримувати вироби, що відрізняються складним профілем (дрібномодульні зубчасті колеса), з різною товщиною у різних перерізах, вироби з тонкої арматурою, складними тонкими вставками, різьбовими знаками. Крім того, виготовлені цим методом вироби відрізняються підвищеною точністю розмірів з малими допусками і з мінімальною кількістю облою, що часто може мати вирішальне значення.

На рис. 2.27 представлені три основні різновиди прес-форм для прямого пресування. У прес-формі відкритого типу при змиканні прес-форми матриця і пуансон не стикаються. Вони розділені зазором, заповненим розплавом, завдяки чому на розплав і передається зусилля пресування. Такі прес-форми прості за конструкцією, завдяки відсутності з'єднань матриці з пуансоном вони довговічні, забезпечують точне дотримання розмірів виробів по висоті (надлишок розплавленого прес-матеріалу впливає в зазор).

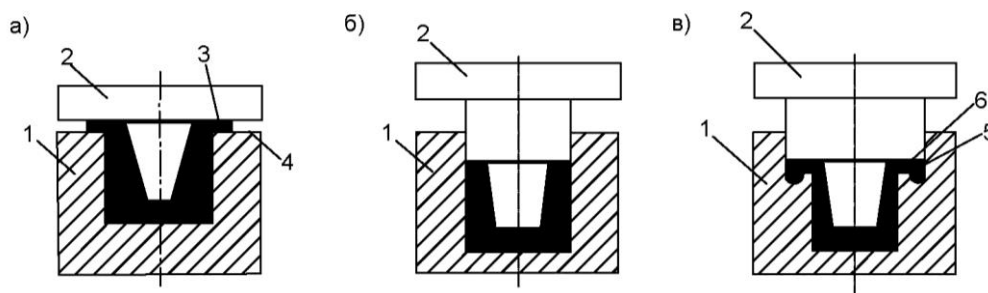


Рис. 2.27. Типи прес-форм для прямого (компресійного) пресування: а – відкрита; б – закрита; в – з перетіканням; 1 – матриця; 2 – пуансон; 3 – облой; 4 – зазор; 5 – відтискний рант; 6 – канал пресування

Закриті поршневі прес-форми (рис. 2.56, б) вимагають точного дозування прес-матеріалу. Крім того, наявність з'єднання пуансон-матриця, можливість заповнення його зазору в'язким викликає прискорений знос цієї оснастки. Прес-форми напівзакритого типу з перетіканням (рис. 2.56, в) характеризуються кращими властивостями типів прес-форм, описаних вище. Певний недолік напівзакритих прес-форм полягає в деякому збільшенні площі пресування, що в свою чергу вимагає зростання зусилля пресування.

**Лиття під тиском.** Литтям під тиском виробляють штучні вироби. Цей спосіб є найбільш поширеним при переробці більшості промислових термопластів. Його значно рідше використовують також для виготовлення деталей з деяких різновидів реактопластів. До основних переваг лиття під тиском відносяться: універсальність, висока продуктивність в режимі автоматизованого процесу; висока точність одержуваних виробів,

можливість виготовлення деталей досить складної геометричної форми, що є неможливим при використанні будь-яких інших технологій. Крім того, литтям під тиском виробляють вироби армовані, гібридні, порожнисті, багатобарвні, зі спінуючих пластиків. Метод дозволяє формувати вироби масою від часток грама до десятків кілограмів.

Під **екструзійним** виробництвом розуміють спосіб переробки полімерних матеріалів безперервним протискуванням розплаву через формуючу головку, геометрична форма вихідного каналу якої визначає профіль одержуваного виробу або напівфабрикату. Близько половини вироблених в світі термопластів переробляються у вироби цим способом. Екструзією отримують плівки, листи, труби, шланги, капіляри, прутки, різні за складністю профілі, наносять полімерну ізоляцію на дроти, виробляють багат шарові різноманітні за конструкцією і поєднанню застосовуваних пластмас гібридні вироби. Переробка вторинної полімерної сировини і гранулювання також виконуються із застосуванням екструзії. Основним обладнанням екструзійного процесу є шнековий прес або екструдер, оснащений формуючою головкою. У екструдері полімерний матеріал розплавляється, пластифікується і потім подається в головку.

Полімеркомполімерні вироби також виготовляються методом 3D-друку.

Метод FDM (Fused Deposition Modeling) полягає у пошаровому наплавленні розплавленого полімерного композиту через сопло екструдера. Кожен шар накладається на попередній, утворюючи тривимірну деталь. Цей метод найбільш поширений завдяки простоті та доступності обладнання. Він дозволяє працювати з різними композитними наповнювачами, але поверхня, що потребує додаткової обробки. Матеріали: PLA+CF, ABS+GF, PETG+CF, Nylon+CF, PC+CF.

У методі SLA/DLP (Stereolithography / Digital Light Processing) використовується рідкий фотополімер, який полімеризується під дією лазера (SLA) або світлового проектора (DLP). Процес відбувається у ванні зі смолою, де кожен шар засвічується відповідно до моделі. Цей метод

забезпечує надзвичайну точність і гладку поверхню виробів. Після друку деталі потребують промивання у спирті та додаткового затвердіння під ультрафіолетом. Недоліком є відносна крихкість матеріалів та висока вартість. Матеріали: фотополімерні композити з домішками кераміки, скла, металевих порошків.

Метод SLS (Selective Laser Sintering) базується на спіканні порошку полімерного композиту лазером. Порошок рівномірно розподіляється по платформі, а лазер вибірково спікає потрібні ділянки. Цей метод дозволяє створювати міцні та складні деталі з високою точністю. Він використовується переважно у промисловості через високу вартість обладнання. Матеріали: поліамідні композити (PA+GF, PA+CF), полімери з керамічними чи металевими домішками.

У технології MJF (Multi Jet Fusion) порошок полімеру наноситься на платформу, після чого спеціальні агенти розпилюються струменевими головками. Інфрачервоне випромінювання вибірково спікає ті ділянки, де нанесено поглинаючий агент. Це забезпечує швидший процес друку порівняно з SLS та рівномірні механічні властивості по всьому виробу. Матеріали: поліамідні композити (PA11+CF, PA12+GF), інженерні полімери з наповнювачами.

Метод CFF (Continuous Filament Fabrication) поєднує друк полімерної матриці з безперервними волокнами усередині шарів. Базовий полімер (наприклад, Nylon) друкується як основа, а вуглецеве, скляне чи кевларове волокно укладається всередину для армування. Це створює деталі з міцністю, близькою до металевих, які значно легші. Метод використовується у промисловості, авіації та автомобілебудуванні для виготовлення надміцних конструкцій. Матеріали: Nylon як матриця + безперервні волокна (Carbon Fiber, Kevlar, Glass Fiber).

## Тема 3. МЕТАЛЕВІ КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ

### 3.1. Поняття про металеві композитні матеріали

Металеві матричні композити (ММС) – це матеріали, де в металевій матриці (алюміній, магній, титан, сталь тощо) рівномірно розподілені частинки або волокна кераміки чи іншого металу. Вони поєднують легкість і пластичність металів із високою міцністю та зносостійкістю кераміки, що робить їх придатними для застосування в авіації, автомобілебудуванні та електроніці.

Застосовують в авіації та космосі – елементи літаків і ракет (наприклад, шасі F-16 з титановим ММС); автомобілебудуванні – гальмівні диски, поршні, шатуни, привідні вали (Ford, Honda, Toyota, Porsche застосовують ММС у двигунах); електроніці – теплопровідні підкладки (Al-SiC, Al-Graphite), матеріали для потужних модулів; спорті – велосипедні рами з алюмінієвих ММС, деталі висококласного спорядження; інструментах – різальні інструменти з карбіду вольфраму в кобальтовій матриці.

Металеві матричні композити складаються з металевої матриці (безперервної фази) та армуючого матеріалу (волокна, частинки, «вуса»). Армування може бути безперервним (мононитки, волокна) або дискретним (короткі волокна, порошки, частинки). Матрицею є зазвичай легкі метали – алюміній, магній, титан. Для високих температур використовують кобальт або сплави на його основі. Для армування найчастіше застосовується кераміка ( $Al_2O_3$ , SiC), іноді інші метали (сталь, бор).

МКМ мають високу міцність на розрив і жорсткість за низької густини; зносостійкість і твердість завдяки керамічним частинкам; підвищену теплостійкість у порівнянні з полімерними композитами. Міцність металевих матриць в МКМ не має вирішального значення, тому вибір матричного металу визначається вимогами сумісності його з матеріалом арматури, а також технологічними та експлуатаційними характеристиками КМ. Сумісність забезпечує здатність арматури зберігати форму та структуру, а отже й високу міцність як в процесі виготовлення МКМ, так і в умовах його

експлуатації. Найбільш гостро проблема сумісності виникає в МКМ, де арматурою є металеві волокна, оскільки вони схильні до хімічної взаємодії з матрицею та взаємної дифузії. Ці явища можуть призвести до розчинення і рекристалізації волокон, виникнення крихких фаз на границі розділу волокно-матриця і, як наслідок, до знеміцнення арматури та матеріалу в цілому.

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

Дуже перспективні для жароміцних МКМ на алюмінієвій основі матричні матеріали типу САП (спечений алюмінієвий порошок), які являють собою алюміній, зміцнений дисперсними частинками оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ . Вихідним продуктом для отримання цих матеріалів служить найтонша алюмінієва пудра, яка містить 6–22%  $Al_2O_3$ , з якої брикетуванням, спіканням і подальшим прокатуванням отримують листи САП. Головна перевага САП в їх високій жароміцності. Навіть при температурі 500 °С їх міцність становить 80–120 Н/мм<sup>2</sup>. Крім того, ці матеріали добре обробляються тиском і різанням, мають високу корозійну стійкість.

Титан і його сплави мають цінні фізико-механічні властивості: за малої густини (4500 кг/м<sup>3</sup>) титанові сплави можуть мати границю міцності від 500 (для нелегованого титану) до 1500 Н/мм<sup>2</sup> (для сплавів). Тому за абсолютною і тим більше питомою міцністю він перевершує сплави алюмінію та магнію і

багато легуваних сталей в широкому діапазоні температур 20–500 °С. Технічний титан ВТ1 і більшість сплавів титану, наприклад ВТ5, ВТ3, ВТЛ-1, мають хороші ливарні властивості і застосовуються для виробництва фасонних й тонкостінних виливків. Дрібні фасонні виливки (до 15 кг) виготовляють литтям в оболонкові форми з графіту. Титан і його сплави можна обробляти тиском, особливо в гарячому стані в інтервалі температур 1200–600 °С, всіма відомими способами. Особливо високу пластичність сплави титану набувають при нагріванні вище 850 °С (в області β-фази), коли гратка металу кубічна об'ємно центрована. Технологічна пластичність титану зменшується зі збільшенням ступеня його легування.

З металевих матриць на основі заліза, нікелю і кобальту при створенні МКМ найчастіше застосовують окалиностійкі та жароміцні сталі й сплави. Окалиностійкими (жаростійкими) зазвичай називають сталі та сплави, стійкі проти руйнування поверхні в газових середовищах при нагріванні вище 550 °С і працюють в ненавантаженому або легконавантаженому стані. Прикладами жаростійких вітчизняних сплавів можуть бути нікелеві сплави системи нікель-хром (ніхроми) з добавками W, Mo, Al, Ti. Введення в ці сплави значної кількості хрому (20–40%) підвищує опір окисленню, а інші легувальні добавки призначені для збільшення термічної стійкості. Армування таких сплавів тугоплавкими волокнами дозволяє різко підвищити їх жароміцність і використовувати при температурах, на 150–200 °С вищих, ніж робочі температури неармованих матриць.

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

стабільність границь між зернами. Такими сплавами є, наприклад, деформовні сплави EI437A, EI437B, EI617 та ін.

МКМ з ливарних жароміцних сплавів виготовляють переважно рідинофазними методами (лиття, просочування), а також методами порошкової металургії (пресування – спікання, гаряче і динамічне гаряче пресування). Методами порошкової металургії стало можливо отримувати МКМ з матрицею з особливо тугоплавких металів – ніобію, вольфраму, молібдену та сплавів на їх основі. Найчастіше такі матриці піддають дисперсному зміцненню частинками тугоплавких сполук приблизно рівноважної форми з розмірами в межах 0,01–0,1 мкм. Волокнистими наповнювачами (вусами, волокнами тугоплавких сполук) ці матриці армують для того, щоб надати їм особливі експлуатаційні характеристики – ударостійкість, термостійкість, спеціальні фізичні властивості.

### **3.2. Методи виготовлення металевих композитних матеріалів**

Отримання МКМ, армованих ниткоподібними кристалами, ведуть у дві стадії: 1) переробка волокон, 2) виготовлення самого композиту. Оскільки вирощені ниткоподібні кристали дуже відрізняються за розмірами, ступенем досконалості кристалічної структури та поверхні, а також за механічними властивостями, перш за все треба відділити якісні вуса і розсортувати їх за розмірами.

Класифікацію вусів за площею поперечного перерізу, довжиною або за обома цими розмірами проводять рідинним чи повітряним методом.

Рідинне сортування застосовують для найтонших ниткоподібних кристалів (1–5 мкм, довжина 100–1000 мкм). На ниткоподібні кристали багатьох речовин необхідно наносити металеві покриття, щоб забезпечити змочування вусів розплавом матриці, запобігти пошкодженню їх при переробці (транспортування та введення в композицію), уникнути хімічної взаємодії з матрицею, надати їм орієнтування в матеріалі. Таким чином, покриття не тільки полегшують процес отримання композиції і служать

зоною передачі матрицею напружень волокнам, а й значною мірою впливають на експлуатаційні властивості МКМ цієї групи.

Існує кілька способів нанесення покриття на вуса: хімічне парофазне осадження, розпорошення, вакуумне випаровування, електроліз, занурення в систему метал – органічна зв'язка, яка видаляється. Найбільш поширені перші два способи. Хімічне парофазне осадження з карбонілів і галогенідів застосовують, наносячи на вуса Ni, Ti та W. Методом розпилення, іонним бомбардуванням металеві мішені в середовищі аргону наносять покриття з найрізноманітніших металів і сполук – нікелю, титану, міді, вольфраму, ренію, молібдену, танталу, ніхромів, сталі, хрому, алюмініда нікелю, бориду вольфраму та ін.

Процеси осадження полягають в хімічному або електролітичному осадженні молекул матриці на поверхню ниткоподібних кристалів з пари або розчину. Металеві покриття малої товщини (до 1 мкм) застосовують для змочування або створення електропровідного шару на волокні, яке не є провідником. Товсті покриття (десятки і тисячі мікрометрів) після ущільнення можуть виконувати роль матриці. Хімічним осадженням з пари на ниткоподібних кристалах  $Al_2O_3$  отримують товсті покриття з нікелю, його сплавів з вольфрамом і ніхромом. Електролітичне осадження матриці застосовують в процесі осідання вусів на електрод (співосадження); при використанні арматури у формі матів або пасом, які в подальшому піддаються ущільненню; при осадженні на пучок волокон суцільного покриття з заповненням всіх пустот (електролітичне формування).

Рідинофазні процеси засновані на використанні в процесі виготовлення МКМ розплавлених матриць. Найбільш широко застосовують просочення, тому що проникнення (інфільтрація) розплавленої матриці в пучки вирівняних вусів або в неорієнтовані мати не призводить до значних розривів армувальних волокон. Успішно просочують каркаси з вусів тільки такими металами, як Al, Cu, Ag. Для інфільтрації, наприклад, алюмінію в упаковані пучки сапфірових волокон арматуру попередньо металізують ніхромовим

покриттям, яке забезпечує просочення волокон під дією капілярних сил. Для більш тугоплавких металів використовують гаряче пресування в присутності рідкої фази. Отримані заготовки МКМ можна прокатувати, витягати або видавлювати в гарячому стані. Однак, щоб вуса не зруйнувалися, операції формозміни проводять дуже обережно. Через небезпеку руйнування найважче обробляти композиції з хаотичним розташуванням волокон. Якщо ж волокна орієнтовані і не доторкаються одне до одного, такі МКМ можна успішно екструдувати і прокатувати (поперек волокон).

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

Розробляючи технологію отримання МКМ методами пластичної деформації, лиття або порошкової металургії, слід враховувати природу волокна і матриці та відповідно до цього призначати режими – температуру, деформацію, час, швидкість, середовище і т. п. Для всіх технологічних процесів одержання таких МКМ загальними є стадії:

- очищення поверхні волокон і матриці – миття, чищення, сушіння;
- об'єднання волокон і матриці – об'єднання шарів матричних елементів і волокон або приготування каркаса з волокон в ливарній формі під заливку матричним металом;
- отримання компактних МКМ методами пластичної деформації, порошкової металургії або лиття, або комбінацією цих методів.

Поверхня волокон і матриці, як правило, забруднена різними оксидними плівками, домішками різних речовин, технологічними мастилами. Ступенем чистоти контактних ділянок компонентів МКМ визначається міцність, а іноді

й сама можливість з'єднання волокна та матриці. Для очищення волокон і матриці застосовують такі способи: миття; хімічне і електрохімічне очищення; механічне очищення; очищення в органічних розчинниках; ультразвукове очищення.

Миття проводять зануренням у ванну, струменевим очищенням, очищенням парою, циркуляцією мийного розчину, комбінованими прийомами з використанням ультразвуку та механічного очищення. Як мийну речовину застосовують розчини лужних металів, поверхнево-активних речовин (ПАР), кислотні розчини тощо. Розчин каустичної соди особливо ефективний для очищення титанових сплавів. Алюміній, мідь і сталь успішно обробляються в силікатних розчинах, при гідролізі яких утворюється кремнієва кислота. Оскільки остання знаходиться в колоїдному стані, частинки забруднень, змиті з поверхні металу, що очищається, переходять у суспензію і повторно не осідають. Недолік лужних розчинів полягає в можливості роз'їдання поверхні, що очищається. Щоб попередити це явище, в розчин вводять інгібітори. Так, для обробки алюмінієвих смуг які інгібітори використовують солі хромової кислоти (концентрація 6–15%) і азотну кислоту (концентрація 20%). Нейтральні мийні засоби – органічні розчини синтетичних мил – найчастіше застосовують як поверхнево-активні добавки до лужних розчинів. При очищенні зануренням у ванну їх вміст 5–10%, а при струменевому очищенні – 0,25 ... 2,0%. Для очищення сталевого дроту ефективний 2%-ний розчин соляної кислоти з добавками хромового ангідриду.

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

більшою, ніж хімічне, продуктивністю.

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

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

Ультразвукова обробка дозволяє інтенсифікувати процес очищення металів. Механізм ультразвукового очищення – це фізико-хімічний процес, в якому поряд з хімічною взаємодією між розчинником і забрудненням має місце акустична кавітація, що виникає в рідині при коливаннях її з частотою 20-40 кГц. При кавітації виникають два типи бульбашок, одні з яких закриваються з генеруванням ударного імпульсу, інші існують багато періодів, пульсуючи відносно положення рівноваги. Бульбашка, що пульсує, поступово входить під плівку забруднення та руйнує її. Бульбашка, яка закривається, руйнує плівку забруднення під дією ударної хвилі, що виникає. Ефективність ультразвукового очищення залежить як від параметрів ультразвуку, так і від властивостей розчинника (його поверхневого натягу, в'язкості, температури, вмісту газів). При ультразвуковому очищенні жирових забруднень застосовують слаболужні розчини з добавками поверхнево-активних речовин. Наприклад, безперервне очищення вольфрамового дроту від графітового мастила (аквадага) проводять в 10%-му розчині їдкого натру при температурі 80–85 °С. Розчин їдкого натру знаходиться в ваннах, в дно яких вмонтовані магнітострикційні перетворювачі ультразвукових коливань. Дріт очищається, пересуваючись в ваннах в безпосередній близькості від поверхні перетворювачів. Міцні оксидні плівки зазвичай видаляють кислотним травленням. При дії ультразвукових коливань поряд з розчиненням шару окалини важливу роль відіграють бульбашки водню, що утворюється в результаті взаємодії металу з

кислотою. Якщо інтенсивність ультразвуку понад 2 Вт/см<sup>3</sup> і має місце кавітаційний режим, то очищення окалини з поверхні вуглецевих сталей травленням прискорюється в 2 рази. Очищення нержавіючої сталі IX18H9T і титанових сплавів OT4 і BT1 під дією ультразвуку прискорюється в 3 рази.

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

**Отримання МКМ методами порошкової металургії.** Розглядаючи способи отримання МКМ, армованих ниткоподібними кристалами, ми вже згадали деякі методи порошкової металургії: гаряче пресування, екструзія, пресування та спікання. Ці та інші способи порошкової металургії успішно застосовуються для виготовлення МКМ, армованих неперервними й короткими волокнами, а також матами і сітками з волокон. Способи порошкової металургії дозволяють отримувати МКМ із заданою пористістю, змінювати в широкому діапазоні концентрацію волокон. Вони піддаються механізації та автоматизації.

Тому коло композицій, одержуваних з металевих порошоків і волокон, досить широке. До недоліків цих способів слід віднести труднощі рівномірного розподілу волокон в об'ємі матриці через утворення клубків волокон в ході перемішування, а також через можливість пошкодження тендітної арматури в процесі подальшого ущільнення.

Підготовка шихти – дуже відповідальна операція – полягає в отриманні

рівномірних сумішей порошку матричного металу з волокнами. Змішування здійснюють, в основному, механічним і хімічним способами.

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

Хімічний спосіб змішування полягає в осадженні на поверхні волокон матричного матеріалу хімічних сполук з розчинів. При цьому можна отримувати досить рівномірний розподіл складових. Після мокрого або хімічного змішування в більшості випадків шихту потрібно підсушити. Температура сушіння зазвичай не перевищує 100–110 °С. Якщо суміш не схильна до окислювання, то сушити її можна в повітряній атмосфері. У багатьох же випадках застосовують вакуумні сушильні шафи. Суміші, складені з компонентів з різними питомими вагами, насухо сушити не рекомендується, оскільки при зберіганні шихти та її розвішуванні складові можуть розділитися за питомими вагами.

Пресування застосовують для ущільнення шихти, надання їй заданої форми і розмірів. Здійснюють його в прес-формах на пресах або молотах, гідростатичним способом, екструзією, прокатуванням, вібраційним ущільненням, вибухом й ін. У разі пресування в прес-формах тиск на шихту передається через пуансони. Після зняття тиску заготовка випресовується з

матриці. У процесі пресування між порошком і стінками пресформи виникають сили тертя, що зростає зі збільшенням тиску пресування. Це призводить до значного перепаду тисків по висоті пресування. Сили тертя виникають і між поверхнями пуансонів та заготовки. Нерівномірність у розподілі тиску призводить до нерівномірності ущільнення шихти в різних місцях спресованої заготовки. Крім того, рівномірному ущільненню матриці перешкоджає наявність порівняно жорстких волокон.

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

Гідростатичне пресування полягає в тому, що шихту засипають в еластичну оболонку (гума, свинець) і піддають всебічному гідростатичного стиску. Процес здійснюють у герметичних камерах з використанням таких робочих рідин, як мастило, вода, гліцерин та ін. Під дією тиску пресовані частки переміщуються до центра заготовки. Для гідростатичного пресування характерна відсутність зовнішнього тертя. У зв'язку з цим нерівномірність щільності по об'єму виробу значно менша, ніж при звичайному пресуванні. Цей варіант гідростатичного пресування може застосовуватися для отримання виробів складної конфігурації. Інший варіант гідростатичного пресування полягає в тому, що еластична оболонка поміщається в жорстку прес-форму і грає одночасно роль як оболонки, так і середовища для передачі ізостатичного тиску. Цим способом можна виготовляти труби або стержні, причому, якщо забезпечити відсутність руйнування заготовок при їх видаленні з пресформи, то практично відпадають обмеження на відношення довжини до діаметра виробу.

Формування МКМ екструзією можна здійснити двома способами. При першому обтискаються в матриці і продавлюються через мундштук суміші з волокон і порошоків зі зв'язками (пластифікаторами) – в'язкими рідинами типу розчину бакеліту, парафіну та ін. Щоб надати такій шихті потрібну форму,

потрібне незначне ущільнення, здійснюване в мундштуці. Пластифікатор пов'язує частки, що екструдуються, та створює сприятливі умови для закінчення формування маси через мундштук. За другим способом мундштучному пресуванню підлягають нагріті заготовки, отримані безпосередньо з шихти армованого матеріалу або пресуванням – спіканням або гарячим пресуванням. Так отримують різні профілі – прутки, труби, кутики та ін. Перевага мундштучного пресування полягає в можливості отримувати великі за довжиною вироби з рівномірною щільністю з МКМ, які погано пресуються.

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

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

Під час пресування виробів в прес-формах волокна орієнтуються в площинах, нормальних до стискального зусилля, в самих площинах вони орієнтовані хаотично. Екструзія і прокатування дозволяють створити одно-спрямовану структуру композицій, що є важливою перевагою цих способів.

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

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

Метод шлікерного лиття досить перспективний, особливо для виготовлення армованих виробів складної конфігурації. У нього є два різновиди. Перший полягає в тому, що з порошку матриці і волокон готують шлікер, який заливають у форму. Отриманий композит сушать і обпалюють. Вміст волокон при цьому способі не перевищує 5–10%.

Рідиною для приготування шлікера може служити вода з добавками хлорного заліза, соляної кислоти, алгіната амонію та ін. Добавки запобігають утворенню грудок, сприяють утворенню стійких колоїдних суспензій та покращують умови змочування. Для шлікерного лиття важких порошків як рідини використовують гліцерин, розплав парафіну та ін. Розміри частинок порошку зазвичай не перевищують 5–10 мкм, оскільки великі частки, не

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

При **гарячому пресуванні** суміщені процеси пресування та спікання. Температура гарячого пресування зазвичай складає 0,5–0,8 температури плавлення матриці. Завдяки нагріванню ущільнення відбувається набагато інтенсивніше, ніж при роздільних операціях пресування та спікання. Цим методом можна отримувати практично безпористі вироби. За характером явищ, що відбуваються при гарячому пресуванні, цей процес ближче до спікання, ніж до пресування. В залежності від величини прикладених навантажень і наявності недосконалостей в кристалічній будові пресованих матеріалів в основі зміни щільності при гарячому пресуванні можуть лежати процеси пластичної деформації та дифузії. Зовнішній тиск при гарячому пресуванні підсумовується з капілярними тисками, які зумовлюють вільне спікання брикетів. Важлива перевага методу – можливість запобігти руйнуванню крихких волокон в процесі ущільнення. При гарячому пресуванні для отримання матеріалу з заданою пористістю потрібний значно менший тиск, ніж при пресуванні з наступним спіканням. Крім того, процес гарячого пресування характеризується застосуванням більш низьких температур і меншим часом витримки, що дає можливість у ряді випадків уникнути рекристалізації та небажаної хімічної взаємодії.

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

устаткування. Незважаючи на це, гаряче пресування широко застосовується для виготовлення армованих матеріалів.

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

## Тема 4. КЕРАМІЧНІ КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ

### 4.1. Поняття про керамічні композитні матеріали

Типовими представниками неорганічних полімерних в'язучих є силікати, кераміка, нітриди, бориди та карбіди. Їх активне поширення як в'язучих пояснюється не лише доступністю сировини, але й притаманними специфічними властивостями, що обумовлені високою міцністю атомних зв'язків, що утворюють полімерний ланцюг. Неорганічні полімерні в'язучі дозволяють використовувати як наповнювачі високоміцні волокна, сітки, завдяки чому отримують КМ з заданими властивостями.

Найпоширеніші в машинобудуванні керамічні КМ (ККМ), що створені на основі оксидів металів і безкисневих сполук: карбідів, боридів, силіцидів, нітридів. Матриця ККМ являє собою неорганічний матеріал отриманий спіканням неметалевої мінеральної сировини.

За видом сировини розрізняють оксидну (технічну) кераміку, отриману на основі оксидів металів і безоксидну з безкисневих сполук типу карбідів. За структурними ознаками ККМ ділять на 5 груп: дисперсні, армовані неорієнтованими волокнами, ниткоподібними кристалами, армовані орієнтованими волокнами, шарові, грануло-шарові.

Дисперсні складаються з матриці і наповнювачів, що рівномірно розподілені по об'єму матеріалу. В армованих ККМ волокноподібний наповнювач розташований довільно або орієнтовано.

Високоміцні матеріали армують Ti, Be, W, Mo, B, SiC, вуглеволокном та скловолокном. З метою виготовлення теплозахисних та жароміцних ККМ застосовують керамічні волокна. Сировиною для них є  $Al_2O_3$ , TiC,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$  тощо. Також активно використовують наповнювачі у вигляді ниткоподібних кристалів на основі  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  та інших сполук направленою кристалізацією. Шарові ККМ містять компоненти, що розташовані у вигляді шарів різного складу. Наповнювачем в таких матеріалах переважно є металева фольга.

Грануло-шарові ККМ складаються з компонентів у вигляді гранул. Грануло-шарові і шарові залежно від технологій отримують спіканням або пресуванням.

Виробництво керамічних матричних композитів (СМС) складається з трьох основних етапів: формування волоконного препрому, інфільтрації матриці та остаточної механічної обробки. Формування препрому: волокна (часто у вигляді тканин, джгутів або плетінь) укладають у потрібну форму за допомогою методів, схожих на технології пластмас – намотування, ткацтво, плетіння (це створює волоконний каркас – препром).

Інфільтрація матриці: на цьому етапі пори між волокнами заповнюються керамічним матеріалом; тут застосовуються різні технології, які визначають властивості кінцевого композиту. Основні методи інфільтрації матриці:

1. Хімічне осадження з газової фази (СVI). Волоконний препром поміщають у газову суміш (наприклад, метан + аргон для вуглецю, або водень + метилтрихлорсилан для SiC). При високій температурі газ розкладається, і тверда фаза осідає між волокнами. **Перевага**: рівномірне покриття волокон. **Недолік**: залишається пористість ~10–15%.

2. Піроліз полімерів (LPI/PIP). Препром просочують полімером (вуглецевим або прекерамічним), який після термообробки перетворюється на кераміку. Процес повторюють кілька разів (5–8 циклів), щоб зменшити пористість. **Перевага**: технологічна простота. **Недолік**: пористість близько 15%, потребує багато циклів.

3. Хімічна реакція (LSI). Матеріал у препромі реагує з іншим елементом, утворюючи кераміку. Наприклад, пористий C/C-препром просочують рідким кремнієм, який реагує з вуглецем і утворює SiC. **Перевага**: низька пористість (~3%). **Недолік**: висока температура (>1414 °C), складність контролю процесу.

4. Спікання за низьких температур. Застосовується для оксидних композитів. Використовують прекурсори, які дозволяють спікати при 1000–

1200 °С (нижче за температуру руйнування волокон). **Перевага:** можливість роботи з оксидними волокнами. **Недолік:** висока пористість (~20%).

5. Електрофоретичне осадження. Заряджені частинки керамічного порошку переміщуються у препром під дією електричного поля. **Перевага:** потенційно рівномірне заповнення. **Недолік:** метод ще не має промислового застосування.

Фінішна обробка: після утворення матриці проводять шліфування, свердління чи фрезерування (зазвичай алмазними інструментами); за потреби додають покриття або просочення для зменшення пористості.

#### 4.2. Карбон-вуглецеві керамічні матеріали

Вуглець-вуглецеві композитні матеріали (рис. 4.1) – це новий тип матеріалів з чудовими експлуатаційними характеристиками, що виготовляються з вуглецевого волокна та вуглецевої матриці і піддаються високотемпературній термічній обробці. Ці матеріали мають характеристики високої міцності, великого модуля, стійкості до високих температур і корозійної стійкості. Тому вони широко використовуються в аерокосмічній галузі, автомобілебудуванні, суднобудуванні, хімічному обладнанні та інших галузях. Їх можна використовувати для утеплення, теплоізоляції та збереження тепла.

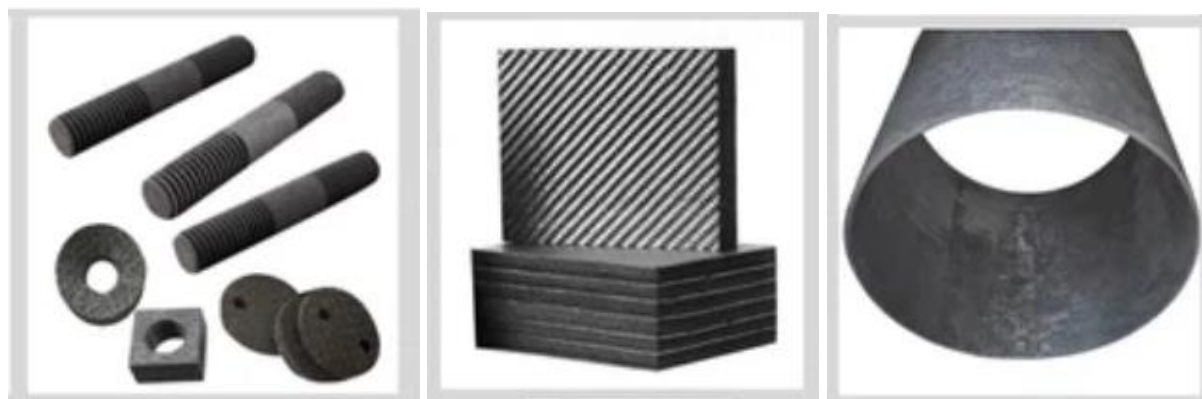


Рис. 4.1 Вироби з карбон-вуглевих КМ

Вуглець-вуглецевий композит, який також часто називають армованим вуглецем-вуглецем. Ці матеріали стійкі до високих температур (безкисневі

умови), мають високу механічну міцність при високих температурах (понад 3000 °C), малу вагу і високу питому міцність. Зокрема, ці матеріали мають хороші поглинаючі властивості для певних хвиль. Тому вуглець-вуглецеві композиційні матеріали широко використовуються в аерокосмічній та військовій галузях.

Виробництво вуглець-вуглецевих композитів. Спочатку вуглецеві волокна вплітають у тканину або мат, щоб створити вуглець-вуглецеві композити. Тому ці волокна просочуються вуглецевою матрицею, зазвичай за допомогою процесу, який називається хімічною інфільтрацією парів (CVI). Волокна скріплюються матрицею, утворюючи таким чином міцну структуру. Потім цей композит нагрівають до високих температур, щоб розвинути його аеропротупльсивні властивості. Це виробничий процес, який дає змогу значно розширити можливості кастомізації; кінцевий продукт може бути оптимізований для певних застосувань. В результаті виходить матеріал з надзвичайно високою міцністю і малою вагою з чудовими тепловими характеристиками.

Типи вуглець-вуглецевих композитів. Найпоширеніший тип – це композити, армовані вуглецевим волокном. Вони мають структуру з вуглецевих волокон всередині вуглець-на основі матриці. Волокна забезпечують міцність і жорсткість, а матриця - стабільність і довговічність. Результатом такого поєднання є те, що армовані волокнами композити добре підходять для сухожилів і високопродуктивних застосувань. Деякі вуглець-вуглецеві композити армовані керамічною матрицею. Кераміка додає стійкості до зносу та термічних ударів. Це робить ці композити ще більш стабільними та термостійкими, що ідеально підходить для використання в екстремальних умовах, наприклад, у ракетних соплах або гальмівних дисках.

Вуглець-вуглецеві композити широко використовуються в аерокосмічній галузі як вуглець-вуглецеві композити. Вони витримують екстремальні температури і забезпечують значну міцність при малій вазі, що

робить їх ідеальними для використання в компонентах реактивних двигунів, гальмівних системах і теплових екранах.

Вуглець-вуглецевий композитний матеріал, з якого виготовлені гальмівні колодки, має невелику вагу, низький коефіцієнт тертя та високу гальмівну здатність при високих температурах.

Як конструкційні матеріали для літаків, вони міцні та стійкі до корозії, а фюзеляж не деформується і не піддається корозії при тривалій експлуатації.

Вуглець-вуглецеві композитні матеріали можна використовувати для плавлення кремнієвих матеріалів у вакуумні печі для вирощування високоякісних монокристалів. Він забезпечує високоякісне теплове поле для процесу вирощування монокристалів CZ для забезпечення структурної цілісності монокристал.

Завдяки своєму використанню у військовій галузі, вуглець-вуглецеві композити застосовуються у багатьох сферах, таких як компоненти ракет, бронебійні снаряди та теплові екрани. Навіть оборонні технології вимагають сенсорів, здатних працювати в екстремальних умовах температури і тиску.

### **4.3 Кермети**

Кермети – це металокерамічні композити, які поєднують властивості кераміки та металів. Вони утворюються шляхом спікання порошків металів (нікель, кобальт, молібден тощо) з керамічними матеріалами (карбіди, оксиди, бориди). У результаті формується структура, де керамічна фаза рівномірно розподілена в металевій матриці.

Металокераміки поєднують важливі конструкційні та експлуатаційні властивості металів і неметалів. Вони мають велику міцність, високу зносо- й теплостійкість, антикорозійні властивості. Застосовуються як антифрикційні або захисні покриття деталей, як самостійні конструкційні матеріали в авіабудуванні, автомобілебудуванні, транспортному і хімічному машинобудуванні, електроприладобудуванні, турбобудуванні та інших галузях промисловості.

Кермети класифікують за співвідношенням фаз. Якщо металеві властивості посилюються керамікою, говорять про інфракермети. Якщо ж керамічні властивості покращуються завдяки металевій матриці – це ультракермети. Частка керамічної складової може становити від 15% до 85% об'єму, залежно від потрібних характеристик.

Металева фаза металокерамічних матеріалів може містити Cr, Ni, Al, Fe, Co, Ti, Zr та їх сплави. До керамічної фази відносять оксиди ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), карбіди ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{TiC}$ ), бориди ( $\text{Cr}_2\text{B}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ), силіциди ( $\text{MoSi}$ ), нітриди ( $\text{TiN}$ ) і вуглець (алмаз, графіт). Частина керамічної складової в металокераміці в залежності від її типу змінюється в широких межах від 15 до 85% (за об'ємом).

Застосовуються кермети у високотемпературних умовах: в авіації та космосі (деталі турбін, сопла, елементи двигунів), в енергетиці (теплообмінники, печі), у медицині (зубні протези та імпланти), а також у машинобудуванні (різальний інструмент, підшипники, деталі тертя).

Найчастіше поняття металокераміка пов'язують з порошковою металургією. За методами порошкової металургії металокераміку отримують пресуванням заготовок з порошків (металів і кераміки) з подальшим їх спіканням. Так виробляють тверді металокерамічні матеріали (цементовані карбіди), що використовуються для обробки металів різанням і для буріння гірських порід. Іншим прикладом металокераміки, отриманої спіканням порошків суміші заліза і графіту, є пористі самозмащувальні підшипники, матеріал яких після спікання просочують оливою.

Методом газотермічного напилення частинок порошку отримують металокерамічні покриття для захисту поверхонь деталей від зносу і корозії при виробництві деталей. Цей метод формування металокерамічного покриття використовується також для ремонту при відновленні розмірів зношених деталей.

Металокерамічні покриття також отримують на змащуваних металевих деталях при ревіталізації механізмів. У мастило, що використовується в

механізмі, наприклад у трансмісійну оливу редуктора, вносять спеціальну речовину - ревіталізант. Ревіталізант під дією контактних навантажень, формує на поверхнях зубчастих коліс, підшипників металокерамічне покриття. Покриття одночасно зміцнює і відновлює зношені поверхні, що труться, збільшує ресурс.

Тонкоплівкову металокераміку отримують методом термічного випаровування металу або сплаву в вакуумі і конденсації його парів на поверхні пластинки (підкладки). Прикладом є мікрокомпозиція Cr — SiO<sub>2</sub>, яку використовують при виготовленні тонкоплівкових резисторів.

#### 4.4 Геополімери

Геополімер – це матеріал, який формується хімічною реакцією між мінеральними сировинами та лужним активатором. Основними складовими геополімерів є різні типи пилу, відходи або природні мінерали, такі як зола від вугільної електростанції, метакаолін, та інші. Геополімери вражають своєю високою реактивністю та можливістю замінити традиційний цемент. Їхня низька кількість викидів CO<sub>2</sub> під час виробництва дозволяє зменшити вуглецевий слід будівельної галузі. Геополімери мають високу міцність та стійкість до хімічних реакцій, що задовільняє вимогам конструкцій.

Геополімери можна класифікувати на дві великі групи: чисті неорганічні геополімери та органічні геополімери, синтетичні аналоги природних макромолекул. Геополімер – це, по суті, мінеральна хімічна сполука або суміш сполук, що складаються з повторюваних одиниць, наприклад, оксид кремнію (-Si-O-Si-O-), алюмінат кремнію (-Si-O-Al-O-), ферросилікоалюмінат (-Fe-O-Si-O-Al-O-) або алюмофосфат (-Al-O-P-O-), створений за допомогою процесу геополімеризації. Геополімеризація – це процес формування полімерних матеріалів з неорганічних сполук, таких як силікати та алюмосилікати, за допомогою хімічних реакцій.

Геополімери формуються за допомогою хімічних реакцій між прекурсорами (хімічні речовини з низьким вмістом води, такі як металеві

оксиди та кислоти). Для ініціації полімеризації використовують активатори, які зазвичай є лугами, такими як натрій або калій гідроксид. Вони взаємодіють з прекурсорами та сприяють утворенню полімерних ланцюгів. Геополімеризація відбувається за температури навколишнього середовища або злегка підвищеної температури, коли вилуговування твердої алюмосилікатної сировини в лужних розчинах призводить до перенесення вилужених частинок з твердих поверхонь у зростаючу гелеву фазу з подальшим зародженням і конденсацією гелевої фази з утворенням твердої речовини. Висока температура сприяє активізації хімічних реакцій та полімеризації. Полімеризація геополімерів може займати від годин до декількох днів. Час реакції впливає на міцність та інші властивості утвореного матеріалу.

Клас геополімерних матеріалів включає геополімерне в'язуче на основі метакаоліну МК-750 (співвідношення Si:Al=2, діапазон від 1,5 до 2,5); геополімерне в'язуче на основі кремнезему (співвідношення Si:Al>20, діапазон від 15 до 40); геополімерне в'язуче на золь-гелевій основі (синтетичний МК-750), (співвідношення Si:Al=2).

## Тема 5. ПОРОШКОВА МЕТАЛУРГІЯ

### 5.1. Загальні відомості про одержання порошкових виробів

Порошкова металургія – це галузь, що охоплює виробництво порошків металів (сплавів, сполук), неметалевих матеріалів (графіту, тощо) і одержання з них виробів (напівфабрикатів, заготовок). При цьому основний компонент таких матеріалів не доводять до плавлення.

Сьогодні світове виробництво порошків металів (Fe, Cu, Ni, Co, Cr, W, Mo, V та ін.) і їх сплавів, а також сполук (карбідів, боридів тощо) з частинками розміром від 0,1-1,0мкм до 1мм перевищує 1млн. тонн за рік, а виробів з них – 550-650 тис. тонн. Щорічний приріст порошкової металургії становить від 6 до 15%.

Метод порошкової металургії цінний тим, що дає змогу отримувати матеріали, які іншими методами добути неможливо:

- зниження затрат;
- енерго- і ресурсозбереження;
- використання відходів виробництва;
- високі техніко-економічні та експлуатаційні характеристики;
- прецензійне виробництво;
- відсутність додаткової обробки;
- з металів і неметалів (бронза + графіт);
- з хімічних сполук (оксидів, карбідів, нітридів);
- з матеріалів із певною пористістю (підшипники ковзання, фільтри);
- з металів із значною різницею температури плавлення (W+Cu та ін.);
- з особливими електричними магнітними та іншими властивостями.

Недоліки:

- виготовлення виробів простої форми без гострих кутів та отворів
- потреба у масовому виробництві.

Порошкова металургія відзначається також мінімальними втратами (до 10 разів) матеріалів для виготовлення виробів, дає змогу значно зменшити

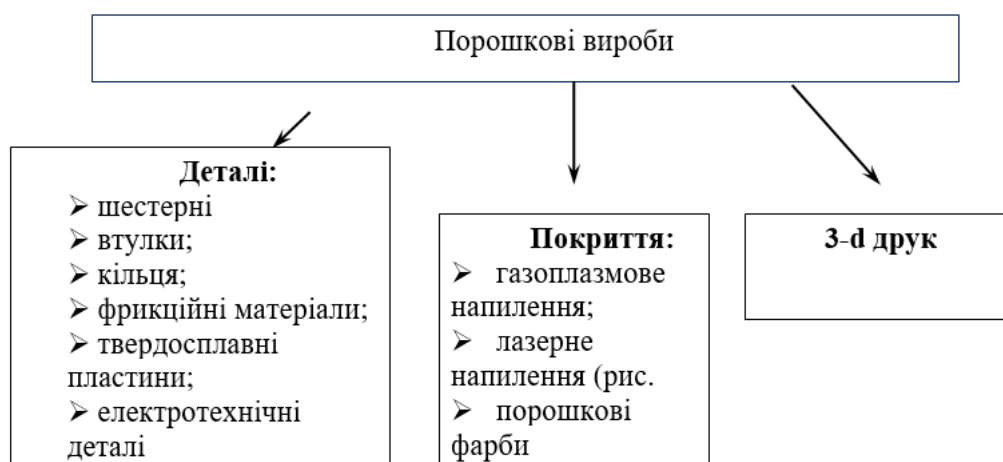
кількість обладнання та робітників. Тому цей метод є високоефективним також при виготовленні деталей загального машинобудування або побутового призначення, які отримують литтям та обробкою різанням. Дані вироби виготовляють з порошків сталі, бронз, латуней та інших матеріалів. Їх, як і литво, можна додатково обробляти різанням, піддавати термічній обробці.

Технологічний процес порошкової металургії включає такі стадії:

- одержання порошків;
- підготовку шихти;
- пресування (формування);
- спікання;
- додаткову обробку (гаряче допресовування, калібрування, просочування мастилами тощо).

#### **Класифікація порошкових виробів:**

- за призначенням – жароміцні, корозійностійкі, магнітні, антифрикційні (рис. 5.1, а), фрикційні (рис. 5.1, б), різальні (рис. 5.1, в), електроконтактні (рис. 5.1, г);
- за щільністю – компактні, пористі;
- за хімічним складом – чисті матеріали, сплави, псевдосплави;
- за техноогією отримання.



За допомогою газополум'яних пальників напилюють полімерні

матеріали (пластмаси), метали (алюміній, бронза, бабіт, нікель і так далі) і керамічні сполуки (окисел титану, окисел алюмінію і ін.). Розрізняють два способи подачі напилюваного матеріалу в ацетиленокисневе полум'я пальників: у вигляді порошку і у вигляді дроту.

Полімерне порошкове покриття спочатку напилюють на виріб, а після цього в спеціальній печі і при певній температурі піддають полімеризації. Технологія фарбування порошковою фарбою передбачає наступні етапи. Попередня обробка виробу – це найбільш тривалий і трудомісткий процес, яким іноді не приділяють потрібної уваги, у той час як від нього залежать стійкість, якість та еластичність покриття. Підготовка поверхні до процесу фарбування включає в себе видалення будь-яких забруднень, знежирення і фосфатування в цілях підвищення адгезії, а також захисту металу від корозії.



а



б



в



г

Рис. 5.1. Загальний вигляд антифрикційних втулок (а), фрикційних матеріалів (б), ріжучих вставок (в) та електроконтактних матеріалів (г)

Очищення оброблюваної поверхні може здійснюватися механічним або хімічним способами. У разі механічного очищення застосовуються сталеві щітки або ж шліфувальні диски, можлива притирання чистою, змоченою в розчиннику тканиною. Що стосується хімічної обробки, вона здійснюється з використанням кислотних, лужних або нейтральних речовин і розчинників, які підбирають залежно від ступеня забруднення, матеріалу, розміру і типу оброблюваної поверхні та інших факторів. Нанесення конверсійного підшару дозволяє запобігти попаданню під покриття різного роду забруднень і вологи, які викликають відшарування і подальше руйнування покриття. Фосфатування поверхні з нанесенням шару неорганічної фарби дає можливість підвищити адгезію, тобто зчеплення поверхні з фарбою в 2-3 рази, і охоронити її від іржі. При видаленні оксидів (окаліни, іржі і окисних плівок) досить ефективні абразивна (механічна, дробеметная, дробеструйная) і хімічна очищення, тобто травлення. Абразивна очистка реалізується з допомогою дрібних частинок (дробу, піску), чавунних або сталевих гранул, шкаралупи горіха, які з великою швидкістю подаються на поверхню за допомогою стисненого повітря або відцентрової сили. Ці частинки відколюють шматочки металу з окаліною, іржею або іншими забрудненнями, що значно підвищує адгезію покриття.

Травленням називають видалення окислів, іржі та інших забруднень з допомогою розчинів на основі соляної, сірчаної, азотної, фосфорної кислот або ж їдкого натру. В них містяться інгібітори, що сповільнюють розчинення очищеної поверхні. Переваги хімічного очищення перед абразивної – це велика продуктивність і простота застосування. Але після неї потрібно промивати очищену поверхню від розчинів, а це, в свою чергу, викликає необхідність додаткового використання очисних засобів.

Заключна стадія підготовки поверхні – пасивування. Інакше кажучи, обробка кузова сполуками нітрату натрію та хрому. Пасивування проводиться в цілях запобігання появи вторинної корозії на будь-яких етапах підготовки поверхні – після знежирення, фосфатування або хроматування.

По завершенні ополіскування і сушіння деталі в печі (секції відкидання), можна вважати поверхню готова для нанесення порошкової фарби. Коли попередня обробка закінчена, фарбований предмет поміщують в камеру напилення, де на нього безпосередньо наноситься порошкова фарба. Основним призначенням цього боксу є уловлювання порошкових частинок, які осіли на забарвлюють виріб, утилізація фарби, запобігання попадання її в приміщення. Така камера обладнана системою фільтрів, засобами очищення (вібросита, бункерами та ін) і системами відсмоктування.

- Технологія порошкового фарбування металу має багато переваг:
- хороші експлуатаційні властивості покриттів;
- довговічність виробів, пофарбованих порошковими фарбами;
- нанесення покриття в один шар завдяки 100%-го вмісту сухої речовини, що говорить про економічності використання порошкових фарб;
- мала пористість;
- поліпшені удароміцні і антикорозійні властивості в порівнянні з іншими фарбами;
- відсутність необхідності контролю в'язкості, так як порошкові фарби поставляються безпосереднього споживача в готовому до використання вигляді;
- втрати при фарбуванні порошковими фарбами складають 1-4%, а, наприклад, при використанні рідких фарб – близько 40%;
- затвердіння покриття протягом 30 хвилин;
- відсутність необхідності у великих приміщеннях для зберігання порошкових фарб;
- мінімум пошкоджень фарбованих деталей при транспортуванні і зниження витрат на їх упаковку;
- екологічна безпека фарбування порошковими фарбами.

## 5.2. Методи отримання порошків

### 5.2.1 Механічні методи отримання порошків

**Механічні методи** – це розмелювання стружки та відходів металообробки, розпилення рідкого металу.

**Подрібнення твердих матеріалів.** Під подрібненням розуміють зменшення початкового розміру частинок металу шляхом їх руйнування під дією зовнішніх сил. Найбільш доцільно використовувати механічне подрібнення при виробництві порошків крихких металів та сплавів, а особливо, стружкових та інших відходів, що утворюються при обробці металу різанням. Операція механічного подрібнення часто суміщається з операцією приготування сумішей порошків та поділяється на такі види:

- подрібнення в кульових млинах;
- подрібнення в кулькових вібраційних машинах;
- подрібнення у вихрових млинах.

1. Подрібнення в кульових млинах. Кульковий млин являє собою сталевий барабан, в середині якого знаходяться сталеві або тврдосплавні кулі, які називають **розмольними тілами**. При обертанні млина розмольні тіла піднімаються разом з барабаном внаслідок тертя об його стінки до тих пір, доки кут підйому не перевищить кут відкосу, після чого розмольні тіла падають вниз і подрібнюють матеріал. Важливу роль при цьому відіграють:

- швидкість обертання млина;
- кількість розмольних тіл;
- форма розмольних тіл;
- маса матеріалу, що завантажується на подрібнення;
- тривалість розмолу;
- середовище розмолу.

Критична швидкість  $n_{кр} = 42\sqrt{D}$  – це швидкість, при якій суттєво зменшується процес подрібнення. На процес подрібнення значний вплив мають також співвідношення між розмірами куль і частинок матеріалу, що

подрібнюється. Кількість матеріалу, яка завантажується на подрібнення, має бути такою, щоб після початку подрібнення її об'єм не перевищував об'єму пустот чи зазорів між розмольними тілами. Із зменшенням розмірів куль інтенсивність подрібнення зростає до тих пір, поки зусилля від дії кожної з них виявиться достатнім для руйнування частинок матеріалу.

Продуктивність млинів залежить від їх розмірів, конструктивних особливостей, а також від природи матеріалу, що подрібнюється. Щоб інтенсифікувати процес розмолу, його часто проводять в рідкому середовищі, але головне, щоб це середовище не взаємодіяло з матеріалом, що подрібнюється. Це запобігає розпиленню матеріалу, зменшує тертя між кульками і матеріалом, крім того, проникаюча в тріщини рідина створює значний капілярний тиск, що також сприяє подрібненню матеріалу. Для таких млинів співвідношення середніх розмірів частинок порошку до та після подрібнення називається ступенем подрібнення і складає 50-100.

Одним з різновидів кульових млинів є **атриторні пристрої**. Вони являють собою розміщений вертикально нерухомий барабан, в який завантажуються розмольні тіла, а в середині нього з швидкістю 100 об/хв і більше обертається вертикальний змішувач, який забезпечує циркуляцію розмольних тіл.

Атриторні млини конструктивно прості, зручні в експлуатації та дозволяють вести процес подрібнення безперервно, в результаті подрібнення отримують матеріал з більш рівномірним розподілом частинок за розмірами і потрібну дисперсність отримують в декілька разів швидше, ніж у звичайних млинах. Атритори досить ефективні у випадку приготування ультра-тонких сумішей різнорідних компонентів.

2. Подрібнення в кулькових вібраційних машинах. Кульові вібраційні млини забезпечують швидке та тонке подрібнення як крихких, так і пластичних матеріалів. Неврівноважені маси валу при його обертанні викликають кругові коливання корпусу млина з амплітудою 2-4 мм. Розмольні тіла та матеріал, що подрібнюється, отримують часті імпульси від

стінок корпуса, в результаті чого розмольні тіла підкидаються, співударяються та ковзають по стінках млина. Ударний імпульс окремого розмольного тіла відносно невеликий, однак велика кількість розмольних тіл в одиниці об'єму і висока частота вібрацій забезпечують інтенсивне подрібнення матеріалу. Найбільш раціональною формою розмольних тіл в даних млинах є сталеві, або твердосплавні кулі, чи циліндри невеликої довжини. Барабан млина заповнюють розмольними тілами в основному на 70-75% об'єму матеріалу, який завантажується на подрібнення.

3. Подрібнення у вихрових млинах. Для перетворення в порошок ковких металів застосовують спосіб, в якому основні ударні і стираючі зусилля виникають при співударах частинок матеріалу, що подрібнюється. При цьому суттєво знижується забруднення порошком матеріалу робочого органу і стінок млина. В робочій камері вихрового млина один проти одного розміщені пропелери, що обертаються в протилежних напрямках при швидкостях приблизно 3000 об/хв, але обов'язково рівних.

Матеріал, що подрібнюється, із бункера подається у вихровий потік, створений пропелером, де частинки матеріалу стикаються одна з одною та подрібнюються. Насосом в робочі камери подається газ, за допомогою якого вже подрібнені частинки видаляються з робочого простору і направляються в приймальну камеру. Швидкість газового потоку регулюють з таким розрахунком, щоб з робочої камери виділялись частинки потрібних розмірів, найчастіше в межах 50-350 мкм. В приймальній камері частинки більших розмірів осідають на дно, після чого матеріал знову повертається в робочі камери для повторного подрібнення. В результаті вихрового подрібнення можна отримувати досить дрібні порошки, в таких випадках з метою уникнення samozapalювання порошку в робочу камеру вводять інертний газ, до якого додають до 5 %  $O_2$  для створення на частинках, що утворилися, захисних оксидних плівок.

**Диспергування розплавів.** Класифікацію диспергувальних методів проводять на основі трьох ознак:

- вид енергії, що використовується для створення розплаву (електрична дуга, плазма, електричний, індукційний нагрів).
- вид силового впливу на розплав при диспергуванні (сили гравітації, енергія газо-водяних потоків, відцентрові сили, ультразвук).
- середовище реалізації процесу плавлення і диспергування (окислювальне, інертне, вакуум, відновне тощо).

Основні способи диспергування:

### 1. Розпилення металевго струменя газовим потоком.

Можливі три схеми здійснення цього процесу:

- розпилення струменя розплаву співвісно обтікаючим потоком газу;
- розпилення струменя розплаву потоком газу, що розміщений під деяким кутом до струменя розплаву;
- розпилення струменя розплаву під прямим кутом.

Механізм диспергування струменя розплаву потоком газу полягає в його послідовному подрібненні: спочатку на первинні краплі, а надалі в подрібнені цих крапель на вторинні, більш дисперсні. При подрібненні струменя розплаву існує три структурні зони:

- суцільна частина струменя розплаву, що повністю зберігає форму і напрям переміщення після виходу його з сопла;
- зона початку процесу руйнування струменя розплаву з розділенням і відшаруванням його на окремі волокна, нитки, які подрібнюються на окремі частинки, краплі;
- зона завершення процесу подрібнення ниток і великих крапель на частинки кінцевих розмірів.

Основними факторами, що визначають дисперсність порошку, є в'язкість і поверхневий натяг розплаву, а також енергія газового потоку. Також в третій зоні інтенсивно проходять теплообмінні процеси між рідким струменем і потоком газу.

### 2. Розпилення металевго струменя потоком води.

При контакті водяного струменя з розплавом в зв'язку з високою його температурою відбуваються процеси інтенсивного пароутворення, як навколо струменя розплаву, так і навколо кожної розпиленої частинки. З цієї причини розпилення струменя розплаву здійснюється фактично не водою, а перегрітим стисненим паром, який утворюється в зоні контакту поверхні води і розплаву. Утворення парової оболонки супроводжується зміною теплофізичних характеристик порошку. Суцільна парова оболонка різко знижує швидкість охолодження розпиленних частинок через погіршення теплопередачі. Схеми розпилення струменя розплаву водою аналогічні для розпилення газом. В сучасних розпилювальних пристроях розплав подрібнюється струменями води, спрямованими з 2-ох або 4-ох сторін при їх зустрічі під кутом порядку 60°-70°.

### 3. Розпилення розплаву дією відцентрових сил.

Однією з особливостей процесу розпилення розплаву під дією відцентрових сил є можливість реалізації розпилення в інертній атмосфері, або в високому вакуумі. Можливі дві принципові схеми розпилення:

- розпилення розплаву проводиться в процесі одночасного формування його на торці електрода, що обертається;
- розплавлення металу проводиться автоматично поза зоною розпилення, а розпилення відбувається при зливанні струменя розплаву на дисковий пристрій (тигль).

При першій схемі дуга, яка горить між електродом, що обертається, і нерухомим матеріалом, оплавлює торець одного із них. Розплав металу, що плавиться під дією відцентрових сил переміщується до периферії торця, де утворює по його периметру валик, який утримується силами поверхневого натягу. Коли відцентрова сила переважає силу натягу розплаву відбувається процес розпилення розплаву.

Методи розпилення розплаву під дією відцентрованих сил прості і високопродуктивні, вони дозволяють отримувати широку гамму розмірів порошоків практично будь-яких металів і сплавів.

## 5.2.2 Фізико-хімічні методи отримання порошків

Фізико-хімічні методи – це технологічні процеси, при використанні яких отримання порошку пов'язане із суттєвою зміною хімічного складу вихідного матеріалу в результаті фізико-хімічних перетворень. Порівняно із механічними методами вони є більш універсальними:

- отримання металевих порошків відновленням хімічних з'єднань;
- виробництво металевих порошків електролізом;
- отримання порошків методом термічної дисоціації карбонілів металів;
- отримання металевих порошків термодифузійним насиченням;
- отримання металевих порошків методом випаровування-конденсації;
- отримання металевих порошків з використанням міжкристалітної корозії.

### 1. Отримання металевих порошків відновленням хімічних з'єднань.

Даним методом можна отримати майже всі метали. На практиці металеві порошки найчастіше отримують відновленням оксидів. У загальному випадку найпростішу реакцію відновлення можна представити, як:



де: Me – будь який метал, порошок якого необхідно отримати; A – неметалева складова ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$  соляний залишок) хімічного з'єднання, що відновлюються; X – відновник; Q – тепловий ефект реакції.

Відновником може бути тільки та речовина, яка при вибраній  $t^\circ$  процесу має більшу хімічну спорідненість до неметалевої складової з'єднання, що відновлюється, ніж Me, що отримують.

### 2. Виробництво металевих порошків електролізом.

Електролітичні металеві порошки отримують електролізом розчинників або розплавів з'єднань металу, який являє собою специфічний процес відновлення не з допомогою відновників, а за рахунок використання енергії електричного струму. До переваг електролізу слід віднести його

універсальність, високу чистоту порошоків, що отримують, витрати на процес тільки електроенергії, що виключає споживання органічних енергоносіїв. В той же час даний метод достатньо енергоємний, та не достатньо продуктивний.

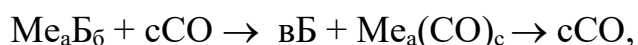
Електролітичне отримання порошоків полягає в розкладі водних розчинів з'єднань металу, що виділяються, або його солей в розплавлених середовищах при пропускання через них постійного електричного струму і наступної розрядки відповідних іонів металу на катоді:



Джерелом іонів металу, що виділяються, служать анод і електроліт, або тільки електроліт (у випадку нерозчинного анода). Чим більша спорідненість металу до кисню, тим тяжче його виділити із водного розчину. Тому за допомогою електролізу багато металів із водних розчинів не виділяють.

3. Отримання порошоків методом термічної дисоціації карбонілів металів.

**Карбонілами металу** називають хімічні з'єднання металів з групами СО. Схематично карбонільний метод отримання порошоків може бути представлений, як хімічна реакція:

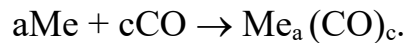


де: Me – перехідний метал; B – баластні речовини CO<sub>2</sub>, соляний залишок; a, v, c – коефіцієнти, числові значення яких залежать від природи металу.

В першій фазі вихідна сировина, що містить метал в поєднанні з баластною речовиною, взаємодіє з СО, утворюючи проміжний продукт – карбоніл металу, який виділяється від баластного домішку і збирається в чистому вигляді.

У другій фазі проміжний продукт – карбоніл металу переносить термічну дисоціацію з виділенням чистого металу і СО, який, як правило, повертається для використання в першій фазі процесу. Тому першу фазу називають синтезом карбонілу Me, а другу фазу – термічним розкладом

карбонілу:



Карбонільний метод отримання порошків має найбільше розповсюдження серед металів, карбоніли яких достатньо леткі. До його основних переваг перед іншими методами відноситься можливість отримання:

- різноманітних модифікацій металу;
- модифікацій металу в особливо чистому стані;
- багатьох композиційних металів, а також композицій з присадкою нелегуючих елементів неметалів.

Карбонільні порошки зазвичай піддають вторинній обробці. Їх подрібнюють, випалюють для видалення домішок С, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, або ізолюють поверхні частинок порошку будь-якими з'єднаннями (оксидами, фосфатами). Останніми роками найбільшого значення набуває карбонільний метод створення покриттів на нагрітій поверхні порошків, або виробів з різних металів.

#### 4. Отримання металевих порошків термодифузійним насиченням.

Для отримання порошків сталей та інших сплавів, що леговані елементами, оксиди яких легко відновні, розроблено два варіанти методу термодифузійного насичення порошку губки основи легуючими компонентами: із твердих засипок або із точкових джерел.

При використанні твердих засипок джерело насичення, що складається з порошку легуючого металу, хлористого амонію і наповнювача типу глинозему, розміщується навколо порошку (губки) або почерговими шарами. Після цього композицію нагрівають для дифузійного насичення.

Недоліки: не забезпечується рівномірне розподілення насичуючого металу по всій товщині порошку – основи, важко регулювати склад отриманого порошку, недостатньо повне використання металу із насичуючої засипки.

Насичення з точкових джерел є більш раціональним методом і дозволяє отримувати леговані порошки однорідного складу. Сутність методу полягає в приготуванні суміші із порошків металу – основи, і легуючого металу, до якої переважно додають речовину (найчастіше  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), і наступному нагріві шихти на протязі певного часу. Отриману леговану губку заданого складу розмелюють в порошок, який потім відмивають у воді, або відновлюють у водні.

Інколи замість порошку легуючого металу в шихту вводять його оксид і вуглець, тоді легуючий елемент утворюється в процесі нагріву шихти в результаті протікання відповідної реакції відновлення.

#### 5. Отримання металевих порошків методом випаровування-конденсації.

Сутність методу полягає у переводі компактного металу в пароподібний стан (I стадія) і наступній конденсації (II стадія) на поверхнях, температура яких нижче точки плавлення матеріалу, що осаджується. В цьому випадку найбільш доцільно отримувати порошки металів, що володіють помітною, а ще краще високою пружністю нагрів при порівняно низьких температурах (Zn, Cd, Be).

При отриманні порошків таким методом основна складність полягає, як правило, у низьких швидкостях випаровування металу, що суттєво обмежує його промислове використання.

#### 6. Отримання металевих порошків з використанням міжкристалітної корозії.

Метод ґрунтується на розчиненні міжкристалічних прошарків в сплавах спеціальними розчинами. Застосовується переважно для отримання порошків металів, чи сплавів, які важко, або неможливо отримати іншими відомими методами, а також при наявності дешевих і однорідних відходів металообробки.

Цей метод можна використовувати для отримання порошків із складнолегованих сплавів. Як правило, вихідні сплави загартовують, а потім відпалюють і піддають травленню в кислих розчинах при 20-60 °С.

### 5.3 Властивості металевих порошків.

Хімічні властивості порошків. Хімічні властивості залежать від хімічного складу вихідних матеріалів, а також методів отримання порошків. Вміст основного металу в порошках, як правило, не нижче 0,98–0,99%. Вміст домішок визначається їх допустимим вмістом їх у готовій продукції за винятком оксидів, які можуть бути видалені при спіканні, тому в більшості порошків допускається відносно високий вміст  $O_2$ , (0,2-1,5%), що відповідає вмісту оксидів (1-10%). Присутність в порошках тяжко відновних оксидів не бажане, оскільки це ускладнює процеси пресування і спікання. В металічних порошках міститься значна кількість газів  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ . Це збільшує їх крихкість, ускладнює їх формування, а інтенсивне виділення газів під час спікання часто приводить до короблення виробів, тому порошки часто піддають вакуумній обробці для відгонки газів. Для деяких порошків характерною особливістю є пірофорність – властивість до samozапалювання при контакті з повітрям. Пірофорність залежить від хімічної природи металу, ступеня дисперсності частинок порошку, стану їх поверхні, їх чистоти тощо. Другою особливістю порошків є токсичність. Пил будь-якого металу може впливати на людину і викликати патологічні зміни в організмі, тому особлива увага має приділятися дотримувannya спеціальних заходів по забезпеченню безпеки працюючих.

#### Фізичні властивості порошків.

1. Форма частинок. Форма частинок залежить від обробки порошків (табл. 5.1). Форму частинок порошку визначають методами оптичної і електронно-променевої мікроскопії. При цьому визначають два фактори:

- фактор нерівності частинок – це відношення максимального і мінімального видимого розміру частинок;
- фактор розвинутої поверхні – це відношення квадрату видимого периметру частинок до площі.

Форма частинок порошку має вплив на його технологічні властивості, а також на густину, міцність, проникність та ін.

Таблиця 5.1. Форма частинок залежно від методу отримання

Форма частинок	Фактор нерівності	Методи отримання порошку
Сферична	1-1,2	Розпилення розплаву з кристалізацією частинок у вільному польоті
Грубчаста	2-4	Відновлення оксидів
Скалкова	2-5	Подрібнення в млині
Дендритна	2-5	Електроліз водяних роз-чинів і розплавів солей
Пластинчаста	>5	Розпилення розплавів з кристалізацією частинок на охолоджуваних поверхнях, розмол у вихровому млині
Голкоподібна	>100	Конденсація з парової фази

2. Розмір частинок. Металеві порошки є системами, які складаються з частинок різних розмірів, залежно від набору розмірів частинок, порошок характеризується гранулометричним (фракційним) складом. **Фракція порошку** – це діапазон розмірів частинок між їх максимальним і мінімальним значеннями. **Гранулометричний склад порошку** – це процентний вміст частинок у фракціях по відношенню до їх загальної кількості. Гранулометричний склад порошоків представляють у вигляді графіків і таблиць. Залежність вмісту частинок від їх розмірів може бути неперервною, або дискретною. В останньому випадку фракція порошку з розміром частинок 100-125 мікрон записується: -125+100мкм, із вказанням поряд відсоткового вмісту за масою своєї фракції.

Середній розмір частинок можна визначити за формулою:

$$d_{cp} = \frac{\sum m_i d_i}{\sum m_i},$$

де:  $m_i$  – маса  $i$ -тої фракції порошку;  $d_i$  - середнє арифметичне розміру частинок в  $i$ -тій фракції.

Залежно від розмірів частинок порошки можна умовно розділити на групи:

- ультрадисперсні (розмір менше 5000 нм);
- ультратонкі (0,5 – 10 мкм);
- тонкі (10-40 мкм); середньої крупності (40 – 250 мкм);
- грубі або крупні (250-1000 мкм).

Гранулометричний склад порошоків визначають різними методами аналізу:

- ситовий;
- седиментаційний;
- мікроскопічний та ін.

3. Величина проникності частинок. Ці методи базуються на оцінці фільтраційних процесів при проходженні газу через шар порошку з відомим ступенем ущільнення. Швидкість, з якою газ фільтрується через шар металу з заданою пористістю, обернено пропорційна квадрату питомої поверхні. Фільтрація газів крізь пористі тіла може проходити в 2-ох режимах течії:

- в'язкому;
- молекулярному.

4. Адсорбційність порошку. На адсорбції газів ґрунтуються найбільш розповсюджені методи визначення повної чи сумарної поверхні дисперсних тіл. Фізична адсорбція, яка визначається силами Ван-дер-Ваальса забезпечує формування на поверхні порошоків мономолекулярного шару газових молекул. Якщо площа, яка займається кожною молекулою відома, то може бути розрахована і площа, що покрита газом адсорбатом, тобто площа поверхні наважки порошку.

5. Густина частинки порошку – це відношення її маси до об'єму і залежить від досконалості внутрішньої мікро- та макроструктури частинки, наявності нітрідів, оксидів тощо. Для сплавів густина частинки залежить

також від рівномірності розподілу легуючих елементів і фаз. Мікрометричну дійсну густину частинок порошку визначають за допомогою мірних ємностей.

6. Мікротвердість частинок порошку дозволяє оцінити їх здатність до деформування. Мікротвердість частинок визначають за величиною відбитку, залишеного при втискуванні алмазного індентора конусної форми з кутом при вершині  $136^\circ$ , в поліровану, плоску поверхню частинок порошку, які закріплені в шліфі.

Технологічні властивості порошків. Знання технологічних характеристик порошкових сумішей дозволяє, у поєднанні з відомими фізичними властивостями, оцінювати поведінку порошків при їх ущільненні, швидкість заповнення порошком прес-форми та інші переваги. До технологічних властивостей насамперед відносять: насипну густину; густину струшування; текучість; кут природного відкосу; здатність до ущільнювання, пресування, формування, які можуть змінюватися в широких межах залежно від форми і розмірів частинок, їх питомої поверхні, вологості тощо.

1. Кут природного відкосу є кутом, що утворений поверхнею конуса вільно насипаного порошку та горизонтальною площиною в його основі. Для більшості порошків цей кут знаходиться в межах  $25-75^\circ$ . Він зменшується із ростом текучості порошків. Його значення міні для порошків із сферичною формою. Цей кут характеризує рівноважний стан порошку при відсутності впливу на нього зовнішніх сил, тому його часто називають кутом тертя. Метод його визначення відрізняється лише способом насипання порошків.

2. Насипна густина. **Насипна густина порошку** – це маса одиниці його об'єму при вільній насипці. Вона залежить від густини матеріалу порошку, розмірів і форми його частинок, густини укладки частинок і стану їх поверхні. Сферичні порошки із гладкою формою частинок дають більш високу насипну густину. Насипну густину визначають у **волюмометрі**.

3. Густина стушування. При прикладанні механічних віброколивань до ємності з порошком частинки порошку, перерозподіляючись одна відносно

одної, розмістяться значно компактніше. Зменшення об'єму, що займається порошком, відбувається без деформації його частинок. Відношення маси порошку до величини нового (зменшеного) об'єму називається **густиною струшування**. Залежить від тих же властивостей порошку, що й насипна густина.

4. Текучість порошку, тобто його здатність переміщуватись під дією сили притягання, оцінюється часом витікання навіски порошку, масою 50 г через калібрований отвір, діаметром 2,5 мм.

Текучість порошку залежить від густини матеріалу, гранулометричного складу, форми і стану поверхні частинок, ступеня окислення, вологості тощо.

Текучість порошку враховують при визначенні продуктивності автоматичних пресів, оскільки вона визначає час заповнення порошком прес-форми. Текучість погіршується при зволоженні порошку, збільшенні його питомої поверхні і частки дрібних фракцій, вона дещо покращується при окисленні поверхонь частинок.

#### 5. Здатність до ущільнення, формування і пресування.

**Здатність до ущільнення** порошоків показує їх здатність до зменшення об'єму під дією тиску, або вібрації. Її оцінюють за густиною пресовок, що виготовленні при тисках 200, 400, 500, 600, 700, 800 МПа в циліндричній прес-формі. Дані по ущільненості порошку представляють у вигляді таблиці, або графіка залежності густини пресовок від тиску пресування.

**Здатність до пресування** порошку оцінюють його здатністю утворювати під дією тиску тіло, що має задані розміри, форму й густину.

**Здатність до формування** порошку оцінюють його здатністю зберегти надану йому в результаті пресування форму в заданому інтервалі пористості. Ця характеристика визначається при пресуванні наважки порошку, масою не менше 200 г в прес-формі із подальшим визначенням  $\max$  і  $\min$  значення густини, при якому пресовки після видалення їх із прес-форми не осипаються та не мають розшарувань. Здатність до формування порошку в основному залежить від форми, розмірів і стану частинок.

#### 5.4 Технологія формування порошків

Формування металевого порошку – це технологічна операція, що забезпечує отримання формовки із заданою формою, густиною та розмірами. Основні етапи: підготовка порошків, класифікування та приготування сумішей.

Підготовка включає відпал, розсівання й змішування. Відпал підвищує пластичність порошків, знімає наклеп і відновлює оксиди. Його проводять у захисному середовищі при температурі 0,4–0,6 від температури плавлення. Найчастіше відпалу піддають порошки, отримані подрібненням твердих матеріалів, електролізом чи розкладом карбонілів.

Класифікування – це розділення порошків на фракції за розміром частинок. Використовують ситову класифікацію або повітряні сепаратори для частинок менше 45 мкм. Дрібні фракції можуть збільшувати, а великі – додатково розмелювати.

Приготування сумішей полягає у створенні однорідної механічної суміші з різних металевих і неметалевих порошків. На процес впливають форма й розмір частинок, густини, коефіцієнт тертя та здатність до злипання. Час змішування триває від однієї до кількох годин, але надлишкове може бути шкідливим.

Для рівномірного розподілу компонентів застосовують багатоступінчасте змішування, особливо коли один компонент вводиться у малих кількостях. Найчастіше використовують кульові млини. Змішування може проходити в повітрі, газі чи рідині, де воно інтенсивніше, але не завжди економічно.

Результати контролюють за фізико-технологічними властивостями або хімічним аналізом проб. При тривалому зберіганні можливе розшарування суміші. Приготування суміші завершує цикл підготовки порошків до формування.

#### 5.4.1 Процеси, що відбуваються при пресуванні

Пресування – це формування металевого порошку в прес-формі під дією тиску. Уже при насипанні порошку виникають контактні навантаження, що спричиняють пластичні деформації або місцеві руйнування. Контактна поверхня – це ділянка дотику частинок, через яку передається напруження.

Сутність процесу полягає у зменшенні об'єму порошку за рахунок заповнення пустот і деформації частинок. Основними параметрами є густина пресовки, бічний тиск, коефіцієнт тертя, тиск виштовхування та міцність.

Густина пресовки розподіляється нерівномірно через зовнішнє тертя, що може викликати спотворення форми й властивостей виробу після спікання. Бічний тиск виникає через прагнення порошку розтікатися, але він менший за осьовий тиск і залежить від пластичності матеріалу та густини.

Коефіцієнт тертя буває зовнішнім і міжчастинковим; саме зовнішнє тертя спричиняє нерівномірність густини. Воно залежить від матеріалу прес-форми, якості її обробки, наявності мастила та геометрії.

Тиск виштовхування визначає зусилля для видалення брикету з матриці. Він пропорційний тиску пресування і становить 0,2–0,35 від нього. Важливо враховувати його при конструюванні прес-інструменту.

Міцність пресовок формується завдяки механічному зачепленню нерівностей та міжатомним силам зчеплення. Вона зростає зі збільшенням пластичності металу, а не твердості. Залежність від тиску має три етапи: швидке зростання при низьких тисках, пропорційне – при середніх, і повільніше – при високих. При значному вмісті оксидів міцність знижується, адже твердість поверхні частинок зростає, а пластичність і контактна площа зменшуються. Таким чином, якість пресування визначається балансом між тиском, тертям, пластичністю та чистотою порошку.

Під час отримання виробів необхідно враховувати пружну післядію та пресування зі змащуванням. Під час отримання виробів важливо враховувати пружну післядію та пресування зі змащуванням. Пружна післядія – це збільшення розміру пресовки після зняття тиску та під час випресовування.

Щоб зменшити її, заготовку витримують під навантаженням кілька секунд або хвилин, що підвищує густину. Основне розширення відбувається миттєво, але частина триває годинами чи навіть днями, тому пресовки не слід довго зберігати перед спіканням. Ефект пружної післядії по висоті більший, ніж у поперечному напрямку, і може спричинити розшарування чи тріщини. Він залежить від тиску пресування та властивостей матеріалу: у твердих порошків післядія сильніша. Використання мастил знижує її величину.

Пресування зі змащуванням зменшує тертя, покращує ущільнення порошку та рівномірність густини. Існує інертне змащування, що діє лише на контакт із матрицею, та поверхнево-активне, яке впливає на частинки. Для змащування застосовують масла, кислоти, спирти, гліцерин, каніфоль тощо. Активні мастила полегшують деформацію частинок, сприяють ущільненню та навіть підвищують корозійну стійкість порошку, але знижують міцність брикетів. Тому їх використовують лише для матеріалів із достатньою міцністю. Тверді та крихкі порошки пресують із пластифікуючими добавками, як-от парафін чи каучук. Спосіб застосування мастила (додавання в порошок, змащення стінок чи комбінований) визначають з урахуванням його впливу на властивості виробів.

Найчастішим і найнебезпечнішим видом браку при пресуванні є поперечні або діагональні тріщини. Вони виникають через руйнування частинок під час пресування та пружне розвантаження контактів. При виштовхуванні брикету з матриці відбувається суперечливий процес: розширення пресовки та поступове розширення самої матриці.

Основні причини утворення тріщин такі:

1. Умови пресування, що знижують міцність брикетів (гладкі частинки, окислення, надлишок мастила).
2. Високі тиски пресування, особливо для твердих матеріалів, коли пружні сили перевищують міцність.
3. Нерівномірний розподіл домішок або компонентів у порошковій суміші.

4. Неправильна конструкція прес-форми чи перекося при знятті тиску.
5. Надто повільне випресовування або зупинки під час процесу.
6. Тонкі стінки чи різкі переходи у виробі.

Часто спостерігається нерівномірна густина в окремих місцях деталі. Це може бути наслідком низького тиску, завищеної наважки порошку чи нерівномірного його розподілу. Також можливий брак за розмірами через неточність дозування порошку або неправильну конструкцію прес-форми.

Загальний рівень браку при пресуванні становить 2–3%. Браковані вироби повертають у виробництво після подрібнення. Іноді такий порошок додають невеликими порціями до вихідного матеріалу. Проте це може знизити механічні властивості спечених виробів.

Таким чином, якість пресування залежить від правильного вибору умов, конструкції матриці та рівномірності розподілу матеріалу.

#### 5.4.2 Спікання порошкових сумішей

**Твердофазне спікання.** Спікання – це процес утворення зв'язків між частинками і формування властивостей матеріалу, отриманого шляхом нагріву сформованого, або вільно насипаного порошку чи волокна без розплавлення основного компонента.

В основі спікання лежить взаємодія між частинками, що супроводжується наступними процесами.

Поверхнева та об'ємна дифузія є основою процесу твердофазного спікання. Якщо дві частинки з'єднати й нагріти до певної температури, вони поступово об'єднуються, що викликає усадку системи. Це пояснюється тим, що атоми з ділянок із високою енергією переходять у контактні зони, розширюючи площу контакту та зміцнюючи зчеплення між частками. Недоліком такої схеми є те, що вона не враховує пори реального порошкового брикету. Поверхнева дифузія не зменшує їхній сумарний об'єм, але може спричинити коалесценцію – збільшення великих пор за рахунок зменшення малих. У випадку замкнених пор перенесення атомів відбувається

через об'ємну дифузію по вакансіях. Під час спікання відбувається видалення газів, відновлення та дисоціація окисних плівок, дифузійне переміщення атомів, виправлення дефектів кристалічної решітки, рекристалізація та перенесення металу через газову фазу. Основними дефектами є вакансії (Френкеля, Шоткі) та дислокації. Градієнт вакансій спричиняє їхній відтік від поверхні пори, що веде до її заростання атомами. Механізми припікання часток різноманітні: в'язке течіння, об'ємна дифузія з різних джерел вакансій, поверхнева дифузія, перенесення через газову фазу та примусове ущільнення під дією тиску. Важливим фактором є повзучість (крип) кристалічних тіл. Дифузійна повзучість полягає у переміщенні вакансій від зон тиску до вільних поверхонь і відповідному русі атомів. Це викликає макроскопічну деформацію, обумовлену градієнтом хімічного потенціалу. В'язке течіння та дифузійний перерозподіл речовини – процеси однакової природи, що базуються на вакансійному механізмі.

Ущільнення при нагріві. Переважно щільність тіл при нагріві зростає, причому пористість зростає за рахунок зменшення об'єму відкритих порожнин в результаті їх заростання. Умовно процес усадки можна розділити на три незалежні стадії:

– рання стадія, коли щільність прес-виробу мала і кінетика ущільнення визначається в основному процесами, що відбуваються в граничних ділянках, структурний стан і геометрія яких відіграють суттєве значення. Швидкість деформування висока;

– проміжна стадія, де щільність прес-виробу достатньо велика і зменшення об'єму кожної із порожнин може відбуватися практично незалежно, а пориста матриця поводить себе як в'язке середовище із відповідним коефіцієнтом в'язкості. Ущільнення проходить рівномірно, а коалесценція порожнин може відбуватися лише у випадку їх безпосереднього злиття;

– пізня стадія, на якій прес-виріб містить окремі ізольовані пори, що заліковуються в результаті дифузійного розчинення в матриці. Відбувається

дифузійна взаємодія між порами, завдяки чому можливий процес коалесценції, коли поверхня пор зменшується при їх незмінному сумарному об'ємі.

Рекристалізація при спіканні полягає у рості зерен, коли атоми переміщуються через границі до областей із меншою енергією. Границі зерен мігрують до центру кривизни, а кристали з більш ніж шістьма гранями ростуть, тоді як із меншим числом граней зникають. У процесі росту контакту між частками можливе проростання зерен із однієї частки в іншу — це називають збірною рекристалізацією. Ріст зерен обмежується сторонніми включеннями, такими як пори чи окисні плівки, що гальмують міграцію границь. Важливим чинником є розмір часток: зі збільшенням їхнього розміру зростають і пори, що ускладнює рекристалізацію. У брикетах із дрібних порошоків контури часток зникають швидше, ніж у масивних. Окрім збірної рекристалізації, спостерігається також рекристалізація обробки – ріст зерен, деформованих перед спіканням. Рекристалізація має кілька фаз залежно від температури: поверхнева ( $0,30\text{--}0,40 T_{пл}$ ), об'ємна ( $0,40\text{--}0,45 T_{пл}$ ) та збірна між частками ( $0,45\text{--}0,85 T_{пл}$ ), причому остання протікає найінтенсивніше. Її значення полягає у завершенні перебудови структури, підготовленої пресуванням, відновленням окислів та усадкою.

Перенесення атомів через газове середовище відбувається завдяки випаровуванню з однієї частки та конденсації на іншій. Воно зумовлене різницею пружності пару над поверхнями з різною кривизною. Цей механізм посилюється при підвищенні температури та протіканні хімічних реакцій, таких як окиснення чи відновлення.

**Вплив основних технологічних параметрів на процес спікання і властивості спечених тіл.**

На процес спікання найсуттєвіше впливають такі фактори:

1. Властивості вихідних порошоків. Із збільшенням дисперсності порошку процес спікання прискорюється. Інтенсифікації спікання сприяють оксиди, що містяться в великій кількості в дрібних порошках та

відновлюються в процесі спікання. Із збільшенням питомої поверхні порошку усадка пресування при спіканні зростає. Усадка при спіканні зменшується якщо порошок піддати відпалу, при якому відбувається згладжування рельєфу поверхні часток, їх зростання і знешкодження недосконалостей кристалічної будови.

2. Тиск пресування. Із збільшенням щільності прес-виробів об'ємні і лінійні усадки зменшуються, тобто відносно збільшення щільності при спіканні більше у брикетів, спресованих під меншим тиском. Усадка в напрямку пресування переважно більша, ніж у поперечному напрямку, що пов'язане із різною величиною поверхонь контактів. Збільшення тиску пресування призводить до підвищення всіх показників міцності спечених виробів – твердості, опору розриву і стиску та ін.

3. Температура спікання. Щільність спечених виробів переважно зростає із підвищенням температури спікання і тим швидше, чим нижчий тиск попереднього пресування. При низьких температурах усадка незначна або відсутня. Незначне підвищення щільності при цьому пов'язане із випаровуванням вологи і видаленням адсорбованих газів. Надалі проходить відновлення оксидів при спіканні і при цьому із деяким зниженням щільності, степінь падіння якої зростає із збільшенням тиску попереднього пресування і вмісту окислів та інших домішок. В області високих температур відбувається значний кількісний ріст металевого контакту, ущільнення пор під дією сил поверхневого натягу і усадка брикету.

4. Тривалість спікання. Витримка спресованих брикетів при постійній температурі спікання викликає спочатку різке, а надалі більш сповільнене зростання щільності. Властивості порошкового виробу змінюються із витримкою приблизно так як і щільність. На практиці витримку при спіканні змінюють в досить широких межах (від декількох десятків хвилин до декількох годин) залежно від складу і щільності матеріалу, розмірів виробів і величини навантаження, захисного середовища, конструкції печі тощо.

5. Атмосфера і активізація спікання. При спіканні в відновлюваному

середовищі досягається більша щільність, ніж при спіканні в нейтральному середовищі. Це пояснюється хімічним впливом відновлюваного середовища на окисні плівки, до призводять до їх знищення. Дуже повно й швидко проходить спікання у вакуумі, яке порівняно із спіканням в нейтральному середовищі переважно розпочинається при більш низьких температурах і надає підвищену щільність виробам.

Активізація спікання шляхом зміни складу атмосфери – один із найбільш простих і одночасно ефективних способів зміцнення виробів та заміни окисного контакту та металевий.

**Рідкофазне спікання.** Спікання із рідкою фазою відбувається тоді, коли при нагріванні порошкової суміші утворюється розплав легкоплавкого компонента або евтектики. Розрізняють два типи: спікання з рідкою фазою, що зникає після утворення, та спікання з рідкою фазою, яка зберігається до кінця ізотермічної витримки. Кількість рідкої фази завжди має бути меншою за кількість твердої, інакше виріб може втратити форму. При цьому формується капілярна система з рідкої, твердої та газової фаз. Важливим чинником є змочування, яке визначається крайовим кутом: чим він менший, тим краще рідина утримується в брикеті.

Основною рисою рідкофазного спікання є значно більший ступінь ущільнення пор порівняно з твердофазним. Стадії ущільнення включають в'язке течіння рідини з перегрупуванням часток, розчинення-осадження та подальше твердофазне спікання з утворенням жорсткого скелета.

Домінування механізму залежить від природи компонентів, кількості рідини, розміру часток і початкової пористості. Якщо легкоплавкий компонент розчиняється в тугоплавкому, рідка фаза зникає після утворення твердого розчину, і далі процес триває у твердій фазі. Прикладом є бронзові та бронзографітові композити.

Якщо рідка фаза зберігається до кінця витримки, вона утворюється при плавленні евтектики. У цьому випадку дрібні частки розчиняються, а великі ростуть за рахунок перекристалізації через рідину. Частки набувають

правильної або округлої форми, рідка фаза заповнює пори й забезпечує майже повне ущільнення.

Прикладом є тверді сплави на основі карбїду вольфраму й кобальту, де рідка фаза кобальту сприяє перекристалїзації карбїду. Якщо компоненти нерозчинні, рідка фаза просто затїкає в пори, але значної усадки не відбувається.

**Атмосфери спікання і захисні засипки.** Спікання виробів, спресованих із порошоків, здійснюють в середовищі захисного газу або в вакуумі. Застосування захисних атмосфер необхідне для захисту таких матеріалів від окислення в процесі термічної обробки, а також відновлення окисних плївок, що присутні на поверхнях часток.

Окислювання при спіканні вкрай не бажане, оскільки процес ущільнення і зміцнення брикетів гальмується і навіть зупиняється при утворенні на поверхні часток окисних плївок. Частки, які спікаються, можуть окислюватися киснем, що міститься в захисній атмосфері, порах брикету, а також киснем повітря, який всмоктується через несуцільності печей. Матеріал не окислюється в захисному газі, в якому парціальний тиск кисню менший, ніж пружність дисоціації окислів матеріалу спікання в інтервалі температур спікання.

Як захисну атмосферу при спіканні застосовують водень, генераторний газ, дисоційований аміак, конвертований природний газ, інертні гази (аргон, гелій), азот, ендотермічні гази. Найбільше розповсюдження отримали водень, дисоційований аміак, конвертований природний газ, ендотермічний газ та вакуум.

Переважно застосовувані захисні гази перед подачею в робочий простір печі очищають від вільного кисню і вуглекислоти та надалі висушують. Аналіз газу здійснюють за допомогою газоаналїзаторів.

Захисні засипки використовують при вкладанні спресованих виробів в піддони, короби або човники для спікання. Як засипки застосовують, переважно, кварцовий пісок, оксид алюмінію, порошок графіту. Найчастіше

застосовують комбіновані засипки із різних компонентів, наприклад, оксид алюмінію із порошком графіту тощо. Захисні засипки сприяють також більш рівномірному прогріву виробів і запобігають їх припіканню між собою.

Спікання у вакуумі. Велика питома поверхня порошоків обумовлює сильне поглинання ними газів. Видалення газів при швидкому нагріві заготовок, а також зростання тиску газів, розташованих в закритих порах, можуть призвести при спіканні навіть до повного руйнування пресовок, а не лише гальмівної дії десорбції газів на процес спікання. В багатьох випадках ці явища не знешкоджуються при спіканні пресовок в захисних атмосферах, оскільки захисні гази самі сорбуються, а водень додатково утворює пари води, відновлюючи оксиди на поверхні або всередині часток.

Якщо пресовки спікають у вакуумі, то гази видаляються значно легше і при більш низькій температурі. При цьому вакуум не лише захищає пресовки від взаємодії із повітрям при спіканні, але й одночасно сприяє відновленню оксидів, наприклад, під дією домішки вуглецю, що міститься в деяких порошках.

**Гаряче пресування.** Гаряче пресування – це одночасне пресування і спікання порошоків, яке здійснюється при 0,5–0,9 Тпл матеріалу. За характером воно близьке до спікання під тиском. Процес дозволяє використати підвищену текучість матеріалу при нагріванні та отримати майже безпористі вироби. Це особливо важливо для крихких металів і сполук, таких як карбіди чи бориди. Механізм ущільнення аналогічний твердофазному спіканню: утворюється контакт між частками, зростає щільність, збільшуються розміри зерен, а подальший ріст супроводжується незначним додатковим ущільненням. Властивості гаряче спресованих виробів залежать від умов процесу. Зазвичай вони мають високу міцність, твердість, точні розміри та дрібнозернисту структуру. За механічними характеристиками такі вироби часто не поступаються литим. Гаряче пресування може здійснюватися різними способами: у прес-формах, ізостатично, мундштуково, прокаткою тощо. Важливим є порядок

прикладання навантаження: спочатку порошок швидко нагрівають, а потім прикладають тиск. Знімати тиск слід після охолодження виробу, щоб уникнути втрати щільності через пружну післядію. Для процесу використовують механічні, гідравлічні або пневматичні преси. Попри переваги – високу якість і міцність виробів – гаряче пресування поширене обмежено. Це пояснюється низькою продуктивністю, складністю обладнання та обмеженістю форм і розмірів виробів.

### **Основні види браку при спіканні:**

1. Приховане розшарування – невіправна поява в спеченому виробі тріщин, які були присутні в пресовці внаслідок неправильного режиму пресування, у вигляді невеликих порушень суцільності, що не видні неозброєним оком.

2. Короблення і спотворення форми – порушення потрібних геометричних розмірів виробу. При відповідних умовах може бути виправлений наступною холодною або гарячою обробкою тиском. Для попередження браку застосовують спікання під тиском.

3. Перепад – невіправне порушення нормальної структури спеченого виробу при перевищенні заданої температури спікання.

4. Недопикання – порушення вимог щільності і міцності спеченого виробу при заданих температур або часу витримки при нагріві.

5. Окислення – поява на поверхні спеченого виробу кольорів мінливості, окалин або корозії. Найпоширеніший брак, що пов'язаний із порушенням атмосферних умов спікання (присутність кисню або газів, підсмоктування повітря тощо). Інколи можна виправити повторним нагрівом у відновлюваній атмосфері.

6. Кірка – невіправне порушення поверхневого шару спеченого виробу, що полягає в зміні його структури і властивостей. Для запобігання застосовують повільний і рівномірний нагрів виробів, кропівке накриття їх засипкою.

7. Вспінення – утворення бульбашок на поверхні спеченого виробу через

інтенсивне газовиділення при рідкофазному спіканні та місцеві перегриви пресовки в печі, що викликають розчинення компонентів при твердофазному спіканні.

8. Випотівання – невірне виділення рідкої фази на поверхні виробу, наприклад, через недостатнє змочування рідкою фазою тугоплавкої складової матеріалу.

9. Дифузійна пористість – пористість, що виникла при спіканні матеріалів, які складаються із компонентів з неоднаковими коефіцієнтами гетеродифузії при температурі спікання.

10. Зневуглицьовування – зменшення вмісту вуглецю в поверхневих шарах деталей через підвищений вміст окислювачів, в основному  $H_2O$ , і  $CO_2$ , в гарячій зоні печі.

11. Сажовий наліт – утворення на поверхні деталей темного нашарування через розклад оксиду вуглецю, метану та інших вуглеводнів.

12. Сульфідна плівка – утворення на поверхні виробу нашарування, що містить з'єднання сірки.

13. Роз'їдання та шорсткість поверхні – порушення суцільності поверхні спеченого виробу через відновлення тих оксидів, які були на поверхні заготовок до спікання або утворились на початку їх нагріву в печі.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Композитні та порошкові матеріали: навч. посібник / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, М.Д. Мельничук, О.Л. Садова; за заг. ред. П.П. Савчука. – Луцьк : Видавець: ФОП Теліцин О.В., 2017. – 368 с. ISBN 978-617-7070-88-6.
2. Дисперсні матеріали та композити / О.Л. Садова, В.П. Кашицький // Електронний навчальний посібник для студентів спеціальності 132 Матеріалознавство. - Луцьк, Луцький НТУ. – 2019.
3. Дисперсні матеріали та Композити: Методичні вказівки до практичних робіт для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Матеріалознавство» галузь знань 13 Механічна інженерія спеціальності 132 Матеріалознавство денної та заочної форм навчання / уклад. О.Л. Садова, В.П. Кашицький – Луцьк : Луцький НТУ, 2022. – 24 с.
4. Дисперсні матеріали та Композити: Методичні вказівки до виконання курсової роботи для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Матеріалознавство» галузь знань 13 Механічна інженерія спеціальності 132 Матеріалознавство денної та заочної форм навчання / уклад. О.Л. Садова, В.П. Кашицький – Луцьк : Луцький НТУ, 2022. – 32 с.
5. Долгов О. М. Д64 Композиційні матеріали : \*Електронний ресурс+ : навч. наоч. посіб. / О. М. Долгов ; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка» . – Дніпро : НТУ « Дніпровська політехніка » , 2024. – 126 с.
6. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. – Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. – 216 с. ISBN 978-966-397-305-0
7. Krishan K. Chawla/ Composite Materials. Science and Engineering. Springer Cham. – 2019. – 540p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-28983-6>

8. T. W. Clyne. Materials science. 2019. – 360 p.  
<https://doi.org/10.1017/9781139050586>
9. Frank R. Jones. Composites Science, Technology, and Engineering. Cambridge University Press. – 2022. <https://doi.org/10.1017/9781139565943>
10. Xiao-Su Yi, Shanyi Du, Litong Zhang. Composite Materials Engineering, Volume 1. Fundamentals of Composite Materials. Springer Singapore. – 2018. 765 p. 978-981-10-5696-3
11. Геополімери – сучасні інноваційні матеріали. Бітюцька Л.М. (наук. керівник Башинський С.І., к.т.н., доц.). Державний університет «Житомирська політехніка». <https://conf.ztu.edu.ua/wp-content/uploads/2024/01/80-2.pdf>
12. Конспект лекцій з вивчення дисципліни «Нові матеріали та композити» для студентів спеціальності 131 - Прикладна механіка освітня програма Комп'ютеризовані технології та механотронні системи в машинобудуванні / Уклад. С.І. Сухоруков. – Вінниця: ВНТУ, 2020.

**К63**      **Композитні та дисперсні матеріали** [текст]: конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійних програм «Матеріалознавство», «Індустріальний інжиніринг» спеціальності G8 Матеріалознавство, галузі знань G «Інженерія, виробництво та будівництво» денної та заочної форм навчання / уклад. О.Л. Садова – Луцьк : ЛНТУ, 2026. – 114 с.

Видання містить конспект лекцій з дисципліни «Композитні та дисперсні матеріали». Призначене для студентів спеціальності G8 Матеріалознавство, галузі знань G «Інженерія, виробництво та будівництво» денної та заочної форм навчання.

Комп'ютерний набір

О.Л. Садова

Редактор

О.Л. Садова

Формат 60x84/16. Папір офс. Гарнітура Таймс.

Ум. друк. арк. 6,75. Обл.-вид. арк. 6,2.

Тираж \_\_\_ прим. Зам. 1.

Інформаційно-видавничий відділ  
Луцького національного технічного університету  
43018 м. Луцьк, вул. Львівська, 75  
ІВВ ЛНТУ