

ЗМІСТ

1. ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ	7
1.1 Структура і моделі композиційних матеріалів	7
1.2 Основні поняття статистичної механіки композиційних матеріалів	8
1.3 Прогнозування механічних характеристик	13
1.4 Прогнозування теплофізичних характеристик	17
1.5 Прогнозування коефіцієнтів тертя	22
Література до розділу 1	27
2. ВУГЛЕЦЕВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	30
2.1 Структура та технології вуглецевих композитів	30
2.2 Зв'язуючі матеріали	33
2.2.1 Склад зв'язуючих	33
2.2.2 Типи зв'язуючих	34
2.2.3 Властивості затверджених зв'язуючих	35
2.2.4 Забезпечення технологічних характеристик зв'язуючого	36
2.3 Класифікація та властивості вуглецевих волокон	40
2.4 Методи просочення армуючого наповнювача	42
2.5 Отримання та властивості препрегів	44
2.6 Затвердіння зв'язуючих	47
2.7 Методи пресування заготовок	61
2.8 Формування заготовок методом намотування	62
2.9 Математична модель автоклавного затвердіння вуглепластиків	68
2.10 Міграція зв'язуючого по товщині стінки заготівлі, що затверджується	73
Література до розділу 2	76
3. СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ	80
3.1 Модель процесів карбонізації з термохімічними перетвореннями компонентів вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів	80
3.2 Визначення параметрів термоусадочних функцій	86
3.3 Характеристики міцності ФФС	88
3.4 Карбонізація вуглецевих композиційних матеріалів	89

3.5 Профілізація пористої структури вуглецевих композитів у середовищі діоксиду вуглецю	95
3.6 Моделювання процесу профілізації пористої структури ВКМ у проточному реакторі	104
Література до розділу 3.	109
4. ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З ПРОЛІТИЧНИМ УЩІЛЬНЕННЯМ	111
4.1 Гетерогенні процеси при ущільненні вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів з газової фази	111
4.2 Моделювання заповнення пористої структури ВВКМ у плоскому реакторі проточного типу.	114
4.3 Визначення вмісту піровуглецю	120
4.4 Властивості піроущільнених ВВКМ	125
4.5 Дослідження ерозійної стійкості у високоенергетичних потоках газів	134
4.5.1 Розрахунок швидкостей газового потоку	135
4.5.2 Обладнання для проведення експериментального дослідження	138
4.5.3 Проведення дослідження	139
Література до розділу 4.	143
5. МОДЕЛЮВАННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ	144
5.1 Технологічна схема отримання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів	144
5.2 Компонентний склад низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу.	146
5.2.1 Карбонізоване вуглецеве волокно на основі віскози	146
5.2.2 Фенолоформальдегідна смола	147
5.2.3 Спінений форполімер	149
5.2.4 Пороутворювач	150
5.3 Дослідження в'язкості водних суспензій	152
5.4 Дослідження структурно-кінетичних параметрів седиментації компонентів водної суспензії	155
5.5 Особливості процесу зневоднення багатокomпонентної водної суспензії	159
5.6 Дослідження характеристик зневодненої заготовки	164

5.7 Структура і властивості низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів	169
Література до розділу 5	172

6. СИЛІЦІЙОВАНІ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВОЛОКОН ІЗ ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ

6.1 Армуючі волокна	174
6.2 Імпрегнат на основі ЕС-40	174
6.3 Зв'язуюче	177
6.4 Кремній	177
6.5 Технологія нанесення захисного покриття на вуглецеві волокна	178
6.6 Окислювальна стійкість волокон із захисним покриттям	180
6.7 Технологія препрега на основі вуглецевих волокон	181
6.8 Формування заготівель	183
6.9 Процес карбонізації	184
6.10 Кінетика процесу просочення пористих матеріалів розплавом кремнію	188
6.11 Розрахунок режиму просочення ВВКМ	190
6.12 Процес карбідоутворення	196
6.12.1 Кінетика процесу карбідоутворення	196
6.12.2 Розрахунок режиму карбідоутворення	197
6.12.3 Методика визначення карбіду кремнію	200
6.12.4 Методика визначення вільного вуглецю	201
6.12.5 Методика визначення суми кремнію і діоксиду кремнію	202
6.12.6 Властивості силіційованого ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям	203
Література до розділу 6	204

7. КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ

7.1 Безоксидна кераміка	205
7.2 Кераміка на основі SiC	206
7.3 Кераміка на основі V ₄ C	209
7.4 Технологія виробів на основі безкисневих компонентів з ущільнюючим просоченням	210
7.5 Відпрацювання режимів спікання безкисневої кераміки	212

7.5.1 Структурний склад і формування зразків	212
7.5.2 Спінання зразків з безкисневої кераміки	214
Література до розділу 7	223

8. ОЦІНКА ПРОЦЕСІВ

ТЕРМОХІМІЧНОГО КАРБІДОУТВОРЕННЯ 224

8.1 Розробка діаграм термодинамічної рівноваги відносно отримання карбідизованого продукту	224
8.1.1 Діаграма термодинамічної рівноваги в системі W-O-C	226
8.1.2 Діаграма термодинамічної рівноваги в системі V-O-C	228
8.1.3 Діаграма термодинамічної рівноваги в системі Nb-O-C	229
8.2 Дослідження фазових і структурних перетворень при вуглецевотермії оксидів металів	230
8.2.1 Фазові і структурні перетворення при вуглецевотермії оксиду вольфраму WO_3	230
8.2.2 Фазові і структурні перетворення при вуглецевотермії оксиду ванадію V_2O_5	233
8.2.3 Фазові і структурні перетворення при вуглецевотермії оксиду ніобію Nb_2O_5	236
Література до розділу 8	239

9. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КИСНЕВОЇ КЕРАМІКИ 241

9.1 Фізико-хімічні основи оксидної кераміки	241
9.2 Характеристики алюмінію і його з'єднань	242
9.2.1 Зміна характеристик оксиду алюмінію при нагріванні	247
9.2.2 Механізм термічного розкладання гідроксидів алюмінію	249
9.2.3 Етапи структурних перетворень кисневих сполучень алюмінію	256
9.3 Технологія кераміки на основі оксидів цирконію	259
9.3.1 Особливості спікання формувань на основі оксидів цирконію	259
9.3.2 Кераміка на основі порошків ZrO_2	262
Література до розділу 9	263

1. ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Структура і моделі композиційних матеріалів

Структура композиційних матеріалів складається з двох або більше компонентів. Компоненти композиту можуть бути нуль-мірними, одновимірними та двовимірними. Виходячи зі структури та видів розташування структурних елементів в обсязі матеріалу вуглецеві матеріали бувають ізотропними та анізотропними рис. 1.1 [1.1, 1.2, 1.4, 1.12, 1.13].

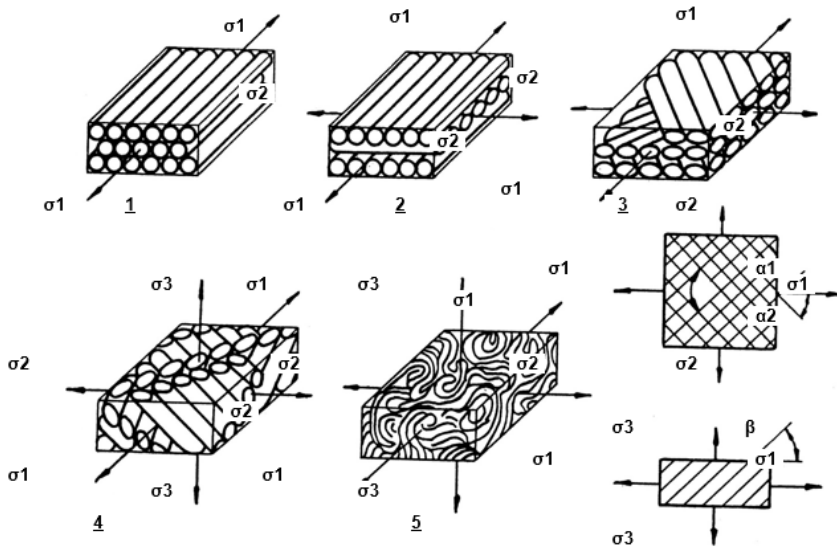


Рисунок 1.1 – Схеми армування волокнистих композиційних матеріалів:

1 – трансверсально-ізотропна; 2, 3 – ортотропні; 4 – 4D-армовані;
5 – ізотропні; σ_1 , σ_2 , σ_3 – головна напруження

Прогнозування якостей матеріалів передбачає побудову моделей, заснованих на конкретних передумовах. Найбільш простою є модель «механічної суміші», яка може бути представлена у вигляді [1.3]:

$$\theta^0 = \sum_{k=1}^N \theta^k \cdot p_i, \quad (1.1)$$

де θ^0 – шукана властивість композиційного матеріалу;
 θ^k – шукана властивість компонента з номером k ;
 p_i – об’ємний вміст компонента з номером k ;
 N – кількість компонентів композиційного матеріалу.

Модель «механічної суміші» дозволяє отримати задовільні результати для прогнозування властивостей композиційних матеріалів скалярного типу (наприклад, густина).

Векторні та тензорні властивості композиційних матеріалів за моделлю механічної суміші визначаються з меншою точністю.

Для підвищення точності прогнозування таких властивостей композиційних матеріалів застосовують моделі «статистичної суміші»:

$$\theta(\vec{r}) = \sum_{\kappa=1}^N \theta_{\kappa} \cdot \lambda_{\kappa}(\vec{r}), \quad (1.2)$$

де $\lambda(\vec{r})$ – випадкова індикаторна функція.

Ці моделі дозволяють враховувати властивості кожного компонента композиційного матеріалу, розкид властивостей компонентів, форму та розташування компонентів за обсягом композиційного матеріалу та взаємний вплив компонентів один на одного. Моделі цього типу є базовими зі статистичної механіки композиційних матеріалів.

1.2 Основні поняття статистичної механіки композиційних матеріалів

Під композиційними матеріалами розуміють матеріали, що складаються з двох або більше компонентів, один з яких

є матрицею, інші – наповнювачами у вигляді кристалів, волокон або інших частинок, що мають малі, в порівнянні з розмірами конструкції, розміри і надають матеріалу спеціальні властивості. З цього визначення випливає, що композиційні матеріали мають неоднорідну структуру мікроскопічному рівні (на рівні розмірів елементарних наповнювачів). На макроскопічному рівні структура композиційних матеріалів вважається однорідною.

Для опису властивостей композиційних матеріалів використовують статистичні методи. Їх можна класифікувати за відносними характерними лінійними розмірами компонентів. До класу A_n належать необмежено великі тіла з кінцевими розмірами компонентів, до класу B_n відносяться тіла з нескінченно малими розмірами армуючих компонентів і до класу C_n – тіла кінцевих розмірів з кінцевими характерними розмірами компонентів (армують елементів). Індекс n визначає число областей, на яке розбивається це тіло під час вирішення статистичних крайових завдань [1.3].

Найбільш точно описуються властивості аналізованих композиційних матеріалів у рамках статистичної моделі класу B_2 , в якій поряд з елементами першого порядку трішки d^1V вводяться елементи другого порядку трішки d^2V . На елементах d^1V задаються властивості композиційного матеріалу, але в елементах d^2V – властивості компонентів та його характерні розміри.

Для опису структурних властивостей композиційного матеріалу у межах середовища класу B_2 вводяться випадкові індикаторні функції $\lambda_\kappa(\vec{x})$, які задаються співвідношенням [1.3, 1.4]:

$$\lambda_\kappa(\vec{x}) = \begin{cases} 1, & M(\vec{x}) \in L_\kappa; \\ 0, & M(\vec{x}) \notin L_\kappa, \end{cases} \quad (1.3)$$

де $M(\vec{r})$ – точка з координатами, заданими радіус-вектором \vec{r} , яка розглядається;

L_κ – множина точок, що належать компоненту композиційного матеріалу з номером K .

З умови суцільності композиційного матеріалу випливає співвідношення:

$$\sum_{\kappa=1}^N \lambda_{\kappa}(\vec{r}) = 1, \quad (1.4)$$

де N – число компонентів в композиційному матеріалі.

Нехай властивості кожного компонента композиційного матеріалу у заданій точці $M(\vec{r})$ є випадковими величинами θ^{κ} . Властивості композиційного матеріалу $\theta(\vec{r})$ у цій точці $M(\vec{r})$ дорівнюють θ^{κ} за умови, що в цій точці знаходиться компонент κ , тобто $\lambda_{\kappa}(\vec{r}) = 1$. З урахуванням викладеного випадкову величину $\theta(\vec{r})$ (при фіксованому \vec{r}) можна виразити через індикаторні функції у вигляді:

$$\theta(\vec{r}) = \sum_{\kappa=1}^N \theta^{\kappa} \cdot \lambda_{\kappa}(\vec{r}). \quad (1.5)$$

Це співвідношення дозволяє описати випадкове поле властивостей композиційного матеріалу. Під величиною θ можна розуміти модулі пружності матеріалів, коефіцієнти теплопровідності, коефіцієнти теплового розширення і т. і.

Для опису випадкового поля властивостей необхідно встановити його статистичні параметри – моментні функції першого, другого рангів і т. д. Моментна функція першого рангу визначається за формулою:

$$C = \langle \theta \rangle = \sum_{\kappa=1}^N C_{\kappa} \cdot P_{\kappa}, \quad (1.6)$$

де $\langle \dots \rangle$ – оператор статистичного опосередкування;

$$C_{\kappa} = \langle \theta_{\kappa} \rangle; \quad P = \langle \lambda_{\kappa} \rangle.$$

Моментну функцію n -го рангу визначають за формулою:

$$K_{\theta}^n = \langle \theta^n \rangle = \langle (\theta - \langle \theta \rangle)^n \rangle. \quad (1.7)$$

В обсязі композиційного матеріалу розподіляться випадкові мікроструктурні (мікроскопічні) напруги ζ_{ij} , що діють на майданчиках $\Delta''S_i$, лінійні розміри яких визначають з використанням виразу:

$$\Delta'' x_i = \ell_i \cdot \varepsilon^2, \quad (1.8)$$

де ℓ_i – характерний розмір тіла;

ε – мала величина, $\varepsilon \Rightarrow 0$;

$\Delta'' x_i$ – в середньому можна порівняти або дещо менше характерних розмірів елементів структури.

Середня мікроструктурна напруга ζ_{ij} на майданчиках $\Delta' S_i$ з лінійними розмірами, які розраховують за формулою:

$$\Delta x_i = \ell_i \cdot \varepsilon, \quad (1.9)$$

відповідають макроскопічним напруженням або просто напруженням σ_{ij} , які вводяться на підставі гіпотез теорії пружності середовищ, що деформуються. Мікроструктурні напруги утворюють симетричний тензор другого рангу, тобто $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$.

Під впливом зовнішніх зусиль на композиційний матеріал відбувається зміщення точок усередині нього щодо один одного, яке оцінюється випадковим вектором переміщення $\chi_i(\vec{r})$. Якщо модуль вектора $\chi_i(\vec{r})$ порівняно з розмірами елементів другого порядку малості $\Delta'' x = \ell \cdot \varepsilon^2$, то вектор переміщення буде вектором мікроскопічних переміщень. Якщо модуль $\chi_i(\vec{r})$ порівняно з розмірами першого порядку малості $\Delta x = \ell \cdot \varepsilon$, то вектор $\chi_i(\vec{r})$ буде вектором макроскопічних переміщень, або просто вектором переміщень, і позначається $U_i(\vec{r})$. При детермінованих зовнішніх зусиллях вектор $U_i(\vec{r})$ є детермінованим.

В працях Волкова С. Д. [1.4] показано, що існує функціональний зв'язок векторів мікроскопічних переміщень і переміщень, що має вигляд:

$$U_i(\vec{r}) = \langle \chi_i(\vec{r}) \rangle. \quad (1.10)$$

Відповідно до наявності векторів мікро- та макроскопічних переміщень вводяться поняття мікроскопічних деформацій ε_{ij} та макроскопічних деформацій e_{ij} . Макроскопічні деформації оцінюють деформування об'єктів першого порядку малості $d^I V$, мікроскопічні деформації – деформування мікроскопічних об'єктів $d^{II} V$. Отже, мікроскопічні деформації відповідають деформаціям елементів структури, а макроскопічні деформації – зразків із композиційного матеріалу. Макро- та мікроскопічна деформації визначаються відповідними переміщеннями:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right); \quad (1.11)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \chi_j}{\partial x_i} \right). \quad (1.12)$$

З цих залежностей випливає, що макроскопічні деформації є детермінованими, а мікроскопічні деформації – випадковими.

Композитні матеріали є лінійно-пружними середовищами. Тому напруги та деформації пов'язані співвідношеннями узагальненого закону Гука:

$$\xi_{ij} = \theta_{ij\alpha\beta} \cdot \varepsilon_{ij\alpha\beta}; \quad (1.13)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ij\alpha\beta} \cdot e_{ij\alpha\beta}, \quad (1.14)$$

де $\theta_{ij\alpha\beta}$ – випадковий тензор модулів пружності мікроструктурних елементів композиційного матеріалу;

$C_{ij\alpha\beta}$ – тензор модулів пружності композиційного матеріалу;

α, β – «німі» індекси, за якими провадять підсумовування від 1 до 3.

У праці Волкова С. Д., Ставрова В. П. [1.4] встановлені співвідношення тензорів C_{ijmn} і θ_{ijmn} для різних типів компонентів композиційних матеріалів, що відрізняються як механічними властивостями, так і геометричними розмірами.