СОДЕРЖАНИЕ

Введение 6

Глава 1. **Формирование структуры композиционных материалов с металлической матрицей** 8
1.1. Особенности структурообразования композиционного материала из металлического порошка при пропитке расплавом металла 8
1.2. Растворение – осаждение наполнителя в расплаве матрицы 16
1.3. Диспергирование и преобразование частиц наполнителя в сфероиды в расплаве матрицы 34
1.4. Формирование структуры композиционного материала с металлической матрицей и неметаллическим наполнителем 47
Выводы 53
Список использованной литературы 55

Глава 2. **Особенности формирования композиционных материалов пропиткой расплавом металла порошкового наполнителя** 59
2.1. Особенности заполнения объема порошком наполнителя и расплавом матрицы 59
2.2. Газовыделение при нагреве и смачивании порошка 70
2.3. Особенности откачки газов из металлических порошков 80
2.4.Газопоглощение при нагреве металлического порошка в замкнутом объеме 88
2.5. Окислительно-восстановительные процессы на поверхности наполнителя при нагреве в безокислительной атмосфере 97
Выводы 108
Список использованной литературы 110

Глава 3. **Свойства композиционных материалов промышленного назначения с металлической матрицей** 113
3.1.Влияние состава и способа изготовления наполнителя на механические свойства композиционного материала 113
3.2.Влияние состава матрицы на механические свойства композиционного материала 122

3.3. Композиционные материалы для плакирования поверхности стали 130
Выводы 135
Список использованной литературы 137

Глава 4. **Применение композиционных материалов с металлической матрицей** 140
4.1. Композиционные металлы в неразъемных соединениях 140
4.2.Композиционный металл в галтелях тавровых соединений 145
4.3. Композиционный материал в плакированных стальных деталях 153
Выводы 159
Список использованной литературы 160

Глава 5. **Структура полимерных, полимерных композиционных материалов, нанокомпозитов и влияние на них магнитных полей** 162
5.1 Современные представления о структуре аморфных полимеров и расплавов кристаллизирующихся полимеров 162
5.2 Структура и свойства нанополимерных композитов 165
5.3 Воздействие термомагнитной обработки на структуру полимерных композиционных материалов 185
Выводы 194
Список использованной литературы 196

Глава 6. **Свойства полимерных композиционных материалов, подвергнутых термомагнитной обработке** 200
6.1 Установка для комплексного исследования электрических, магнитных и теплофизических свойств полимерных композиционных материалов 200
6.2. Исследование магнитных и гальваномагнитных свойств полимерных композиционных материалов, подвергнутых термомагнитной обработке 204
6.3 Электрические свойства полимерных композиционных материалов, подвергнутых термомагнитной обработке 216
6.4. Воздействие термомагнитной обработки на теплофизические и механические свойства полимерных композиционных материалов 229
Выводы 237
Список использованной литературы 237

Глава 7. **Структура новых полимерных композиционных материалов, явления переноса в них. Применение** 239
7.1. Структура новых композиционных материалов 239
7.2. Физические основы создания слоистых структур в полимерных композиционных материалах и их электрические свойства 246
7.3. Радиопоглощающие полимерные композиционные материалы 260
Выводы 281
Список использованной литературы 282

Приложения

Приложение А. Металлические наполнители и их применение 285
Приложение Б. Оксиды, бориды, карбиды металлов 298
Приложение В. Органические наполнители и наполнители для специальных целей 302
Список использованной литературы 308

ВВЕДЕНИЕ

Машиностроение, авиационная и космическая техника, радиоэлектроника и другие отрасли испытывают потребность в новых композиционных материалах с высокой прочностью, тепло- и электропроводностью, специальными магнитными и радиопоглощающими свойствами. Новые композиционные материалы (КМ) с полимерной, металлической или керамической матрицей должны сочетать преимущества полимеров с достоинствами металлов, обладать комплексом свойств, отличных от свойств используемой матрицы и применяемых наполнителей.

За счет выбора матрицы композиционного материала, наполнителей, ориентации наполнителей, изменения степени взаимодействия наполнителя с матрицей, а также влияния внешних силовых полей, можно направленно регулировать структуру и свойства композиционных материалов различного типа – с металлической, полимерной или керамической матрицей. В случае металлической матрицы, предварительное ее заполнение наполнителем и пропитка расплавом, может существенно повысить качество как паяных соединений, так и создаваемого композиционного материала.

Большие перспективы открываются перед материаловедением в связи с возможностями разработки полимерных нанокомпозитов. Для полного понимания процессов взаимодействия наночастиц с полимерной матрицей и между собой, особенно в силовых полях, необходимо проведение экспериментальных и теоретических исследований первоначально на полимерных композитах с микронными размерами наполнителей.

Наполнители не могут одновременно улучшить весь комплекс физико-механических свойств ПКМ. Поэтому важное значение приобретают новые физические методы модификации структуры и свойств КМ.

Новым и перспективным методом регулирования структуры и свойств ПКМ является метод термомагнитной обработки (ТМО). Сущность метода ТМО состоит в воздействии различного рода магнитных полей на термопласты, как правило, в вязкотекучем состоянии, а на реактопласты – в процессе отвержения.

По-прежнему актуальна задача изучения воздействия ТМО на структуру и свойства ПКМ, содержащих ферромагнитные наполнители, а также нанокомпозиты. Для этого необходимо:

- экспериментально исследовать магнитные свойства кристаллизующихся и аморфных полимеров, а также полимерных композиционных материалов;

- установить механизм воздействия ТМО на структуру и свойства полимерных композиционных материалов;

- экспериментально исследовать электрофизические свойства полимерных материалов.

Новым направлением создания материалов на основе полимеров является нанокомпозиционное материаловедение. При размере частиц дисперсной фазы 10–100 нм и концентрации наполнителя порядка долей процента весь полимер может перейти в состояние граничного слоя. Используя результаты изучения поведения композиционных материалов в силовых полях как модельные, можно более глубоко понять возможность протекания процессов организации структуры нанокомпозитов под влиянием магнитного поля, приблизить появление технологии сборки атомов и надмолекулярных образований полимерных нанокомпозитов с заданными свойствами.

Глава 1
Формирование структуры композиционных материалов с металлической матрицей

1.1. Особенности структурообразования композиционного материала из металлического порошка при пропитке расплавом металла

В машиностроении широко применяются композиционные материалы, сформированные из металлических порошков, частицы которых связаны металлической матрицей. Большое разнообразие порошков, производство которых освоено промышленностью и не меньшая разновидность материалов, пригодных в качестве матрицы, позволяет создавать множество композиционных материалов [1]. Для создания таких материалов необходимо сочетание порошка и матрицы, материал которой имеет более низкую, чем у порошка, температуру плавления.

В порошковой металлургии применяют разные методы создания композиционных материалов с пропиткой расплавом заготовок из предварительно спрессованных, спеченных, опрессованных и затем спеченных порошков.

Представляет интерес пропитка порошков, находящихся в свободном насыпном состоянии, что исключает применение дорогостоящего оборудования для прессования. Необходимо оборудование только для нагрева порошка, плавления металла матрицы и технологическая оснастка для осуществления операции пропитки. Формирование металла происходит в четыре стадии: спекание порошка (наполнителя) в технологической форме, заполнение ее расплавом, взаимодействие его с наполнителем и кристаллизация. При нагреве в среде, не содержащей кислорода, в местах контакта частиц порошка наполнителя происходит диффузионное сращивание, которое усиливается процессами восстановления оксидов на поверхности частиц. Как правило, после нагрева до температуры выше 800 °С в наполнителе из разнообразных металлических порошков образуется каркас. Спекание частиц сопровождается сближением поверхностей, увеличением площади их контакта под действием сжимающего капиллярного давления [2]. Образование цепочки сросшихся частиц приводит при уменьшении длины цепочки к растягиванию перемычек между частицами в перпендикулярном направлении и образованию шеек. Образование спеченного каркаса влияет

на заполнение объема расплавом. Эксперименты показали, что при взаимодействии наполнителя с расплавом не подтверждаются данные [3] о том, что происходит капиллярная усадка в результате смачивания частиц и их перегруппировка под действием капиллярных сил. Каркас, образующийся при нагреве до плавления матрицы, не изменяет своего положения при появлении расплава. При наличии в форме с порошком полостей без наполнителя они заполняются только расплавом. Перераспределение наполнителя в объеме или перемещение его с жидкой фазой в пустые полости не происходит. Если расплав перемещается в объем с наполнителем из нижней зоны формы под действием капиллярных сил, то полости без наполнителя не заполняются расплавом.

Особенности формирования структуры композиционного металла при взаимодействии наполнителя с расплавом матрицы зависят от их взаимной растворимости. На рис. 1.1 представлена микроструктура металла, сформированного расплавами разных сплавов с порошковым наполнителем из железо-никелевого сплава со сферическими частицами диаметром 100–400 мкм.

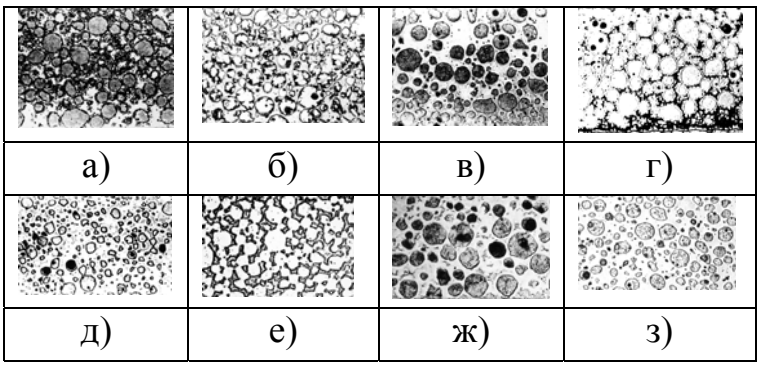

Рис. 1.1. Микроструктура (х20) композиционного металла, сформированного из железо-никелевого порошка пропиткой с выдержкой 5 мин расплавом:
а – Cu–Mn–Ni; б – Cu; в – Cu–Ni; г – Mn–Ni; д – Ni–Mn;
е – Ni–Mn–Cr; ж – Ni–Cr–Si; з – Pd–Ni–Cr

Образующиеся структуры можно разделить на две группы по признаку растворимости наполнителя в расплаве. Медь и сплавы на медной основе при взаимодействии с наполнителем незначительно растворяют его частицы. Нерастворенный наполнитель в структуре металла, пропитанного этими сплавами, по данным металлографического анализа, составляет около 50% объема. Сплавы на никелевой основе

значительно растворяют наполнитель, и содержание не растворившихся частиц в металле в зависимости от состава расплава уменьшается приблизительно до 30…40 %. В этом случае структура матрицы металла оказывает основное влияние на его свойства. В металле, пропитанного сплавами Ni–Mn, Ni–Mn–Cr, Ni–Cr–Si, матрица металла шва имеет крупнозернистую неоднородную структуру со значительными выделениями крупных хрупких силицидов и карбидов на границах зерен. Матрица металла шва, выполненного сплавом на основе палладия Pd–Ni–Cr, состоит из однородного твердого раствора с небольшими размерами зерен, на границах которых расположены мелкодисперсные карбиды хрома.

Сплав на основе марганца Mn–Ni растворяет наполнитель, но в значительно меньшей степени, чем сплавы на основе никеля. Матрица металла шва, образованная этим сплавом, крупнозернистая с мелкодисперсными карбидами на границах зерен.

Проверка влияния длительной (60 мин) изотермической выдержки при температуре пропитки на структуру металла показала, что при применении железо-никелевого наполнителя растворение хрупких составляющих матрицы металла не происходит. Значительное увеличение выдержки при пропитке сплавами Ni–Mn, Ni–Mn–Cr, Ni–Cr–Si приводит к существенному растворению наполнителя. Однако полного растворения наполнителя не происходит. Во всех случаях его частицы присутствуют в структуре металла, так как частичное растворение наполнителя в сплаве приводит к изотермической кристаллизации жидкой фазы и прекращению процесса растворения. В общем, увеличение выдержки при пропитке сплавами Ni–Mn, Ni–Mn–Cr, Ni–Cr–Si приводит к росту дендритов и хрупких составляющих матрицы металла.

Влияние структуры на механические свойства композиционного металла, сформированного рассмотренными выше сплавами при пропитке железо-никелевого порошка, представлено в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Механические свойства композиционно металла с железо-никелевым наполнителем

Основа сплава, температура пропитки, °С									
	Cu–Zn 980	Cu–Mn–Ni 1020	Cu 1100	Cu–Ni 1160	Mn–Ni 1180	Ni–Mn 1180	Ni–Mn–Cr 1220	Ni–Cr–Si 1240	Pd–Ni–Cr 1250
$\sigma_{в,\ МПа}$	450	610	580	570	580	450	430	380	610
$\alpha_{н,\ Дж/см^2}$	13	60	11	90	40	19	17	6	80

Анализ приведенных в табл. 1.1 результатов механических испытаний композиционного металла показывает, что комплекс его механических свойств на уровне низколегированных сталей – прочность и вязкость – обеспечивает применение сплавов на медной основе, менее прочных, чем сплавы на основе никеля, марганца и палладия.

При пропитке сплавами на основе меди наполнителей из порошков на основе железа и никеля можно сформировать ряд разновидных структур (рис. 1.2).

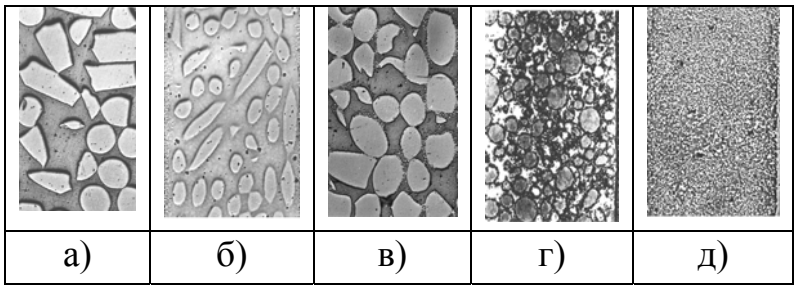

Рис. 1.2. Микроструктура (х20) композиционного металла, сформированного медными сплавами при пропитке наполнителя: а – нерастворимого в сплаве (наполнитель сталь 20 + сплав Cu); б – частично растворимого (никель + Cu–Zn); в – сращивающегося через дендриты (смесь низко- и высокоуглеродистой стали + Cu); г – частично диспергируемого (железоникель ПРН24 + Cu–Mn); д – диспергируемого (железоникель НПС3 + Cu –Mn)

При применении наполнителя, нерастворимого или незначительно растворимого в расплаве матрицы, формируется гетерогенная структура, обусловливающая невысокие пластические свойства металла. Форма частиц наполнителя (кристалл, шар, цилиндр) мало влияет на свойства. Усталостная прочность такого металла низкая. Эксперименты подтверждают данные работы [4], в которой показано, что кривые усталостной прочности пропитанного медью железа напоминают кривые для серого чугуна. Аналогичную гетерогенную структуру имеет металл при пропитке железного порошка латунью. Подтверждаются данные работы [5], что при размере частиц порошка больше 50 мкм железный наполнитель можно считать нерастворимым в латуни.

Вместе с тем малая растворимость железа в расплавленной меди или латуни обусловливает протекание процесса растворения-осаждения, позволяющего существенным образом изменять структуру

композиционного металла. На рис. 1.2в показана структура металла, образовавшаяся при взаимодействии расплавленной меди с наполнителем из смеси порошков низко- и высокоуглеродистой стали. Сращивание частичек наполнителя между собой и с основным металлом при образовании столбчатых кристаллов фазы Fe–Cu–C существенно повышает механические характеристики металла. Эффект армирования металла проявляется и при пропитке композиционного наполнителя латунью.

При применении наполнителя, растворимого в сплаве, образуется структура с оплавленными частицами (рис.1.2б). При формировании металла расплавом латуни с никелевым наполнителем растворение его в латуни образует однофазную матрицу шва, а активная диффузия меди и цинка в наполнитель приводит к изотермической кристаллизации с исчезновением жидкой фазы при температуре пропитки. В таких композициях наполнитель – сплав увеличение времени выдержки при температуре пропитки отводит из матрицы элемент, понижающий температуру плавления сплава (депрессант) с существенным повышением ее прочности. При определенном составе композиции возможен эпитаксиальный переход на границе наполнитель – сплав, что по сравнению с гетерогенной структурой может повысить механические свойства металла.

При значительной взаимной растворимости сплава и наполнителя можно сформировать металл шва со структурой, близкой к однородному твердому раствору. На рис. 1.3 показана структура металла шва, образованного расплавом латуни и наполнителем из сплава на медной основе – копели МНМц43-0,5, содержащего 42–44% Ni+Co и 0,5% Mn с температурой плавления 1290 °С. Растворение в двухфазной латуни Л63 никеля и кобальта, расширяющих область твердого раствора α, приводит к образованию однофазного сплава с повышенными механическими и коррозионными свойствами. Одновременно с растворением в частицы копели диффундирует цинк, так как растворимость Zn в Co практически неограниченна, а растворимость Zn в Ni составляет 33% [6, 7]. В результате образуется соединение матрицы металла и частицы наполнителя с плавным изменением концентрации элементов и ориентированной кристаллизацией.