

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Российский государственный аграрный университет-

МСХА имени К.А. Тимирязева»

# **Современное материаловедение**

Учебное пособие

Москва - 2023

**УДК 620.22(075)**

**ББК 30.3**

**Б21**

*Рецензенты:*

доктор технических наук, профессор

**РОСИНФОРМАГРОТЕХ**

**И.Г. Голубев**

кандидат химических наук, доцент

**В.Е. Коноплев**

**ФГБОУ ВО РГАУ – МСХА имени К. А. Тимирязева**

Коллектив авторов:

**Балькова Т.И., Гайдар С.М., Пикина А.М.**

**Б21** Современное материаловедение: учебное пособие /Т. И. Балькова [и др.]. – М: МЭСХ, 2023. – 124 с.

Учебное пособие разработана с учетом требований Федерального образовательного стандарта преподавания дисциплин «Материаловедение» и «Материаловедение и технология конструкционных материалов».

Содержит сведения об основных видах, свойствах, технологиях изготовления современных и перспективных материалов, применяемых в машиностроении и различных областях аграрно – промышленного комплекса.

Для студентов очной и заочной формы обучения по направлениям «Агроинженерия» и «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов».

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время материаловедение как традиционно прикладная наука и учебная дисциплина вступает в новый этап своего развития. Он связан со становлением ее индивидуальных особенностей, позволяющих рассматривать ее уже не просто как «механический» симбиоз достижений химии, физики, механики и технологии, а как науку, характеризующуюся качественно новой совокупностью признаков, отличающих материаловедение от каждой из вышеперечисленных дисциплин.

Охарактеризуем современные тенденции в развитии материаловедения, которая, как и любая естественная наука, непрерывно развивается, что требует постоянного совершенствования ее теоретических и прикладных основ.

До начала 21 века металлы и сплавы рассматривались как основной и важнейший тип материалов. Однако требования к набору необходимых сегодня свойств, предъявляемых современной промышленностью к материалам, постоянно растут. По ряду физико-химических свойств металлы и сплавы уже практически достигли своего потолка, а некоторые не могут обеспечить их в принципе (например, высокоэластичность, жаростойкость и жаропрочность, способность материала к длительной эксплуатации в окислительной среде и при воздействии механических нагрузок и температур выше 1000 градусов).

При сегодняшнем производстве стали около 1 млрд. т. год запасы железных руд должны истощиться через 50 лет. Уже сейчас для производства железа используются руды с пониженным содержанием железа в сырой руде (35-50%).

Поэтому большое внимание уделяется созданию неметаллических органических и неорганических материалов, а также композитов, являющихся гетерогенным материалом, сочетающим два и более сильно отличающихся по свойствам, не взаимодействующих между собой вещества.

Динамика роста производства только органических полимерных материалов характеризуется тем, что практически каждое десятилетие в течение последних 30 лет имеет место удвоение объема выпуска этих полимеров.

Одновременно по данным академиков В.А. Легасова, Ю.Д. Третьякова и других сейчас наступает эра не только полимерных, но и керамических материалов. На Земле существует практически неисчерпаемая сырьевая база для получения керамик вследствие многообразия минералов на основе высокомолекулярных соединений со связями Э-О в земной коре. Керамические материалы имеют меньшую энергоемкость и большую экологичность производства, уникальный диапазон свойств и широту областей практического применения.

Таким образом, современное материаловедение опирается на три основных типа конструкционных и функциональных материалов: металлы, керамика и полимеры (рис.1) и их симбиоз в виде композиционных материалов или промежуточных между ними соответствующих гибридных соединений и материалов на их основе (типа металлических стекол или аморфных металлов, полупроводников, ситаллов, интерметаллидов и т.д.).

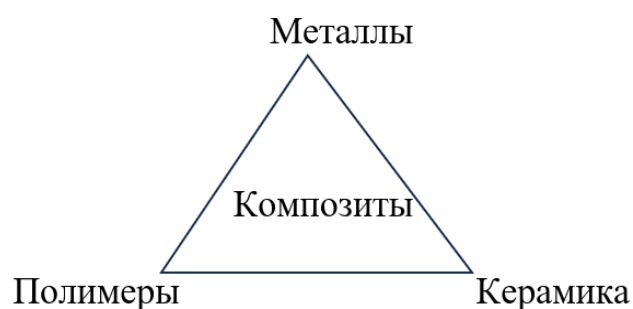


Рис.1.Основные виды применяемых материалов [1]

# ГЛАВА 1. МНОГОУРОВНЕВАЯ СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ

Любое эксплуатационное свойство материала зависит от специфики его многоуровневой структурной организации. В материаловедении под структурой понимают взаимное расположение и связь составных частей (элементов) или внутреннее устройство материала или какой-либо другой целостной материальной системы (атома, молекулы, материала и т. д.)

В металлографии (науке, изучающей структуру металлов и сплавов) структура материала традиционно подразделяется на четыре уровня (рис. 2, правый столбец) [2]: макроструктура, микроструктура, субструктура, тонкая структура (субмикроструктура).



Рис. 2. Иерархия основных понятий материаловедения и уровней структурной организации материала по традиционной и современной классификациям [3].

Современные достижения структурной химии и физики, а также механики привели к необходимости выработки общих подходов к иерархии структур (рис.2, средний столбец): *макроструктура* (вид излома, дендритное и полиэдрическое строение, размеры зерен и их ориентация); *мезо-*

*структура* (структура внутри зерен, дислокации и их ансамбли, дисклинации, ячейки, полигоны, их размеры и ориентация); *микроструктура* (иначе - рентгеноструктура, точечные дефекты, размеры и тип кристаллических решеток), включая видимо и наноструктуры. Иногда, в зависимости от размеров структурных составляющих и применяемых методов их выявления, различают следующие уровни структурной организации материала: *тонкая структура, субструктура, микроструктура и макроструктура*.

Наблюдать, измерять, анализировать структуру материала можно невооруженным глазом, а также с помощью различных световых и электронных микроскопов [2] (рис. 3).



Рис. 3. Шкала увеличений и примеры использования микроскопов при изучении структуры материалов.

По мере детализации элементов структуры (структурных составляющих) и уменьшения их размеров могут быть использованы лупа, металлографический микроскоп, электронный микроскоп, автоионный микроскоп, туннельный и атомно-силовой микроскопы. При этом возрастает достигаемое увеличение изображения (от  $\times 2$  до  $\times 2\,000\,000$  раз) и выявляются новые детали структуры: от внешней формы образца, размера зерна в изломе - до отдельных дислокаций (и их ансамблей) при использовании трансмиссионного электронного микроскопа, и расположения атомных остовов - автоионного микроскопа.

Отличия в структуре последующих уровней (и, естественно, свойствах), усиливаются, начиная с молекулярного и наноподуровней металлических и неметаллических материалов, и далее в мезо- и макроуровнях. Следовательно, управление структурой и свойствами материалов также начинается с тонкой электронно-ядерной химической структуры, а конкретно через изменение локализации - делокализации обобществленных электронов в межъядерном пространстве, то есть через изменение степеней ковалентности - металличности - ионности конкретных химических связей элементов.

Если начинает преобладать металличность, то образуется металл, а если ковалентность или ионность то - неметалл. Причем именно преобладание ковалентности над другими компонентами связи и обеспечивает образование молекулярных химических веществ, включая полимерные материалы.

### **1.1. Металлические материалы**

Согласно современным воззрениям [4] на структуру металлических материалов (рис.2) можно выделить следующие структурные уровни:

**I. Микроструктура**, которая в свою очередь делится на три подуровня:

**1 подуровень: электронно-ядерный.** Данный подуровень является общим для всех материалов и образован элементами, размер которых лежит в диапазоне от  $\sim 1$  до  $\sim 5\text{Å}$  ( $0,0001-0,0005$  мкм): атомными остовами, химическими связями (обобществленными электронами) и точечными дефектами.

В металлических кристаллах сцепление атомных остовов в виде катионов металла обусловлено преимущественно металлическими химическими связями. В узлах кристаллической решетки находятся атомные остовы, связанные между собой обобществленными электронами. В результате для металлов характерна многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов, в которой обобществленные электроны (в виде так называемого «электронного газа») обеспечивают связь с максимально возможным числом ядерных остовов (катионов).

*Атомный остов* - ядро с частью электронной оболочки атома, не принимающей участия в образовании химической связи (то есть необобществленные электроны в совокупности с ядром). Часто вместо этого термина используют понятие «ядро», а в целом атомный остов (в отличие от атома) и химический элемент являются понятиями- синонимами.

В случае металлической или ионной химической связи атомные остовы обычно принято называть ионами (катионами в случае металлической связи и анионами/катионами в случае ионной связи). Однако известно, что величина заряда иона кратна заряду электрона, а эффективные заряды атомных остовов в реальных химических соединениях не характеризуются целочисленными значениями (поскольку химическая связь не может быть на 100 % металлической или ионной). Таким образом, даже в случае связей с большой долей металличности или ионности корректнее говорить именно об атомных остовах, которые, естественно, могут приобретать соответствующий заряд вследствие смещения обобществленных электронов в том или ином направлении.

Смещение обобществленных электронов возможно либо вдоль линии, соединяющей атомные остовы (повышая ионность связи), либо в направлении, перпендикулярном линии, соединяющей атомные остовы (повышая металличность связи).

*Обобществленные электроны (ОЭ)* - электроны, которые осуществляют химическую связь, возникающую вследствие перекрывания электронных оболочек, и являются общими для связываемых атомных остовов.



*Точечные дефекты (нульмерные)* - дефекты кристаллической решетки, сравнимые с размерами атомных остовов, источниками которых могут быть:

- чужеродные (примесные) атомные остовы, которые замещают основные частицы, образующие кристалл, или внедряются между ними;
- собственные атомные остовы, сместившиеся (*дислоцированные*) из нормальных положений;
- *вакансии*, возникающие вследствие отсутствия части атомных остовов на местах, соответствующих идеальной схеме кристаллической решётки [9].

**2 подуровень: молекулярный.** Металлы при нормальных условиях (н.у.) находятся в твердом агрегатном состоянии и являются немолекулярными веществами и материалами. Соответственно в них нет элементов, образующих данный подуровень.

**3 подуровень: наноструктура.** Данный уровень образован наночастицами, фрагментами, блоками, полигонами, а также линейными дефектами (дислокациями, дисклинациями и т.д.) При этом можно считать, что размер элементов, образующих наноструктуру, хотя бы в одном направлении может лежать в диапазоне от 1 до 100 нм.

На тонком уровне структуры еще нельзя было говорить о наличии фаз, начиная с наноуровня (и, далее, на мезоуровне) можно предположить появление фаз в структуре материала в виде наночастицы, полигона, блока, фрагмента, имеющих между собой границу раздела.

Под *блоком* обычно понимают небольшие участки в каждом из зерен (кристаллитов), в которых атомные остовы располагаются регулярно (правильно). Блоки разделены между собой линейными дефектами кристаллической решетки - системами дислокаций.

*Дислокация* - концентрация атомных остовов на определенном участке кристаллографического направления, нарушающая регулярность чередования атомных плоскостей.

Блоки возникают при кристаллизации и деформации, фрагменты - при развитой пластической деформации металла в холодном состоянии и полигоны

- в результате перестройки дислокаций при нагреве после холодной пластической деформации металла или во время пластической деформации в определенном диапазоне повышенных температур.

*Дисклинация* - линейный дефект в кристалле, представляющий собой область упругих искажений кристаллической решетки, связанный с поворотом на определенный угол одной части кристалла относительно другой в ограниченной области и вызывающий изменение взаимного расположения атомов, координационного числа и симметрии совершенного кристалла.

**II. Мезоструктура.** Данный уровень структурной организации металлов описывает внутреннее строение зерен, состоящих из отдельных блоков - субзерен. Размер субзерен колеблется в пределах от 1 до 100 мкм. Размеры зерен колеблются в пределах от 100 до 1000 мкм.

*Субзерна* образованы из блоков, фрагментов, полигонов, разделенных мало- и среднеугловыми субграницами. Они являются составной частью зерен (внутризеренная структура кристаллических металлических веществ) и характеризуются соответствующими размерами и углами взаимной разориентировки. Субзерна разделены между собой субграницами, образованными поверхностными дефектами - дислокационными ансамблями (рядами и сетками дислокаций).

*Зерна* образованы из субзерен, соответственно имеют больший размер и, подобно последним, разделены между собой границами в виде поверхностных дефектов.

Поверхностные дефекты, особенно границы между разориентированными участками зерна, оказывают значительное влияние на механические свойства металлов. Чем мельче зерно, тем выше предел текучести, вязкость и меньше опасность хрупкого разрушения.

**III. Макроструктура.** Данный уровень структурной организации металлов описывает строение кристаллов, видимое невооруженным глазом или с помощью лупы при небольших увеличениях (до 25- 50 раз): вид излома;

дендритное и полиэдрическое строение; структуры, образованные зернами; волокна и т.д.

Размер этих составных элементов макроструктуры определяет образование границ между ними в виде объемных дефектов, например, скопления вакансий, образующих поры (каналы), усадочных раковин, трещин.

## 1.2. Полимерные материалы

Согласно единой классификации уровней структурной организации материалов, приведенной в, в полимерах можно выделить уровни, сходные с уровнями структуры в металлах.

### I. Микроструктура:

*1 подуровень: электронно-ядерный.* Данный подуровень является общим для всех материалов и, как и в случае с металлическими материалами, образован элементами, размер которых лежит в диапазоне от  $\sim 1$  до  $\sim 5 \text{ \AA}$  (0,0001-0,0005 мкм): атомными остовами, химическими связями (обобществленными электронами) и точечными дефектами.

Электронно-ядерная структура полимеров описывает расположение атомных остовов и обобществленных электронов в химическом соединении в виде индивидуальной олиго- или макромолекулы. При этом специфика электронно-ядерной структуры в полимерных материалах заключается в том, что обобществленные электроны характеризуются большей их локализацией на линии, соединяющей ядра или атомные остовы, обеспечивая образование дискретной частицы - олиго- или макромолекулы.

*2 подуровень: молекулярный.* Этот подуровень образован фрагментами макромолекул (атомными группировками), между которыми действуют более слабые (по сравнению с химическими) внутри- и межмолекулярные ван-дер-ваальсовы и водородные связи. Размер элементов, образующих молекулярный подуровень микроструктуры, лежит в диапазоне от  $\sim 5$  до  $\sim 10 \text{ \AA}$  (0,0001-0,0005 мкм).

*Макромолекула* - высокомолекулярное химическое соединение, состоящее из большого числа одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев) одинакового состава и строения. Количество звеньев в цепи называется степенью полимеризации и должно быть достаточным для проявления образуемым макромолекулами полимером комплекса специфических свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев [5].

*Олигомолекула* отличается от макромолекулы меньшей степенью полимеризации (обычно не превышающей 100). Комплекс специфических свойств в олигомерах изменяется при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его олигомолекулы.

Согласно ИЮПАК - Международному союзу теоретической и прикладной химии (IUPAC - International Union for Pure and Applied Chemistry) - *полимер* определяется как «вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более вида атомов или групп атомов (составных звеньев), связанных друг с другом в количествах, достаточных для того, чтобы обеспечить набор свойств, которые не претерпевают значительного изменения при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев». То есть полимер представляет собой совокупность индивидуальных макро- и олигомолекул, связанных в полимерную систему посредством ван-дер-ваальсовых или водородных связей.

Полимеры, как правило, относят к веществам, образующим молекулярные кристаллы. Однако, в случае, когда упаковка макромолекул кристаллического полимера имеет складчатую или фибриллярную конформации, правильнее было бы говорить о *ковалентномолекулярных кристаллах* (точнее - *ковалентно-(меж- или внутримолекулярных)*), так как вдоль одного из периодов кристаллической решетки действуют прочные химические, преимущественно ковалентные, связи (образующие электронно-ядерный подуровень микроструктуры), тогда как вдоль двух других периодов кристаллической

решетки действуют более слабые силы межмолекулярного взаимодействия (соответствующие *молекулярному* подуровню микроструктуры).

Примером может служить полиэтилен, макромолекулы которого находятся в складчатой конформации, образуя ламель, и параметры элементарной решетки которого имеют следующие значения:  $a = 7,40$ ;  $b = 4,93$ ;  $c = 2,534\text{\AA}$ . При этом вдоль периода  $c$  действуют химические, преимущественно ковалентные, связи, а вдоль периодов  $a$  и  $b$  - силы Ван-дер-Ваальса.

**3 подуровень: наноструктура.** К элементам, образующим наноструктуру в полимерах, можно отнести олиго- и макромолекулы, наночастицы, кристаллиты и ламели. Их размер лежит в широком диапазоне 1-1000 нм.

Существует большое разнообразие наночастиц и способов их классификации. Например, по размерности их можно классифицировать на одномерные, характеризующиеся толщиной (пленки, покрытия и т.д.), двумерные, характеризующиеся двумя размерами (трубки, волокна и т.д.) и трехмерные (трехмерные частицы, полые сферы и т.д.). Наиболее интенсивные исследования направлены на создание углеродных нанотрубок, которые уникальны своей жесткостью, прочностью и электронными свойствами, а также фуллеренов и дендримеров.

Вопрос о классификации кристаллических образований типа кристаллитов и ламелей до конца не решен. *Кристаллитами* принято считать области трехмерной упорядоченности цепных макромолекул. Также принято считать, что они являются минимальными дискретными элементами любой устойчивой надмолекулярной организации в твердых полимерах.

*Ламели* являются кристаллическими образованиями более крупного масштаба, характеризующимися пластинчатой формой. При этом ламель, с одной стороны, можно считать образованной из кристаллитов, это как бы третий по порядку сложности уровень надмолекулярных структур полимеров после макромолекул и кристаллитов. Однако вместе с тем ламель также можно рассматривать в качестве первичной надмолекулярной структуры, состоящей из «листов» и «лепестков», представляющих собой грани роста в направлении

кристаллографических осей  $a$  и  $b$ , и, в свою очередь, составленных из сложенных макромолекулярных цепей и упакованных параллельно.

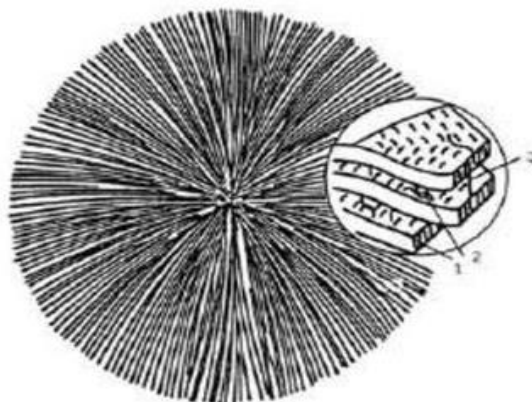


Рис. 4. Модель сферолита: 1 – ламель, 2 – межламелярная прослойка.

При этом одни и те же морфологические формы в одних случаях могут быть относительно независимыми структурными элементами, а в других - нет.

Для данного уровня структуры характерны линейные дефекты типа дислокаций в ламелях кристаллических полимеров или дисклинаций в аморфных полимерах. Присутствие дислокаций в кристаллах полимеров было, например, продемонстрировано благодаря муаровым картинам между ламелями при наблюдении в электронный микроскоп.

**II. Мезоструктура.** Данный уровень структуры полимерных материалов составляют образованные ламелями небольшие аксиалиты, эдриты и сферолиты (размерами до нескольких десятков мкм). Дефектами, характерными для этого структурного уровня, можно, по-видимому, считать поверхностные дефекты типа дислокационных ансамблей.

**III. Макроструктура** полимеров образована более крупными надмолекулярными образованиями в виде крупных аксиалитов, эдритов и сферолитов размерами от нескольких десятков мкм и выше. Для этого уровня структурной организации полимерных материалов характерны объемные дефекты типа трещин и пор.

## ГЛАВА 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### 2.1. Классификация полимеров

Существует несколько классификаций полимеров по разным признакам.

1. По химическому составу полимеры делятся на органические, элементоорганические и неорганические.

**Органические полимеры** составляют наиболее обширную группу соединений. Органические полимеры в главной цепи кроме атомов углерода, могут содержать также и другие элементы — кислород, водород, азот, серу, фосфор и галогены. Органическими полимерами являются смолы, каучуки, лакокрасочные материалы, клеи и герметики, древесина.

**Элементоорганические соединения** в природе не встречаются. Этот класс материалов полностью создан искусственно. Элементоорганические полимеры содержат в основной цепи неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2$ ). Эти радикалы придают материалу, прочность и эластичность, а неорганические атомы сообщают повышенную теплостойкость. Представителями их являются кремнийорганические соединения, например силоксаны, называемые в быту силиконами. Кремнийорганические соединения представляют собой такие соединения, в которых существует связь между кремнием и углеродом. В их составе могут быть и другие дополнительные химические элементы (кислород, галогены, водород и прочие). В связи с этим данная группа веществ отличается большим разнообразием свойств и областью применения. В отличие от других органических соединений, кремнийорганические обладают лучшими эксплуатационными характеристиками и более высокой безопасностью для здоровья человека как при их получении, так и при использовании предметов, изготовленных из них.

**Неорганические полимеры** построены из атомов кремния, алюминия, германия, серы и др. и не содержат органические боковые радикалы. Неорганические полимеры являются основой керамики, стекол, ситаллов, слюдяных, асбестовых, углеграфитовых и других материалов.

2. По **происхождению полимеры** делят на природные, искусственные и синтетические.

**Природные - полимеры**, встречающиеся в природе – органические вещества растительного (хлопок, шелк, натуральный каучук, целлюлоза, крахмал, ископаемые смолы, растительные высыхающие масла) и животного (кожа, шерсть, белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды) происхождения, а также минеральные вещества (слюда, асбест, естественный графит, природный алмаз).

**Искусственные полимеры** получают из природных полимеров путем их химической модификации. Одним из наиболее распространенных природных полимеров, который непрерывно регенерируется в процессе фотосинтеза, является целлюлоза. Нитроцеллюлоза и ацетатцеллюлоза – продукты химической модификации целлюлозы – искусственные полимеры. Они растворимы в ацетоне, хлороформе и др. растворителях. Эфиры целлюлозы используют для получения фотопленки и волокон. Вискозная нить получается растворением природной целлюлозы в сероуглероде со щелочью с последующим ее выделением. Вискозная нить и целлюлоза природная имеют различную кристаллическую структуру, пластмасса целлулоид получается обработкой нитроцеллюлозы камфарой в присутствии спирта.

**Синтетические полимеры** получают из простых веществ путем химического синтеза. Основным преимуществом синтетических полимеров перед природными являются неограниченные запасы исходного сырья и широкие возможности синтеза полимеров с заранее заданными свойствами. Исходным сырьем для получения синтетических полимеров являются продукты химической переработки нефти, природного газа и каменного угля. К ним относят например: синтетические каучуки, пластмассы, различные волокна (капрон, лавсан). Они не имеют аналогов в природе.

### 3. По составу основной цепи

— *гомополимеры(гомоцепные)* — полимеры, построенные из одинаковых мономеров: – А–А–А–А–



(целлюлоза, состоящая из остатков  $\beta$ -D-глюкозы);

— *сополимеры (гетероцепные)* — полимеры, цепочки молекул которых состоят из двух или более различных структурных звеньев:  $-A-A-B-A-B-$

(нуклеиновая кислота, гиалуроновая кислота, белки).

*Сополимеры* могут иметь различное строение и, соответственно разное название: блок-сополимеры, случайные, градиентные и привитые.

4. По **фазовому состоянию** полимеры подразделяют на **аморфные** и **кристаллические**.

Впервые в работах В. А. Каргина, А. И. Китайгородского и Г. Л. Слонимского (1957 г.) показано, что макромолекулы в полимерах расположены не хаотично, а имеют упорядоченное взаимное расположение. Структуры, возникающие в результате различной укладки молекул, называют *надмолекулярными* (Рис.5).

Упорядоченность в структурообразовании определяется гибкостью линейных и разветвленных макромолекул, способностью их менять форму, перемещаться по частям; большое влияние оказывают жесткость цепи и силы межмолекулярного притяжения. Впоследствии эти представления получили дальнейшее развитие. Однако вопрос о надмолекулярных структурах в аморфных полимерах окончательно не сформулирован.

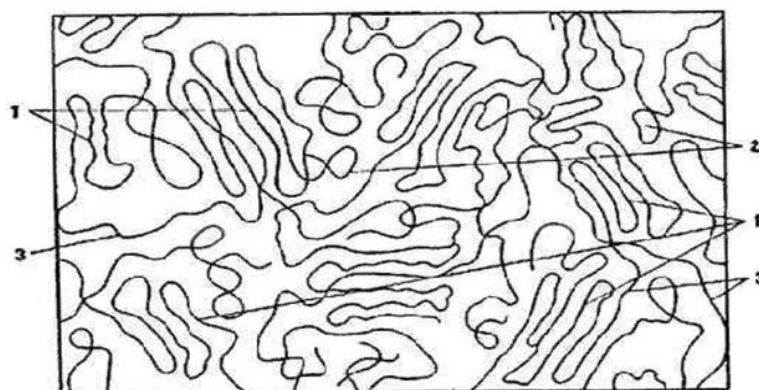


Рис. 5. Надмолекулярная структура аморфных полимеров: 1-области локальной упорядоченности, 2 – неупорядоченные области, 3 – проходные макромолекулы.

Аморфные полимеры однофазны и построены из цепных молекул, собранных в *пачки*. Пачка состоит из многих рядов макромолекул, расположенных последовательно друг за другом. Пачки способны перемещаться относительно соседних элементов, так как они являются структурными элементами.

Некоторые аморфные полимеры могут быть также построены из свернутых в клубки цепей, так называемых *глобул*. Глобулярная структура полимеров дает невысокие механические свойства (хрупкое разрушение по границам глобул). При повышенных температурах глобула разворачивается в линейные образования, способствующие повышению механических свойств полимеров. Структуры в этих полимерах флуктуационны, термодинамически нестабильны и характеризуются относительно небольшим временем жизни.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если их макромолекулы достаточно гибкие и имеют регулярную структуру. Тогда при соответствующих условиях возможны фазовый переход внутри пачки и образование пространственных решеток кристаллов.

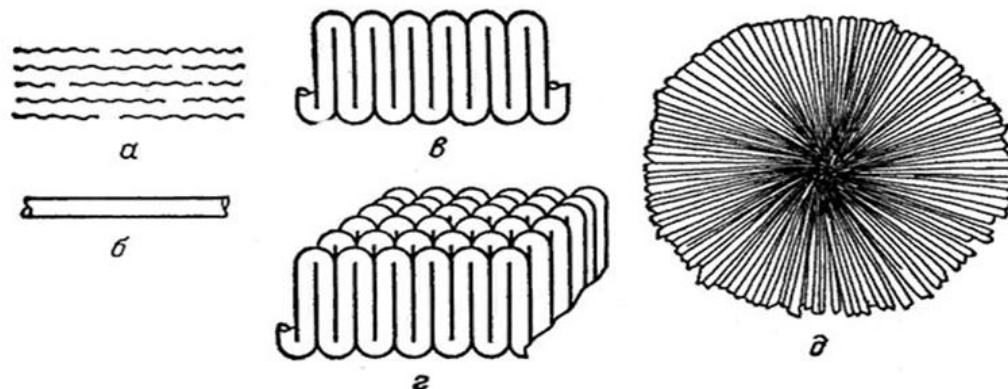


Рис. 6. Этапы процесса кристаллизации полимера: а- пачка, б-структурное представление пачки, в- лента, г- пластина (ламель).

Гибкие пачки складываются в ленты путем многократного поворота пачек на  $180^\circ$ . Затем ленты, соединяясь друг с другом своими плоскими сторонами, образуют пластины (рис. 6 г). Эти пластины наслаиваются, в результате чего получают правильные кристаллы.

В том случае, когда образование из более мелких структурных элементов правильных объемных кристаллов затруднено, возникают сферолиты (рис. 5д). Сферолиты состоят из лучей, образованных чередованием кристаллических и аморфных участков. В процессе ориентации гибкоцепных полимеров получают фибриллярные структуры, состоящие из микрофибрилл (рис. 7) Между кристаллитами находятся аморфные участки.

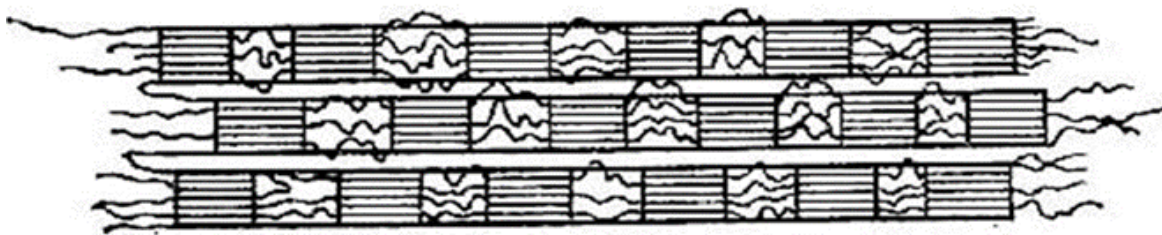


Рис.7. Схема фибриллы, состоящей из трех микрофибрилл

Кристаллические структуры являются дискретными, организованными, термодинамически стабильными. Кристаллизация происходит в определенном интервале температур. В обычных условиях полной кристаллизации не происходит и структура получается двухфазной.

**Степень кристалличности** (коэффициент кристалличности) полимеров – величина, показывающая какая часть полимера (по массе или объему) является кристаллической, то есть входит в состав полимерных кристаллитов.

Кристалличность сообщает полимеру большую жесткость и твердость, а также теплостойкость. При длительном хранении, эксплуатации и переработке надмолекулярные структуры могут претерпевать изменения.

## 5. По структуре

По форме макромолекул полимеры делят на линейные (цеповидные), линейно-разветвленные, ленточные (лестничные), плоские, пространственные или сетчатые (рис.8).

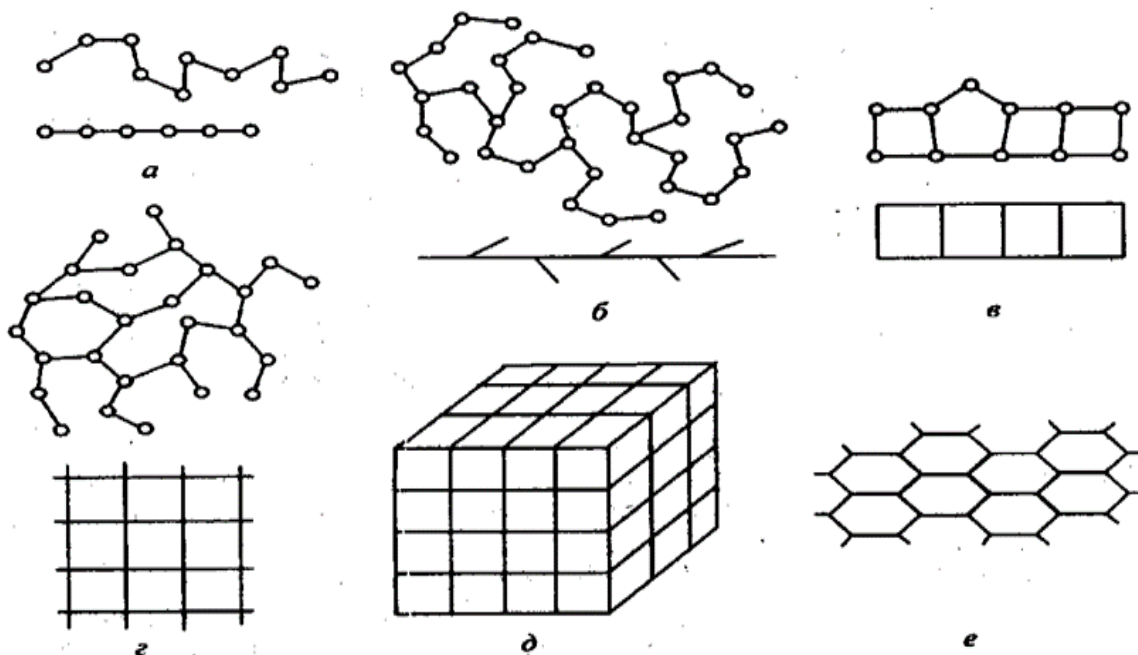


Рис. 8. Структура полимеров: а- линейная, б- линейно-разветвленная, в- лестничная, г- плоская, д- пространственная, е- паркетная.

**Линейные** макромолекулы полимера представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рис. 8а). Гибкие макромолекулы с высокой прочностью вдоль цепи и слабыми межмолекулярными связями обеспечивают эластичность материала, способность его размягчаться при нагреве, а при охлаждении вновь затвердевать (полиэтилен, полиамиды и др.).

**Линейно - разветвленные** макромолекулы (рис. 8б) отличаются от линейных наличием боковых ответвлений, что препятствует их плотной упаковке (полипропилен, полиизобутилен). Ответвления препятствуют сближению макромолекул, их плотной упаковке, что предопределяет меньшую прочность, повышенную растворимость и плавкость полимеров по сравнению с линейными.

Макромолекула **лестничного** полимера (рис. 8в) состоит из двух цепей, соединенных химическими связями. Лестничные полимеры имеют более жесткую основную цепь и обладают повышенной теплостойкостью, большей

жесткостью, они нерастворимы в стандартных органических растворителях (кремнийорганические полимеры).

**Пространственные или сетчатые** полимеры образуются при соединении («сшивке») макромолекул между собой в поперечном направлении прочными химическими связями непосредственно или через химические элементы или радикалы. В результате образуется сетчатая структура с различной плотностью сетки (рис. 8г, д). Редкосетчатые (сетчатые) полимеры теряют способность растворяться и плавиться, они обладают упругостью (мягкие резины).

Густосетчатые (пространственные) полимеры отличаются твердостью, повышенной термостойкостью, нерастворимостью (рис. 8д). Пространственные полимеры лежат в основе конструкционных неметаллических материалов. К сетчатым полимерам относятся также пластинчатые (паркетные) полимеры (рис. 8е, графит).

**6. По отношению к нагреванию** полимеры делятся на **термопластичные** и **терморезистивные**.

**Термопластичные** полимеры имеют линейную или линейно-разветвленную структуру, состоят из макромолекул, которые соединены исключительно физическими связями без сшивки. При нагревании термопластических полимеров (термопластов) их свойства постепенно изменяются и при достижении определенной температуры они переходят в вязкотекучее состояние, т.е. плавятся. При низких температурах снова становятся твердыми. Процесс нагрева и охлаждения может происходить многократно, поэтому готовые изделия из термопластов подвергаются повторной переработке. Химическая природа полимера при этом не изменяется, процесс плавления и процесс отвердевания обратим. К термопластическим полимерам относятся полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиамид, поликарбонат.

**Терморезистивные полимеры** (их еще называют терморезистопласты или реактопласты) имеют сетчатую структуру. На этапе формования проходят процедуру отверждения, которое предполагает сшивание линейных молекул.

Процесс выполняется под действием высоких температур, веществ-отвердителей, ультрафиолетового излучения и прочих факторов. Химическая реакция является необратимой, т.е. конечный продукт нельзя перерабатывать повторно, поскольку материал нерастворимый и не плавится. Такие полимеры не восстанавливают свои свойства при нагревании и последующем охлаждении.

Возможно вторичное использование в измельченном виде и использовании в качестве наполнителя или путем деполимеризации для последующего извлечения низкомолекулярных элементов. Второй вариант является более совершенным и иногда применяется на практике, но существующие сегодня технологии являются энергозатратными. Поэтому в большинстве случаев термореактивные полимеры подлежат утилизации.

Примером таких полимеров служат фенолформальдегидные смолы, мочевиноальдегидные, полиэфирные, эпоксидные и карбамидные смолы. Они содержат обычно различные наполнители.

## **2.2. Релаксация полимеров**

Многие свойства полимера обусловлены частично замедленной реакцией материала на внешние воздействия. Это связано с особенностями внутреннего строения полимеров. Большой размер макромолекул и различные связи, возникающие между отдельными молекулами, приводят к замедленности их перемещения и малой скорости релаксационных явлений.

Релаксационные явления в полимерах - изменение состояния полимерных тел во времени, обусловленные установлением в них термодинамического равновесия.

С точки зрения термодинамики релаксация - процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное; самопроизвольный процесс, так как в состоянии равновесия системе отвечает минимум свободной энергии.

Если на систему не воздействовать, то она находится в состоянии равновесия. При изменении внешних условий, например, в результате

механического воздействия система самопроизвольно начинает переходить в новое состояние равновесия, которое возможно в изменившихся условиях.

Релаксационные процессы делятся на быстрые и медленные. К быстрым относятся процессы изменения конформаций (распрямление и раскручивание цепей), оно составляет менее 1 секунды ( $10^{-4} - 10^{-6}$ ), к медленным - перемещение пачек, макромолекул и других надмолекулярных структур (сутки и месяцы).

Скорость перехода из неравновесного состояния в равновесное называется скоростью релаксации. Скорость процессов релаксации возрастает с повышением температуры. Время перехода из неравновесного состояния в равновесное - называется временем релаксации.

Если образец эластомера (резины) подвергнуть обратимому растяжению (растянуть и освободить из зажимов), то он восстановит свою первоначальную форму не мгновенно, а по истечении некоторого периода времени, когда макромолекулы в результате теплового движения сегментов вновь примут клубкообразную форму.

Особенности строения макромолекул полимеров обуславливают зависимость их механических свойств от продолжительности действия и скорости приложения нагрузки. Действующая на полимер нагрузка вызывает в его структуре изменения, связанные с распрямлением, раскручиванием макромолекул, взаимным перемещением макромолекул. В результате полимер переводится в неравновесное, термодинамически неустойчивое состояние. На переход из неравновесного состояния к равновесному (т.е. релаксацию) требуется время от нескольких долей секунды ( $10^{-4}$  с) до нескольких суток, а в ряде случаев и месяцев.

Практическое значение имеют случаи релаксации напряжений при неизменном относительном удлинении и ползучесть при статическом нагружении. При мгновенном деформировании образца на определенную величину и поддержании ее постоянной в структуре полимера имеет место перестройка и в результате наблюдается постепенное падение напряжения. В полимере с линейной структурой макромолекулы перемещаются друг

относительно друга, и по истечении некоторого времени напряжение снижается до нуля (рис. 9).

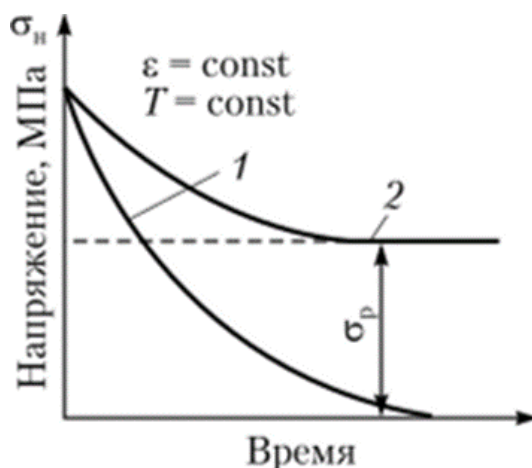


Рис. 9. Релаксация напряжений в линейном (1) и сетчатом (2) полимерах.

В полимерах с сетчатой структурой наличие химических связей между макромолекулами не допускает их взаимного смещения. Процесс релаксации не нарушает межмолекулярные связи, и напряжение стремится к равновесному значению  $\sigma_p$ , а не к нулю.

Изменение деформации во времени при постоянном напряжении представлено на рис.10.

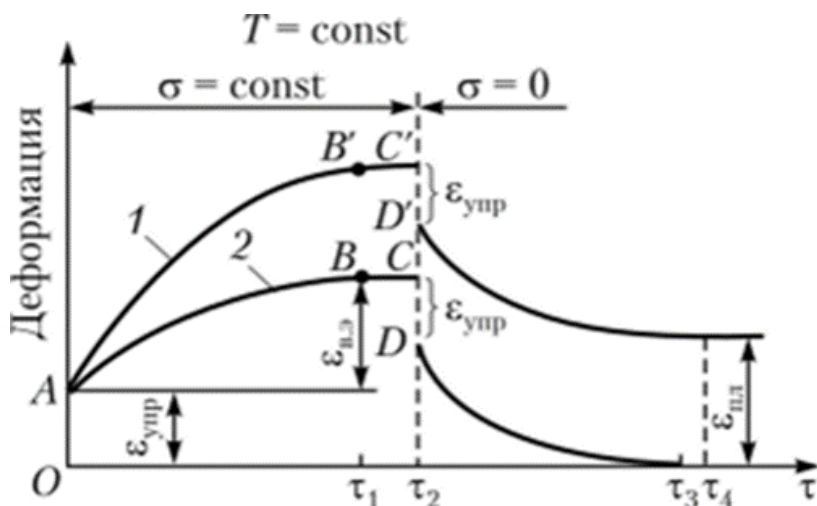


Рис. 10. Зависимость деформации от времени для растянутых линейного (1) и сетчатого (2) полимеров.

В линейном и сетчатом полимерах под действием приложенного напряжения мгновенно развивается упругая деформация ( $\epsilon_{упр}$ , участок OA).



Затем в результате разворачивания макромолекул и перехода их от свернутых к вытянутым конформациям начинает развиваться высокоэластическая деформация ( $\epsilon_{вэ}$ ).

В сетчатых полимерах через время  $\tau_1$ , определяемое температурой, устанавливается предельная деформация, зависящая от степени сшивки макромолекул. Линейные полимеры по истечении времени  $\tau_1$  продолжают деформироваться. После снятия нагрузки (время  $\tau_2$ ) упругая деформация ( $OA$ ,  $CD$  и  $CD'$ ) снимается полностью, а высокоэластическая деформация релаксирует в сетчатых полимерах до нуля (время  $\tau_3$ ). В линейных полимерах пластическая деформация остается (время  $\tau_4$ ), поскольку в них имеет место процесс вязкого необратимого течения.

Время релаксации ( $\tau_3 - \tau_2$  и  $\tau_4 - \tau_2$ ) для разных полимеров зависит экспоненциально от температуры и может быть определено по уравнению:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{акт}}{kT}\right),$$

где  $E_{акт}$  — энергия активации процесса релаксации;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура, К.

Релаксационные процессы в полимерах усложняются в реальных условиях их эксплуатации в результате сшивки, деструкции, старения и других процессов, изменяющих структуру полимера.

### 2.3. Старение полимеров

Все полимерные материалы подвержены в той или иной степени старению. Под **старением** понимается самопроизвольное необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении.

Основными причинами старения являются свет, тепло, кислород, озон. Процесс ускоряется при многократных деформациях, когда не успевают

протекать процессы релаксации напряжений, в результате чего ослабляются или нарушаются химические связи.

Старение часто ускоряется и облегчается примесями металлов переменной валентности, которые могут присутствовать в полимере из-за коррозии аппаратуры или неполного удаления катализатора из него после окончания синтеза. Менее существенное влияние на старение полимеров, в отличие от металлических материалов, оказывает влага.

Сущность старения заключается в сложной цепной реакции, протекающей с разрушением макромолекулы и образованием радикалов. В дальнейшем, в зависимости от структуры полимера и условий реакции, может преобладать деструкция или структурирование.

**Деструкцией** называют процесс, протекающий в полимерном материале с разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы и приводящий к уменьшению степени полимеризации и (или) числа поперечных химических связей. Деструкция макромолекул происходит, когда в некоторых частях цепей сосредотачивается энергия, превосходящая энергию простой С—С-связи, что приводит к превращению макромолекулы в макрорадикал. При этом полимер размягчается, выделяются летучие вещества.

**Структурирование** - сшивание макромолекул, образование поперечных химических связей между ними, приводящее к повышению твердости, хрупкости, потери эластичности (рис. 11).



Рис. 11. Этапы старения полимера по механизму структурирования.

Преимущественное протекание при старении полимеров цепных реакций деструкции или структурирования зависит от химического строения цепей. Например, натуральный каучук стареет по механизму деструкции, а искусственный бутадиеновый каучук или полистирол по механизму структурирования.

### **Классификация видов старения**

Согласно ГОСТ 9.710 – 84 «Единая система защиты от коррозии и старения. Старение полимерных материалов. Термины и определения» различают множество видов старения, например:

- термическое (старение полимерного материала при воздействии температуры);
- световое (старение полимерного материала при воздействии светового излучения ультрафиолетовой и (или) видимой частей спектра);
- окислительное (старение полимерного материала при воздействии кислорода);
- при воздействии биологических факторов;
- при воздействии механических факторов;
- старение полимерного материала в живом организме и другие виды.

При *термической деструкции* одни полимеры разрушаются с образованием коротких цепей различного строения (полиэтилен, полипропилен), другие с образованием мономера. Реакции деполимеризации подвержены полимеры, в цепях которых содержится третичный или четвертичный атом углерода.

Деполимеризация, являясь видом старения полимеров, может намеренно применяться для утилизации отходов термопластов с целью получения мономеров и возвращения их в стадию синтеза полимера.

*Термоокислительная деструкция* — это процесс разрушения макромолекул при совместном действии на полимеры повышенных температур и кислорода. Присутствие кислорода существенно снижает стойкость полимеров к действию тепла.

Первичными продуктами термоокисления являются полимерные гидроперекиси, которые при распаде образуют свободные радикалы, вследствие

чего процесс развивается по цепному механизму и является автокаталитическим. Полимеры, макромолекулы которых не содержат С-С-связей, более устойчивы к термоокислительной деструкции, чем, например, полиены, содержащие ненасыщенные связи. Это объясняется легкостью прямого присоединения кислорода к С=С-связям и образованием очень неустойчивых напряженных циклических перекисей.

*Фотохимическая деструкция* представляет собой разрушение макромолекул под влиянием света. Особенно глубокая деструкция полимера происходит под влиянием ультрафиолетовых (УФ) лучей, характеризующихся длиной волны менее 400 нм. Энергия кванта УФ-излучения превышает энергию С—С-связи макромолекулы и не зависит от температуры. Поэтому фотодеструкция может развиваться даже при относительно низких температурах, ускоряясь и углубляясь в присутствии кислорода. Особенно интенсивно деструктируют полимеры, содержащие группы атомов, способные поглощать свет.

Фотохимическая деструкция является радикально-цепным процессом и, в силу малой проникающей способности УФ-излучения, происходит преимущественно в поверхностных слоях полимера.

*Радиационная деструкция* происходит при воздействии на полимеры гамма-лучей, альфа-частиц, нейтронов. Энергия проникающей радиации значительно превосходит энергию химических связей в макромолекулах. Возникающие при этом свободные радикалы «захватываются» полимером и существуют в нем очень долго, разрушая его во времени.

Деструктировать полимер может и под действием механических напряжений. *Механическая деструкция* начинается, когда механические напряжения превышают энергии связей атомов в полимере. Распределение напряжений по отдельным связям макромолекулы может быть непрерывным, что приводит к возникновению в ней «перенапряженных участков» — центров разрушения. Механическая деструкция полимера возможна при его переработке, например, при длительном вальцевании, тонком помоле, скоростном механическом перемешивании. Возникающие в механическом поле свободные полимерные

радикалы могут не только рекомбинировать, но и реагировать с макромолекулами полимера. Это приводит к получению разветвленных или сшитых продуктов.

*Химическая деструкция* представляет собой разрушение макромолекул при действии химических агентов. Она характерна для многих гетероцепных полимеров, содержащих в основной цепи группы, способные к химическим превращениям. Глубина деструкции зависит от природы и количества низкомолекулярного реагента, условий его воздействия.

### **Защита полимеров от старения**

Поскольку старение многих полимеров протекает в основном по механизму цепных радикальных реакций, то при защите полимеров от старения нужно в первую очередь исходить из таких мер, которые были бы направлены на подавление этих реакций. Промышленным путем защиты полимеров от старения, стабилизации свойств изделий из них во времени является введение в полимеры на стадии переработки малых (до 5%) добавок низкомолекулярных — стабилизаторов. Общее назначение стабилизатора состоит в рассеянии на своих молекулах энергии, которая могла бы привести к разрушению полимера.

Стабилизаторы, подавляющие развитие цепных реакций деструкции, называют *ингибиторам*. Следовательно, стабилизатор-ингибитор— это вещество, распадающееся с образованием радикалов. Эффективность стабилизатора тем выше, чем менее активен в развитии цепных реакций и более устойчив во времени его радикал.

Стабилизаторы, препятствующие развитию окислительных реакций в полимерах, называют *антиоксидантами*. По механизму действия антиоксиданты делятся на две большие группы. Первую группу составляют вещества (ингибиторы), которые реагируют со свободными полимерными и радикалами на стадии их образования. К этой группе относятся широко применяемые на практике соединения на основе ароматических аминов и фенолов с разветвленными алкильными заместителями. Ко второй группе

относятся вещества, не способные к образованию свободных радикалов, но уменьшающие разложение образующихся в макромолекулах полимерных гидроперекисей. Последние в определенных условиях сами становятся источником новых свободных радикалов, которые углубляют развитие реакций деструкции полимеров. Вещества, разрушающие полимерные гидроперекиси без образования радикалов, называют превентивными антиоксидантами. Превентивными антиоксидантами являются сульфиды, тиофосфаты и др.

Эффективную защиту от термоокислительного старения обеспечивает применение пары антиоксидантов, действующий по разным механизмам. Взаимно усиленный стабилизирующий эффект смесью двух антиоксидантов называют *синергизмом*.

Многие антиоксиданты проявляют активность при температурах, не превышающих 280 °С. При более высоких температурах полимеры защищают от термоокисления металлами, оксидами металлов переменной валентности. Тонкодисперсные порошки этих добавок поглощают кислород, и термоокислительная деструкция заменяется термической, которая всегда протекает медленнее.

Для защиты полимеров от светового старения применяют *светостабилизаторы*, действие которых основано как на поглощении солнечного света (УФ-абсорберы), так и на торможении реакций деструкции. Последние инициируются в полимере светом, но развиваются в его отсутствие. Защитное действие УФ-абсорберов заключается в том, что вся поглощенная ими энергия расходуется на перестройку макромолекул. Возвращение к начальной структуре сопровождается выделением теплоты, не опасной для полимера.

Активными светостабилизаторами для многих промышленных полимеров являются неорганические пигменты ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ), канальная сажа, производные резорцина и т. д.

В настоящее время накоплен большой материал по механизму старения полимеров, разработаны эффективные меры комплексной защиты их от всех

видов разрушения. При оценке эффективности стабилизаторов учитывают не только их активность в химических реакциях, но и способность совмещаться с полимерами, доступность, дешевизну и токсические свойства.

Защитить от старения полимер можно также путем изменения его физической структуры. Для этого полимер подвергают специальной механической или термической обработке или вводят в него добавки - структурообразователи.

Сочетание нескольких полимеров разных типов друг с другом за счет их сшивки, то есть получение сшитых сополимеров, позволяет модулировать их свойства такие как гидрофильность и соответственно регулировать время разрушения.

### **Методы исследования старения полимерных материалов**

Для изучения механизма и кинетики используемых и вновь создаваемых материалов используют натурные и ускоренные испытания. Натурные проводят в условиях эксплуатации полимеров, они длительны, требуют больших материальных затрат и значительного объема информации для статистической обработки.

Поэтому в последние 30 лет возник и развивается альтернативный вид испытаний – ускоренные. Методы ускоренных испытаний делят на сравнительные и прогнозные. Сравнительные испытания проводят с целью сопоставления защитных свойств испытуемых полимеров с полимерами, характер и скорость разрушения которых в эксплуатационных условиях и в выбранном режиме известны.

Для проведения сравнительных испытаний обычно выбирают жесткие режимы: высокая влажность, температура, повышенное содержание агрессивных примесей. Такой подход полезен при разработке новых материалов, так как позволяет быстро отобрать наиболее стабильные системы. Но нельзя использовать результаты испытаний для прогнозных оценок сроков службы полимеров в естественных условиях.

Сравнительные испытания проводят в камерах искусственного климата по наиболее подходящим для данного материала государственным или отраслевым стандартам, например: ГОСТ 9.707-81. «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение»; ГОСТ Р 12.4.201-99 «Система стандартов безопасности труда. Материалы для средств индивидуальной защиты с резиновым или пластмассовым покрытием. Метод искусственного старения» и другим.

Продолжительность испытания определяется временем, необходимым для снижения основных показателей на 50% от исходных.

Прогнозные ускоренные испытания проводят для получения данных, позволяющих предсказывать защитную способность и долговечность полимеров в эксплуатационных условиях [6].

Подходы к созданию прогнозных ускоренных испытаний различны. В одних работах развивается идея о возможности воспроизведения в испытательных камерах цикла последовательно чередующихся воздействий, при котором разрушения материалов будут соответствовать разрушениям в натуральных условиях за один год.

Одним из недостатков таких методов испытаний является то, что полученные результаты имеют ограниченное применение и не могут быть распространены на другие условия эксплуатации. Их целесообразно использовать при разработке ускоренных испытаний в тех случаях, когда эксплуатационная среда с определенными допущениями может быть принята постоянной.

Другой подход к созданию прогнозных методов ускоренных испытаний основан на математическом моделировании атмосферного старения с последующим нахождением параметров модели в камерах искусственного климата (рис.12).





Рис.12. Камеры искусственного климата

Общим существенным недостатком разработанных прогнозных методов ускоренных испытаний является отсутствие должного внимания к механизму разрушения полимеров каждым воздействующим на них климатическим фактором и их сочетаниями. Это может приводить к неправомерности выводов о долговечности материалов в натуральных условиях, сделанных на основании результатов ускоренных испытаний.

Наиболее перспективным представляется подход к созданию прогнозных ускоренных испытаний, основанный на воспроизведении в камерах искусственного климата условий эксплуатации полимеров в атмосфере и форсировании процессов коррозии при сохранении их механизма.

## 2.4. Органические полимеры

### 2.4.1. Основные термопласты

#### Полиэтилен

Химическая формула  $(C_2H_4)_n$ . Структурная формула на рис.13.

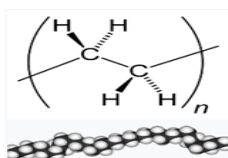


Рис.13. Структурная формула полиэтилена

Для обеспечения утилизации одноразовых предметов в 1988 году Обществом пластмассовой промышленности была разработана система маркировки для многих видов полимерных материалов и идентификационные

коды. Маркировка состоит из трех стрелок в форме треугольника, внутри которых находится число, обозначающее код полимера или пластика.



Международный знак вторичной переработки для полиэтилена высокой плотности



Международный знак вторичной переработки для полиэтилена низкой плотности

*Основные физические свойства полиэтилена:* слабая влаго- и паропроницаемость, проницаем для кислорода и углекислого газа; прозрачность; малый коэффициент трения; эластичность в интервале от  $-70$  до  $+100$  °С; легкая переработка всеми пригодными для термопластов методами; не проводит электричество; низкая степень адгезии; хорошая свариваемость; небольшой удельный вес (легче воды).

Полиэтилен имеет плотность  $1,0$  г/см<sup>3</sup> в кристаллических областях и  $0,86$  г/см<sup>3</sup> в аморфных областях. В зависимости от его плотности, плавится при температурах в диапазоне  $105-135$ °С.

Физические свойства полиэтилена определяются его химической структурой. Линейный характер макромолекулы и ее высокая степень симметричности обуславливают малые (меньше, чем в каком-либо другом полимере) межмолекулярные силы, высокую гибкость цепи и высокую подвижность звеньев. Поэтому в аморфном состоянии полиэтилен имеет низкую температуру стеклования ( $-80$ °).

Разные типы материала производят из одинакового мономера, но продукция отличается по эксплуатационным качествам и целевому назначению. Это объясняется неодинаковыми строением молекул и разным характером их взаимодействия.

Разновидности полиэтилена:

- линейный;
- нелинейный (разветвленный).

В первом случае мономеры образуют линейные цепи, имеют степень полимеризации от 5000, отличаются отсутствием боковых ответвлений от основной цепи. Нелинейный полиэтилен характеризуется наличием многочисленных боковых цепей, хаотично присоединенных к основной цепи. Такое разветвление полимерной цепи возникает в процессе полимеризации из-за разных условий проведения реакции. Именно степень разветвленности влияет на такие показатели полимера, как плотность, температура плавления и степень кристалличности. Так полиэтилен высокого давления имеет до 25 ответвлений на 1000 атомов углерода основной цепи, тогда как у этот показатель обычно равен 3-5 ответвлений.

Исходя из условий полимеризации, выделяют следующие виды полиэтилена.

1. Полиэтилен высокого давления или низкой плотности, который получают в процессе радикальной полимеризации при воздействии давления в 150-300 атм. и температуры примерно в 200- 300°C. В результате макромолекулы материала приобретают разветвленное строение, что служит причиной низкой плотности полиэтилена, то есть макромолекулы менее плотно упакованы. Продукт получают в автоклавном или трубчатом реакторах. Получаемый по этому методу полиэтилен имеет средневесовой молекулярный вес 80 000—500000 и степень кристалличности 50—60 %. Жидкий продукт впоследствии гранулируют. Реакция идёт в расплаве.

2. Полиэтилен среднего давления является результатом реакции в среде разбавителя при давлении в 3-4 атм. и температуре 125-150°C на металлооксидных катализаторах. Продукт выпадает из раствора в виде хлопьев. Получаемый по этому методу полиэтилен имеет средневесовой молекулярный вес 300 000—400 000, степень кристалличности 80—90 %.

3. Полиэтилен низкого давления или высокой плотности. Материал производят с помощью полимеризации в среде органического растворителя при давлении примерно 0,1—2 атм. и температуре менее 80°C. Катализаторами реакции являются металлоорганические комплексы, то есть катализаторы Циглера-Натта (например, смесь  $TiCl_4$  и  $AlR_3$ ). Процесс осуществляется по

ионному механизму. Полиэтилен имеет средневесовой молекулярный вес 80 000—300 000, степень кристалличности 75—85 %.

Следует иметь в виду, что названия «полиэтилен низкого давления», «среднего давления», «высокой плотности» и т. д. имеют чисто риторическое значение. Так, полиэтилен, получаемый по второму и третьему методам, имеет одинаковую плотность и молекулярный вес. Давление в процессе полимеризации при так называемых низком и среднем давлениях в ряде случаев одно и то же.

**Применение.** Для изготовления плёнки (особенно упаковочная, например, пузырчатая упаковка или скотч); тары (бутылки, ящики, канистры, садовые лейки, горшки для рассады); труб для канализации, дренажа, водо-, газоснабжения, в качестве электроизоляционного материала.

Броня (бронепанели в бронежилетах), корпуса для лодок, вездеходов, деталей технической аппаратуры, диэлектрических антенн, предметов домашнего обихода также делают из этого материала.

Вспененный полиэтилен (пенополиэтилен) используется, как теплоизолятор. Полиэтилен низкого давления (ПНД) применяется при строительстве полигонов переработки отходов, накопителей жидких и твёрдых веществ, способных загрязнять почву и грунтовые воды.

Полиэтилен используется для радиационной защиты от нейтронного излучения, для усиления эффективности в него могут быть добавлены примеси, к примеру бор.

Особая марка полиэтилена — так называемый «сверхвысокомолекулярный полиэтилен», отличающийся отсутствием каких-либо низкомолекулярных добавок, высокой линейностью и молекулярной массой, используется в медицинских целях в качестве замены хрящевой ткани суставов.

## Полипропилен

Химическая формула  $(C_3H_6)_n$ . Структурная формула на рис.14.

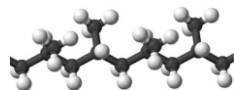
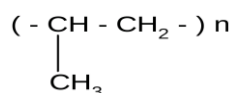


Рисунок 14. Структурная формула полипропилена



Международный знак вторичной переработки

Термопластичный полимер, второй по распространенности товарный пластик после этилена. В отличие от полиэтилена, полипропилен менее плотный (плотность  $0,91 \text{ г/см}^3$ , что является наименьшим значением вообще для всех органических полимеров), более твёрдый (стойк к истиранию), более термостойкий (начинает размягчаться при  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура плавления  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ ), почти не подвергается коррозионному растрескиванию. Обладает высокой чувствительностью к свету и кислороду (чувствительность понижается при введении стабилизаторов).

Поведение полипропилена при растяжении ещё в большей степени, чем полиэтилена, зависит от скорости приложения нагрузки и от температуры. Чем ниже скорость растяжения полипропилена, тем выше значение показателей механических свойств. При высоких скоростях растяжения разрушающее напряжение при растяжении полипропилена значительно ниже его предела текучести при растяжении.

Одним из существенных недостатков полипропилена является его невысокая морозостойкость ( $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Факторы, определяющие стабильные темпы роста выпуска полипропиленовых материалов, заключаются в ряде их преимуществ перед другими полимерами:

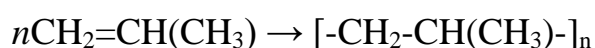
- низкая себестоимость;
- высокие функциональные свойства;

- универсальность применения;
- возможность получения на основе полипропилена множества модифицированных материалов;
- технологичность переработки и утилизации материала;
- безопасность: он не оказывает негативного химического или токсического воздействия на организм человека.

Исходным сырьем для производства полипропилена является пропилен.

Пропилен выделяют из пропан-пропиленовой фракции, получаемой при крекинге и пиролизе нефтяных углеводородов. Выделенная пропиленовая фракция, содержащая около 80% пропилена, подвергается дополнительной ректификации; в результате получают пропилен 98—99%-ной концентрации.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена в присутствии металлокомплексных катализаторов, например, катализаторов Циглера-Натта:



Параметры, необходимые для получения полипропилена близки к тем, при которых получают полиэтилен низкого давления. При этом, в зависимости от конкретного катализатора, может получаться любой тип полимера или их смеси.

Полипропилен выпускается в виде порошка белого цвета или гранул с насыпной плотностью 0,4—0,5 г/см<sup>3</sup>. Полипропилен выпускается стабилизированным, окрашенным и неокрашенным.

**Применение.** Используется в производстве систем трубопроводов, рассчитанных на прочность и жесткость (например, предназначенных для использования в питьевом водоснабжении, гидравлическом нагреве и охлаждении, а также для регенерации воды). Материал выбирают за его устойчивость к коррозии и химическому выщелачиванию, замерзанию и механическим воздействиям, экологические преимущества, способность соединяться свариванием, а не склеиванием.

## Фторопласт (Политетрафторэтилен, Тефлон)

Химическая формула  $(C_2F_4)_n$ . Структурная формула на рисунке 15.

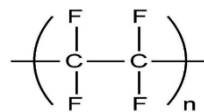


Рис.15. Структурная формула политетрафторэтилена

Международное обозначение – PTFE, отечественное – ПТФЭ.

Слово «Тефлон» является зарегистрированным товарным знаком компании Chemours (компания корпорации DuPont). Непатентованное название вещества — «политетрафторэтилен» или «фторополимер». В СССР и России традиционное техническое название этого материала — **фторопласт-4**.

Политетрафторэтилен был случайно синтезирован в апреле 1938 года 27-летним сотрудником компании Kinetik Chemicals Роем Планкеттом. В процессе исследований Планкетт, оставив баллоны с закачанным в них под высоким давлением тетрафторэтиленом в сухом льду, обнаружил вместо газа в одних баллонах белый парафиноподобный порошок, а в других плёнку. Следовательно, находившийся под давлением тетрафторэтилен полимеризовался при низкой температуре.

Новый материал оказался одним из самых химически инертных твёрдых веществ — первооткрывателю не удалось растворить его в холодной и горячей воде, ацетоне, простых эфирах, кислотах и спиртах. Выяснилось, что по химической стойкости он превосходит все известные материалы, включая золото и платину. Разрушается только под действием расплавленных щелочных металлов (Na, K, Li) и элементарного фтора.

Политетрафторэтилен также обладал новыми уникальными на тот момент физическими свойствами — он не обугливается и не плавится под нагретым паяльником, не набухает (не впитывает жидкости), не гниет, не плесневеет, не разрушается под прямыми солнечными лучами. Он также обладает уникальными фрикционными свойствами, это очень скользкий материал.

Технологию промышленного получения политетрафторэтилена Планкетт с коллегами разрабатывали следующий год, а в 1945 году DuPont

зарегистрировала для него торговую марку «Тефлон». Первое практическое применение политетрафторэтилен получил в Манхэттенском проекте (кодовое название программы США по разработке ядерного оружия). Тефлоновые прокладки были использованы в установке газодиффузного разделения изотопов урана, где прокладки из других материалов оказались проницаемыми для агрессивного тетрафторида урана.

Когда DuPont проводила тестирование тефлона для разных применений, французский инженер Марк Грегуар раздобыл небольшое его количество, намереваясь использовать его в рыболовных снастях (чтобы они меньше запутывались и с целью облегчить их распутывание). Однако его жена попросила у него покрыть этим скользким материалом кухонную сковородку. Результат оказался настолько удачным, что Грегуар запатентовал антипригарную посуду в 1954 и создал завод по её производству в 1956 году. Свою посуду Грегуары назвали «Tefal» — составили название из первых слогов слов Teflon и aluminium.

В дальнейшем Тефлон нашёл широчайшее применение. Из него делают водопроводные трубы и клапаны, он используется в лаке для ногтей, в тканях (например, его нити содержит Гортекс), в кардиостимуляторах, зубных и внутренних протезах, хирургических шовных нитях, в печатных платах, кабелях, космических костюмах и многих других промышленных изделиях.

К 1994 году путём радиоактивного облучения был получен и изучен «сшитый политетрафторэтилен» (cross-linked PTFE). Новый материал обладает устойчивостью к радиации и к воздействию высокой температуры.

*Физические свойства.* Тефлон — белое, в тонком слое прозрачное вещество, по виду напоминающее парафин или полиэтилен. Плотность от 2,18 до 2,21 г/см<sup>3</sup>. Обладает высокой тепло- и морозостойкостью, остаётся гибким и эластичным при температурах от -70 до +270 °С, прекрасный изоляционный материал. Тефлон обладает очень низкими поверхностным натяжением и адгезией и не смачивается ни водой, ни жирами, ни большинством органических растворителей.



Фторопласт — мягкий и текучий материал, поэтому имеет ограниченное применение в нагруженных конструкциях. Обладает очень низкой адгезией.

DuPont указывает температуру начала плавления согласно стандарту ASTM D3418 для разных типов тефлона от 260 °С до 327 °С.

**Применение.** Из тефлона изготавливают гибкие металлопластиковые трубопроводы гидросистем, работающие под высоким давлением и с высокой температурой рабочей жидкости; ректификационные колонны, насосы, трубы, клапаны, сальфоны, облицовочные плитки, сальниковые набивки. Как диэлектрик, политетрафторэтилен успешно применяется в технике высоких и ультравысоких частот. Прокатанная фторопластовая плёнка используется при изготовлении высококачественных кабелей, проводов, конденсаторов, для изоляции катушек, пазов электрических машин.

В качестве конструкционного материала политетрафторэтилен применяется при изготовлении различных деталей машин. Особенно широкое применение политетрафторэтилен находит при изготовлении подшипников, работающих без смазочного материала, с ограниченным количеством смазочного материала и при наличии коррозионной среды.

Благодаря химической инертности, гидрофобности и олеофобности и текучести этот материал получил широкое распространение для уплотнения резьбовых и фланцевых соединений.

Широко используется в высокочастотной технике, так как, в отличие от близких по свойствам полиэтилена или полипропилена, имеет очень слабо меняющийся с температурой коэффициент диэлектрической проницаемости, высокое напряжение пробоя, а также крайне низкие диэлектрические потери. Эти свойства, наряду с теплостойкостью, обуславливают его широкое применение в качестве изоляции проводов, особенно высоковольтных, всевозможных электротехнических деталей, при изготовлении высококачественных конденсаторов, печатных плат. Провод в тефлоновой изоляции невозможно проплавить паяльником.

Недостатком фторопласта является высокая холодная текучесть: если держать провод во фторопластовой изоляции под механической нагрузкой (например, поставить на него ножку мебели), провод через некоторое время может оголиться.

Благодаря биологической совместимости с организмом человека политетрафторэтилен с успехом применяется для изготовления имплантатов для сердечно-сосудистой и общей хирургии, стоматологии, офтальмологии, для производства искусственных кровеносных сосудов и сердечных стимуляторов.

В стоматологии нерезорбируемые (не растворимые в человеческом организме) мембраны из ПТФЭ с усилением титановым каркасом или без последнего, используются при методиках направленной костной регенерации. Также существует шовный материал из ПТФЭ.

### Поливинилхлорид (ПВХ)

Химическая формула:  $(C_2H_3Cl)_n$ ,  $[-CH_2-CHCl-]_n$ . Структурная формула:

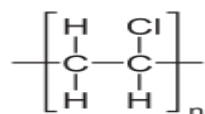


Рис.16. Структурная формула поливинилхлорида

Международное обозначение – PVC.



Международный знак вторичной переработки

ПВХ – «старейший» полимер. Впервые его полимеризацию осуществил в 1872г. немецкий химик Бауман, но материал обладал многими недостатками: хрупкий и неэластичный при комнатной температуре, трудно растворялся и плавился, что усложняло переработку. В 30-х годах 20 века ученые разработали метод пластификации ПВХ путем смешивания его с различными добавками. Увеличение количества вводимого пластификатора постепенно изменяет механических свойства от твердого вещества к мягкому гелю.

Поэтому материалы на основе ПВХ вырабатываются двух видов:

– с применением пластификатора (пластифицированный ПВХ);

– без применения пластификатора (не пластифицированный ПВХ).

В качестве сырья для ПВХ используют хлор — 57% и нефть — 43%. Таким образом ПВХ меньше, чем другие базовые полимеры зависит от нефтяного сырья. Это играет очень важную роль в его ценообразовании.

Основным сырьем для производства ПВХ служат хлор, получаемый путем электролиза раствора поваренной соли, и этилен. Процесс производства ПВХ можно вкратце описать следующим образом: в процессе электролиза поваренная соль, растворенная в воде, под воздействием электрического заряда разлагается на хлор, каустическую соду и водород. Отдельно, из нефти или газа с помощью процесса, называемого крекингом, производят этилен.

Следующим этапом является соединения этилена и хлора. В результате получают дихлорид этилена, из которого потом производят мономер винилхлорида, являющийся базовым элементом в производстве поливинилхлорида. В процессе полимеризации молекулы мономера винилхлорида объединяются в длинные цепочки ПВХ. Получающийся ПВХ-гранулят тоже является, по сути, сырьем — к нему добавляют различные вещества для придания материалу самых разнообразных свойств. Именно это позволяет находить применение для ПВХ почти в каждой сфере нашей повседневной жизни.

Это третий по распространенности в мире синтетический полимер (после полиэтилена и полипропилена). ПВХ не растворим в воде, устойчив к действию кислот, щелочей, спиртов, минеральных масел, набухает и растворяется в эфирах, кетонах, хлорированных и ароматических углеводородах. ПВХ совмещается со многими пластификаторами, стоек к окислению и практически не горюч. Поливинилхлорид обладает невысокой теплостойкостью, при нагревании выше 100 °С заметно разлагается с выделением HCl. Для повышения теплостойкости и улучшения растворимости ПВХ подвергают хлорированию.

**Применение.** Для электроизоляции проводов и кабелей, производства листов, труб (преимущественно хлорированный поливинилхлорид), оконных

рам, плёнок, плёнок для натяжных потолков, искусственных кож, поливинилхлоридного волокна, пенополивинилхлорида, линолеума, грязезащитных ковриков, обувных пластикатов, мебельной кромки.

#### *2.4.2. Основные терморектопласты*

Одним из основополагающих разделений полимеров на типы является их деление на ректопласты и термопласты. Если термопласты являются многократно перерабатываемыми полимерами, которые легко плавятся при повышении температуры, принимают заданную форму, застывают, а потом могут быть вновь расплавлены, то ректопласты – полимеры другой природы.

Ректопласты (терморективные полимеры или терморектопласты), при нагреве подобно термопластам могут переходить в вязкотекучее состояние (плавиться). Но они не способны переходить из одного фазового состояния в другое многократно. При нагревании в массе терморективного полимера происходят химические взаимодействия между макромолекулами, которые приводят к образованию трехмерной жесткой структуры сшитого полимера. Такие реакции являются необратимыми, сшитые терморективные полимеры при дальнейшем повышении температуры могут разрушиться (деструктировать по одному из механизмов), но неспособны к плавлению.

Самыми широко используемыми в электротехнике являются ректопласты на основе полиэфирных, фенолформальдегидные, эпоксидных, аминоальдегидных и карбамидных смол.

В чистом виде синтетические смолы практически не используются, а применяются в качестве основы композиций, в состав которых входят различные добавки такие как наполнители, разбавители, загустители, отвердители. Такие композиции называются **пластмассами**.

Введение добавок позволяет в широких пределах регулировать технологические свойства композиций и эксплуатационные свойства получаемых из них изделий. Однако во многом свойства композиции

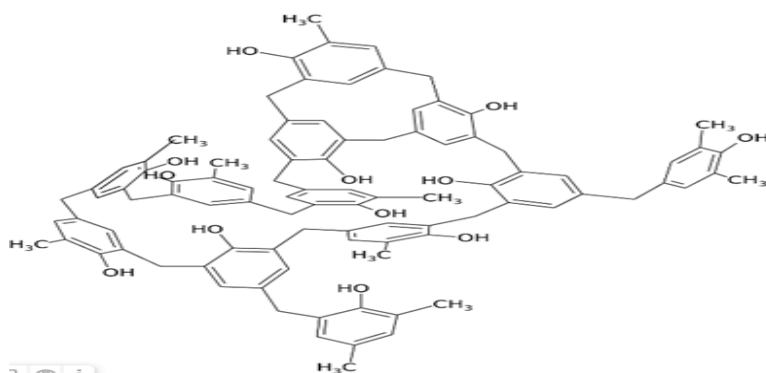
определяются свойствами синтетической смолы. От выбора смолы также зависит выбор технологии и параметров формования изделий из композиции.

### Фенолформальдегидные смолы

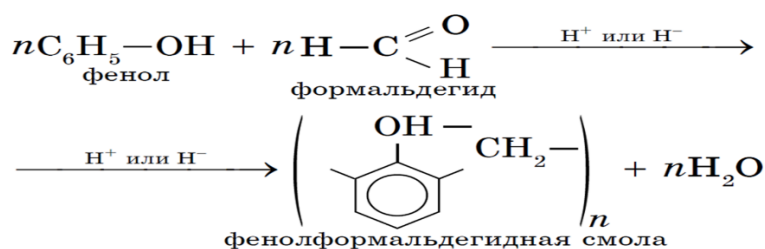
Фенолформальдегидные смолы представляют собой жидкие или твердые продукты поликонденсации фенола или его гомологов с формальдегидом в присутствии катализаторов кислотного и щелочного типа.

Молекулярная формула  $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$ .

Пример структурной формулы смолы:

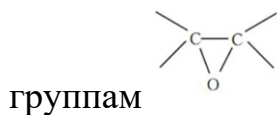


Реакция получения смолы выражается уравнением:

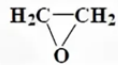


### Эпоксидные смолы

Эпоксидные полимеры получили свое название по эпоксидным



, входящим в молекулу полимера. Простейшее эпоксидное

соединение — оксид этилена 

способностью. Полифункциональные эпоксидные соединения стали известны

сравнительно недавно. Эпоксидную смолу получают поликонденсацией

эпихлоргидрина с различными органическими соединениями: от фенола до

пищевых масел, скажем, соевого (например, в Казахстане разработана технология получения из отходов кожевенного производства, такой способ носит название «эпоксидирование»).

Исходным сырьем для синтеза эпоксидных смол служит эпихлоргидрин и бисфенолы, преимущественно дифенилолпропан

Эпоксидные олигомеры в неотвержденном состоянии представляют собой длинные полиэфирные цепи, в которых свободные гидроксильные группы находятся на значительном расстоянии друг от друга, а на концах имеются эпоксидные группы. Молекулярная масса неотвержденных эпоксидных олигомеров составляет 370—380.

В настоящее время нашей промышленностью производятся низкомолекулярные (молекулярная масса 370—600), среднемолекулярные (600—1500) и высокомолекулярные (1500—3800) диановые эпоксидные олигомеры, алифатические эпоксидные олигомеры с низкой вязкостью, азот- и галогеносодержащие, эпоксиноволачные и другие олигомеры.

Для улучшения технологических, физико-механических, эксплуатационных и других свойств эпоксидных олигомеров производят их модификацию. Различают химическую и физическую модификацию.

Эпоксидные полимеры имеют небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга. Поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого полимеры менее хрупки и имеют более высокую прочность при изгибе (100 МПа) и высокую ударную вязкость по сравнению, например, с фенолоформальдегидными полимерами.

На физико-механические свойства эпоксидных полимеров и материалов на их основе значительное влияние оказывает тип отвердителя, а также вид и количество наполнителя.

## Полиэфирные смолы

Полиэфирные смолы являются продуктом нефтехимической переработки. Их получают при смешивании и поликонденсации многоатомных спиртов, кислот и ангидридов.

Полиэфирные смолы имеют сложный состав. Все компоненты можно разбить на отдельные группы, которые выполняют вполне определенную функцию.

- Полиэфир или полиэфирный олигомер содержится в количестве 65-70%. Это основное вещество, подвергающееся полимеризации.
- Растворитель. Его объем составляет до 30%. Вещества, являющиеся растворителями, способны снижать вязкость материала, вступая в реакцию сополимеризации основного компонента.

Полиэфирная смола затвердевает без дополнительных добавок. Процесс полимеризации начинается еще на заводе, в момент изготовления ПС. Но происходит он очень медленно. Поэтому в комплекте к этой смоле обычно продаются компоненты, которые ускоряют процесс затвердевания.

- Инициатор – вещество, которое способствует началу реакции. Доля его содержания составляет 1,8%.
- Ускоритель играет роль катализатора. С его помощью существенно увеличивается скорость реакции. В смоле содержится около 1,5% ускорителя. После добавки к смоле ускорителей она затвердевает в течение часа: вначале становится желеобразной, а затем твердеет. Остановить процесс полимеризации невозможно.
- Ингибитор. Добавляется в основной состав для хранения. Именно он не дает смоле самостоятельно подвергаться полимеризации. После добавки к смоле ускорителей она затвердевает в течение часа: вначале становится желеобразной, а затем твердеет. Остановить процесс полимеризации невозможно.

После смешивания компонентов до наступления реакции отверждения полиэфир обладает относительно небольшой молекулярной массой. В процессе полимеризации молекулы образуют трехмерную сетчатую структуру, а их масса

стремительно растет. Образование связанной структуры повышает прочность и плотность конечного материала.

Все растворители являются мономерами, они доводят консистенцию смолы до требуемой нормы, снижая ее вязкость. Без этого вещества подготовить смолу невозможно, так как изначально она слишком густая. К тому же растворитель участвует в процессе полимеризации, увеличивая скорость и глубину отверждения. Без растворителя смола «застывает», но очень медленно.

Есть у полиэфирных смол и характерные минусы. Материал считается опасным для здоровья человека. В основном, источником этой опасности является стирол, которым можно надыхаться в процессе приготовления состава.

#### *2.4.3. Пластические массы (пластмассы )*

Пластические массы - материалы, получаемые синтезом полимеров с различными ингредиентами.

Пластмассы состоят из множества компонентов, основными из которых являются связующее вещество, наполнитель и пластификатор.

**Связующее** является обязательным компонентом пластмасс. В качестве связующего для большинства пластмасс используются термопластичные полимеры или терморезактивные смолы. Некоторые пластмассы, главным образом термопластичные, состоят из одного связующего вещества, например: полиэтилен, органические стекла.

**Наполнителями** служат главным образом твердые вещества как органического, так и неорганического происхождения. Наполнители повышают механическую прочность, твердость, теплостойкость, снижают усадку при прессовании и придают некоторые специальные свойства( например антифрикционные, фрикционные, проводниковые).

После пропитки наполнителя связующим, получают полуфабрикат, который спрессовывается в монолитную массу.

Для повышения пластичности в полуфабрикат добавляют **пластификаторы**- нелетучие органические жидкости с высокой



температурой кипения и низкой температурой замерзания. Часто это олеиновая кислота, стеарин, сложные эфиры карбоновых кислот или фосфорной кислоты. Растворяясь в полимере, пластификатор сообщает пластмассе эластичность, облегчает переработку, снижает жесткость и температуру хрупкости, улучшает морозостойкость и огнестойкость. Пластификаторы должны оставаться стабильными в условиях эксплуатации.

В состав пластмасс могут также входить отвердители, стабилизаторы, ингибиторы, красители, антипирены, антирады и специальные химические добавки.

**Отвердители** изменяют структуру полимеров, влияя на свойства пластмасс. Чаще используют отвердители, ускоряющие полимеризацию (оксиды некоторых металлов, уротропин).

**Стабилизаторы** вводят для повышения долговечности пластмасс. Светостабилизаторы предотвращают фотоокисление, а антиокислители-термоокислительные реакции.

**Ингибиторы** предотвращают самопроизвольное отверждение полуфабрикатов.

**Красители**- минеральные пигменты и спиртовые растворы органических красок- придают желаемую окраску пластмассам.

**Антипирены** -препятствуют горению. Это производные фосфора, соединения сурьмы, сульфаты бария и кальция.

**Антирады** вводят для повышения сопротивления материала ионизирующему излучению. Они способны поглощать излучение, трансформируя его в тепло и энергию флуоресценции.

**Антистатика** препятствуют возникновению и накоплению статического электричества в изделиях из пластмасс. Действие антистатиков основано на повышении электрической проводимости материалов, это и обеспечивает утечку электрических зарядов. Антистатиками являются все порошки металлов и их оксидов, технический углерод, графит, некоторые полимеры с хорошими антистатическими свойствами.

**Регуляторы структурообразования** вводятся с целью формирования желаемой надмолекулярной структуры в полимере и желаемых свойств. Часто используется мелкокристаллический, тугоплавкий материал, например добавки титана.

**Специальные химические добавки** вводят с различными целями. Например, сильные органические яды- фунгициды- для предотвращения пласмасс от плесени и поедания насекомыми в условиях тропиков.

Состав компонентов, их сочетание и количественное соотношение позволяют изменять свойства пластмасс в широких пределах.

В качестве связующего наиболее широко используют следующие смолы.

*Феноло-формальдегидные смолы* производят, нагревая в закрытом реакторе в присутствии катализатора водный раствора фенола и формальдегида. Могут изготавливаться как терморезактивными, так и термопластичными. Если при смолообразовании на один моль фенола приходится не менее одного моля формальдегида и используется щелочной катализатор (аммиак для смол электроизоляционного назначения), получается терморезактивная смола, так называемый бакелит. Он обладает высокой механической прочностью, малоэластичен. Отрицательным свойством бакелита является склонность к трекингу (образованию на его поверхности проводящих электрический ток следов при воздействии электрических разрядов). Применяют для пропитки дерева, других материалов, в частности при изготовлении слоистых пластиков – гетинакса, текстолита.

Если при варке смолы на 1 моль фенола приходится менее 1 моля формальдегида и используется кислотный катализатор (например, соляная кислота), то получится термопластичная смола типа новолока. Он широко используется для изготовления пластических масс, т.к. после нагрева сохраняет плавкость и растворимость.

*Полиэфирные смолы* – продукты поликонденсации различных спиртов и кислот (или их ангидридов).

а) *Глифталевые смолы* – продукт поликонденсации трехатомного спирта и фталевого ангидрида (продукт окисления нафталина) термореактивны, но для запекания требуют более высокой температуры, чем бакелит (более 140<sup>0</sup>С). Преимуществом глифталя перед бакелитом являются более высокие эластичность, клейкость, стойкость к тепловому старению и трекингстойкость.

б) *Полиэтилентерефталат* - термопластичная смола, обладает значительной механической прочностью и высокой температурой размягчения (около 200 °С). При повышении температуры на воздухе заметно окисляется. Применяется для изготовления волокон, гибких пленок, эмалированных проводов. В России смола производится под названием лавсан, за рубежом майлар, хостафан, терен, дакрон и др.

*Эпоксидные смолы* характеризуются наличием в их молекуле эпоксидных групп («колец»). В зависимости от типа отвердителя отверждение может производиться либо при нагреве (обычно до 80-150<sup>0</sup>С), либо при комнатной температуре (холодное отверждения). Отверждение может производиться без внешнего давления, что упрощает технологический процесс, либо при повышенном давлении. В последнем случае электрическая изоляция обладает более высокой электрической прочностью.

*Кремнийорганические смолы* (полиорганосилоксаны, силоксаны). Основа строения молекулы – группировка чередующихся атомов кремния и кислорода, названная силоксановой. Связь Si-O более прочна, чем связь C-C, но менее прочна, чем C-F во фторорганических соединениях, что и определяет более высокую теплостойкость кремнийорганических соединений по сравнению с большинством органических полимеров. Полиорганосилоксаны могут иметь линейное строение и термопластичные свойства и образовывать пространственные структуры, становясь термореактивными. Обладают высокими электроизоляционными свойствами даже при повышенной температуре, что позволяет использовать их в композиции с теплостойкими неорганическими материалами (слода, стекло волокно, асбест).

## 2.5. Неорганические полимеры

### 2.5.1. Стекло

Стекло – однородное аморфное вещество, получаемое при затвердевании расплава оксидов. Оно не имеет определенной точки плавления или затвердевания и при охлаждении переходит из расплавленного, жидкого состояния в высоковязкое состояние, а затем в твердое, сохраняя при этом неупорядоченность и неоднородность внутреннего строения.

В составе стекла могут присутствовать оксиды трех типов:

- 1) Стеклообразующие. Это оксиды кремния, бора, фосфора, германия, мышьяка;
- 2) Модифицирующие. Их вводят в процессе варки стекол, что понижает температуру плавления стекла и существенно меняет его свойства. К ним относят оксиды щелочных и щелочноземельных металлов.
- 3) Промежуточные оксиды. Могут замещать часть стеклообразующих оксидов. Это оксиды алюминия, свинца, титана и железа.

Стеклообразующий каркас стекла представляет собой непрерывную пространственную решетку, в узлах которой расположены ионы, атомы или группировки атомов (рис. 17). Фрагменты этой решетки имеют одинаковый состав и строение, многократно повторяются, так же как в полимерах. Этот факт позволяет считать стекло полимерным материалом.

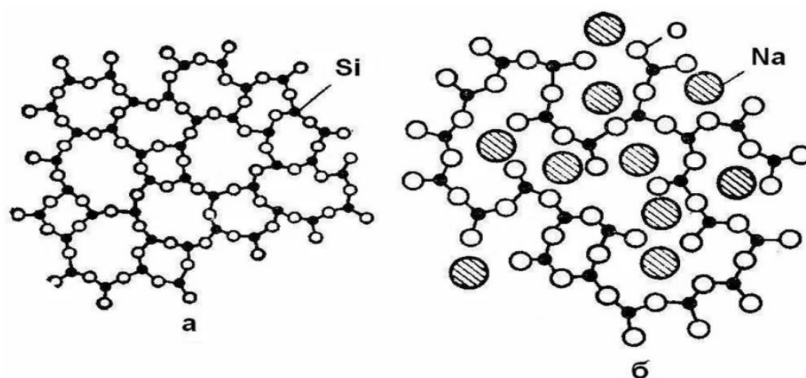


Рис.17. Структура стекла: а – кварцевого; б – натрийсиликатного.

#### Классификация стекол

Неорганические стекла классифицируются по виду стеклообразующего вещества, виду модификаторов, технологии изготовления и назначению.

1. По виду стеклообразующего вещества неорганические стекла делятся на *силикатные* ( $\text{SiO}_2$ ), *алюмосиликатные* ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ ), *боросиликатные* ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ), *алюмоборосиликатные* ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2$ ), *алюмофосфатные* ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ ), *халькогенидные* (например,  $\text{As}_{31}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{21}\text{Te}_{180}$ ), *галогенидные* и другие.
2. По виду модификаторов различают *щелочные*, *бесщелочные* и *кварцевые неорганические стекла*. Прочность щелочных стекол под действием влаги уменьшается вдвое, так как вода выщелачивает стекло. При этом, образуются щелочные растворы, которые расклинивают стекло, вызывая появление микротрещин в поверхностном слое.
3. По технологии изготовления неорганическое стекло может быть получено *выдуванием*, *литьем*, *штамповкой*, *вытягиванием* в листы, трубки, волокна и др. Стекло выпускается промышленностью в виде готовых изделий, заготовок и отдельных деталей.
4. По назначению неорганические стекла делятся на *техническое*, *строительное* и *бытовое*.

#### Ситаллы

Они получают регулируемой кристаллизацией стекла при повышенных температурах. В ходе этого процесса в объеме материала формируются микрообласти кристаллического строения размером до 1 мкм. Концентрация таких областей в ситаллах может превышать 50% по объему.

По химическому составу ситаллы отличаются от стекол тем, что в них добавляют *катализаторы* (затравки) кристаллизации. В качестве катализаторов кристаллизации используют микрочастицы золота, серебра, платины, меди (сотые доли процента) или оксиды титана, циркония, цинка, хрома, ванадия и др.

По структуре ситаллы занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. В связи с этим ситаллы иногда называют *стеклокерамикой*. Ситаллы - многокомпонентные, гетерогенные, многофазные системы, обладают очень высоким уровнем свойств: высокой механической прочностью, твердостью, химической и термической устойчивостью, малым термическим расширением и другими полезными

свойствами. Например, ситалл, известный под названием "пирокерам", прочнее прокатанного стекла, высокоуглеродистой стали, легче алюминия, а по коэффициенту термического расширения и термостойкости не отличается от кварца.

При превращении стекла в ситалл вначале стекло проходит стадию варки, затем стекло формируется в изделие и охлаждается до температуры образования центров кристаллизации. При этой температуре стекло выдерживают около 1 ч. В результате в объеме материала образуются мелкие кристаллы и становится возможным повысить температуру до значений, при которых происходит рост кристаллов, материал теряет прозрачность. Время выдержки стеклоизделия при этой температуре составляет 4-6 ч.

Так как синтез ситаллов может быть осуществлен с учетом заранее заданных требований, ситаллы могут отличаться каким-либо одним главным свойством, например, механической или термической прочностью, химической устойчивостью, износостойкостью, прозрачностью и др., или обладать комплексом необходимых свойств. Это предопределило широкий спектр использования этих кристаллических материалов.

### *2.5.2. Керамические материалы*

Керамикой называются неорганические поликристаллические материалы и изделия, изготовленные из огнеупорных веществ путем обжига при высокой температуре. В этом определении установлены два отличительных признака керамики: химический состав и технология. Главное отличие керамической технологии от технологии других материалов, например, технологии получения металлов, что основной компонент материала не доводится до плавления. В этом отношении керамические технологии близки к порошковой металлургии.

Долгое время керамические материалы изготавливали на основе глины. Основа глины- каолинит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), состоящий из 47 % (мас.) оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), 39 % оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и 14 % воды. Расцвет керамики произошел в 20 веке. В связи с развитием техники были созданы новые виды

керамики, так называемая «техническая керамика». Она может не содержать оксиды алюминия и кремния, а может быть вообще безкислородной и состоять из других бинарных тугоплавких соединений – карбидов, боридов, силицидов, нитридов, сульфидов и других.

#### Состав керамики

Керамика является многокомпонентной системой, включающей:

- кристаллическую фазу (более 50%) – химические соединения и (или) твердые растворы. Кристаллическая фаза является основой керамики и определяет значения механической прочности, термостойкости и других основных свойств;
- стекловидную (или аморфную) фазу (1–40%) – прослойки стекла, химический состав которого отличается от химического состава кристаллической фазы. Стекловидная фаза ухудшает механическую прочность и тепловые показатели, однако стеклообразующие компоненты (глинистые вещества) облегчают технологию изготовления изделий. В керамике конструкционного и инструментального назначения наличие стеклофазы недопустимо, т.к. это приводит к деградации прочностных характеристик материала ;
- газовую фазу – газы, находящиеся в порах. По структуре порового пространства различают керамику с открытыми, т.е. сообщающимися с внешней средой, и закрытыми порами. Наличие даже закрытых пор ведет к снижению механической и электрической прочности, росту электрических потерь. В некоторых видах керамики пористость задается и формируется целенаправленно, например в керамических фильтрах.

Керамика – изотропный материал, так как представляет собой поликристаллическое вещество с мелкими беспорядочно расположенными кристаллами. Керамику с анизотропией свойств получают на основе монокристаллов.

#### Механические свойства керамических материалов

При комнатной температуре под действием механических напряжений для керамик характерно хрупкое разрушение, наступающее после незначительной упругой деформации. Этим керамика резко отличается от

металлов, для которых характерна значительная величина пластической деформации.

Для оценки прочностных свойств керамики используются величины *предела прочности при сжатии*  $\sigma_{сж}$  и *изгибе*  $\sigma_{изг}$ , причем прочность конструкционной и инструментальной керамики чаще оценивается пределом прочности при изгибе.

Механическая прочность керамики существенно зависит от объема испытываемого изделия. Значительное влияние на прочность керамики оказывает микроструктура: количественное соотношение кристаллических фаз, содержание и состав стеклофазы, размер зерна, пористость. Увеличение содержания кристаллических фаз и уменьшение размера зерна ведет к росту прочности. Наличие стеклофазы в керамике в большинстве случаев приводит к снижению прочности. Поры не только уменьшают площадь поперечного сечения, но и действуют как концентраторы напряжений. При пористости 5% прочность снижается на 25–40% по сравнению с прочностью материала, полностью свободного от пор, а при пористости 10% прочность снижается примерно в два раза.

Важной прочностной характеристикой керамики является способность противостоять распространению в материале трещин – *трещиностойкость*. Характеризует способность материала не разрушаться при наличии трещины. Трещина является концентратором напряжений (рис.18), в ее вершине напряжения ( $\sigma_y^{\max}$ ) значительно превосходят средние ( $\sigma_{ср}$ ), т.е. расчетные; они тем больше, чем длиннее и острее трещина.

По мере удаления от устья трещины напряжения падают (рис.18б).

Если напряжения в устье трещины таковы, что вызывают ее распространение, происходит разрушение материала; при том, что расчетные напряжения ниже предела текучести.



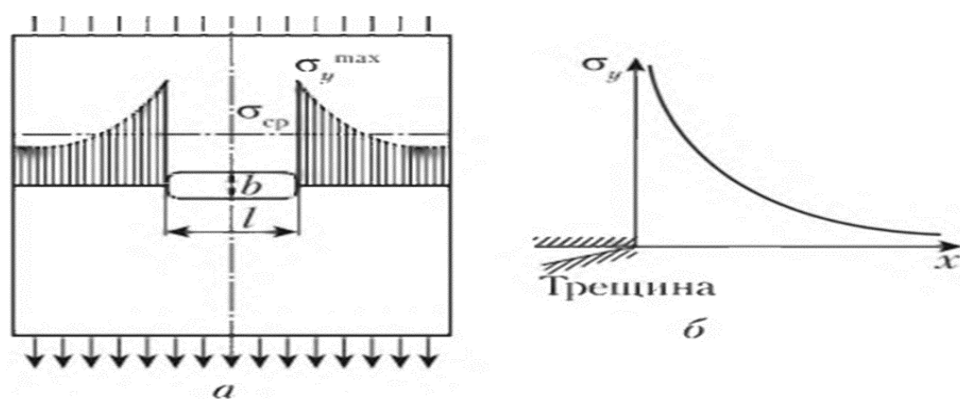


Рис. 18. Концентрация напряжений в металле при наличии трещины: а - концентрация напряжений вблизи трещины; б - зависимость напряжения от расстояния при удалении от вершины трещины

Третьей важной характеристикой, которая определяет уровень механических свойств керамики, является *твёрдость*. Хотя при обычной температуре керамические материалы не испытывают пластической деформации при нагружении, тем не менее при вдавливании алмазного индентора в поверхность керамики возникает пластическая деформация в прилегающих к индентору микрообъемах материала. Сопротивление материала этой деформации оценивается твёрдостью. Для определения твёрдости керамики в основном используется метод Виккерса (HV) и метод определения микротвёрдости (Hμ).

Для характеристики керамического материала очень важна зависимость электропроводности от температуры. С повышением температуры электропроводность увеличивается, так как подвижность ионов в результате нагрева возрастает.

Преимуществами керамики являются: возможность получения заранее заданных характеристик путем изменения состава массы и технологии производства; высокая теплостойкость; отсутствие у большинства материалов гигроскопичности; хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности; стабильность характеристик и надёжность; стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми.

## **ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (КМ)**

КМ состоят из сравнительно пластичной основы - матрицы и более твердых и прочных компонентов, являющихся наполнителями. Свойства композитов зависят от свойств матрицы, наполнителя и прочности связи между ними.

Матрица связывает композицию в монолит, придает ей форму, служит для передачи внешних нагрузок арматуре из наполнителей. Она в большей степени определяет технологические режимы получения материала и его эксплуатационные характеристики: рабочую температуру, плотность, удельную прочность, предел усталости.

### **3.1. Классификация композиционных материалов**

**По типу материала матрицы** КМ могут быть:

1. Полимерные. Матрица может быть органическим полимером (термопласты, реактопласты, смеси) или неорганическим (стекло, цемент).
2. Металлические (в том числе материалы, получаемые методами порошковой металлургии, и сплавы, состоящие из макронеоднородных фаз);
3. Керамические ( в том числе с углеродной матрицей, которую в настоящее время принято считать частным случаем керамической матрицы).
4. Гибридные или комбинированные (полиматричные).

Причем, комбинированные КМ (рис.19) бывают: полиармированные (содержащие два и более различных по составу и природе армирующих элемента) и полиматричные (имеющие две или более матрицы)

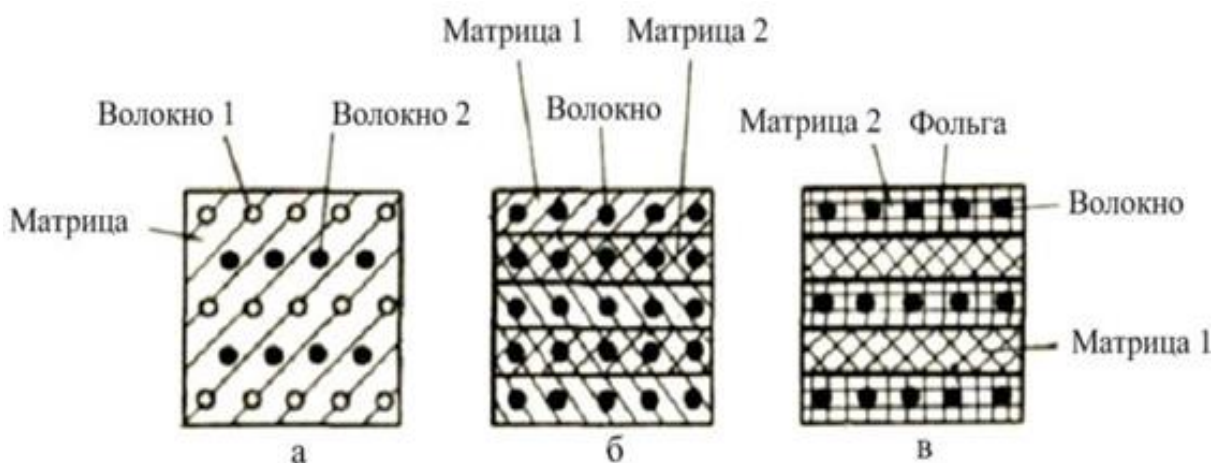


Рис. 19. Схема комбинированных композиционных материалов: а — полиармированные; б — полиматричные; в — гибридные

### Классификация по наполнителю

Армирующие или упрочняющие элементы распределены в матрице равномерно. Они, как правило, обладают высокой прочностью, твердостью, большим модулем упругости и по этим показателям значительно превосходят матрицу. Армирующие элементы вводят в композиционный материал с целью изменения его свойств (увеличения прочности, жесткости и пластичности; изменения плотности, электрических, теплофизических и других характеристик в различных направлениях и отдельных местах изделия).

Армирующий или упрочняющий компонент часто называют «наполнителем». Во многих случаях наполнителями называют элементы, применение которых позволяет достичь не более чем 1,5...2-кратного повышения прочности матрицы. Армирующие элементы (арматура) — высокопрочные усы, волокна, ткани, которые при соответствующем содержании в композиции способствуют повышению прочности материала в 2...10 и более раз по сравнению с прочностью матрицы. В композиционном материале могут находиться и наполнители, и армирующие элементы.

Существует множество классификаций наполнителей, мы остановимся на двух, наиболее полно раскрывающих свойства наполнителей и механизм упрочнения.

По наиболее широко используемой классификации наполнители делят на дисперсноупрочняющие, волокнистые и слоистые и композиты имеют такие же три типа: дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые.

В **дисперсноупрочненные КМ** (рис.20а) искусственно вводят мелкие тугоплавкие частицы карбидов, оксидов, нитридов и других не бинарных соединений, не взаимодействующих с матрицей и не растворяющихся в ней вплоть до температуры плавления.

Чем мельче частицы наполнителя и меньше расстояние между ними, тем прочнее композит. Основным несущим элементом является матрица, дисперсные частицы наполнителя упрочняют материал за счет сопротивления движению дислокаций, что затрудняет пластическую деформацию.

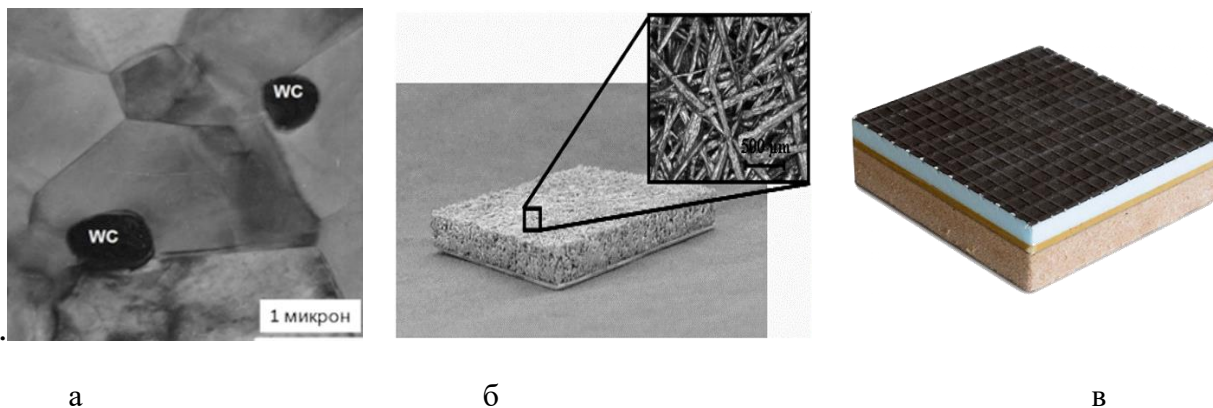


Рис.20. Композиты дисперсноупрочненные (а), волокнистые(б) и слоистые (в).

В **волокнистых композитах** (рис.20б) упрочнение происходит за счет нитевидных кристаллов или волокон разной формы-нити, ленты, жгуты разного плетения. Прочность и жесткость таких материалов определяется свойствами армирующих волокон. Армирование дает большой прирост прочности, но дисперсионное упрочнение технологически легче осуществимо.

**Слоистые КМ** (рис.20в) набираются из чередующихся слоев наполнителя и матричного материала. Слои наполнителя могут иметь различную ориентацию. Возможно поочередное использование слоев наполнителя из разных материалов с разными механическими свойствами.

**Вторая классификация** наполнителей предложена и используется профессором Г.М. Волковым (рис.21).

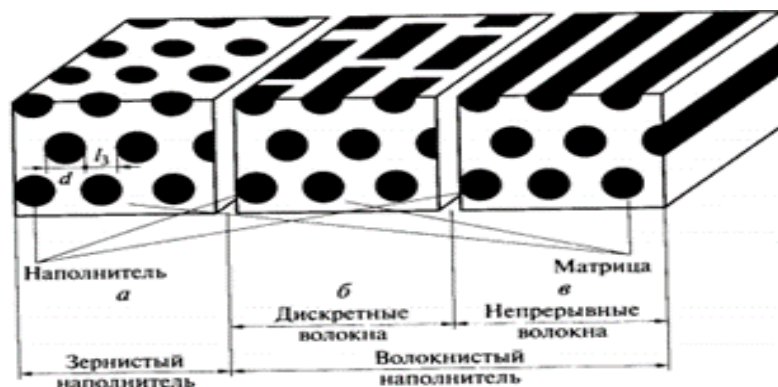


Рис. 21. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя:

а — с зернистым наполнителем; б — с дискретным волокнистым наполнителем; в — с непрерывным волокнистым наполнителем;  $d$  — диаметр зерна;  $l_3$  — межзеренное расстояние

Волков относит к дисперсноупрочненным только те композиты, у которых размер наполнителя не больше 0,1 мкм или 100 нм. Обратите внимание, что слоистых КМ в этой классификации нет (рис.22).

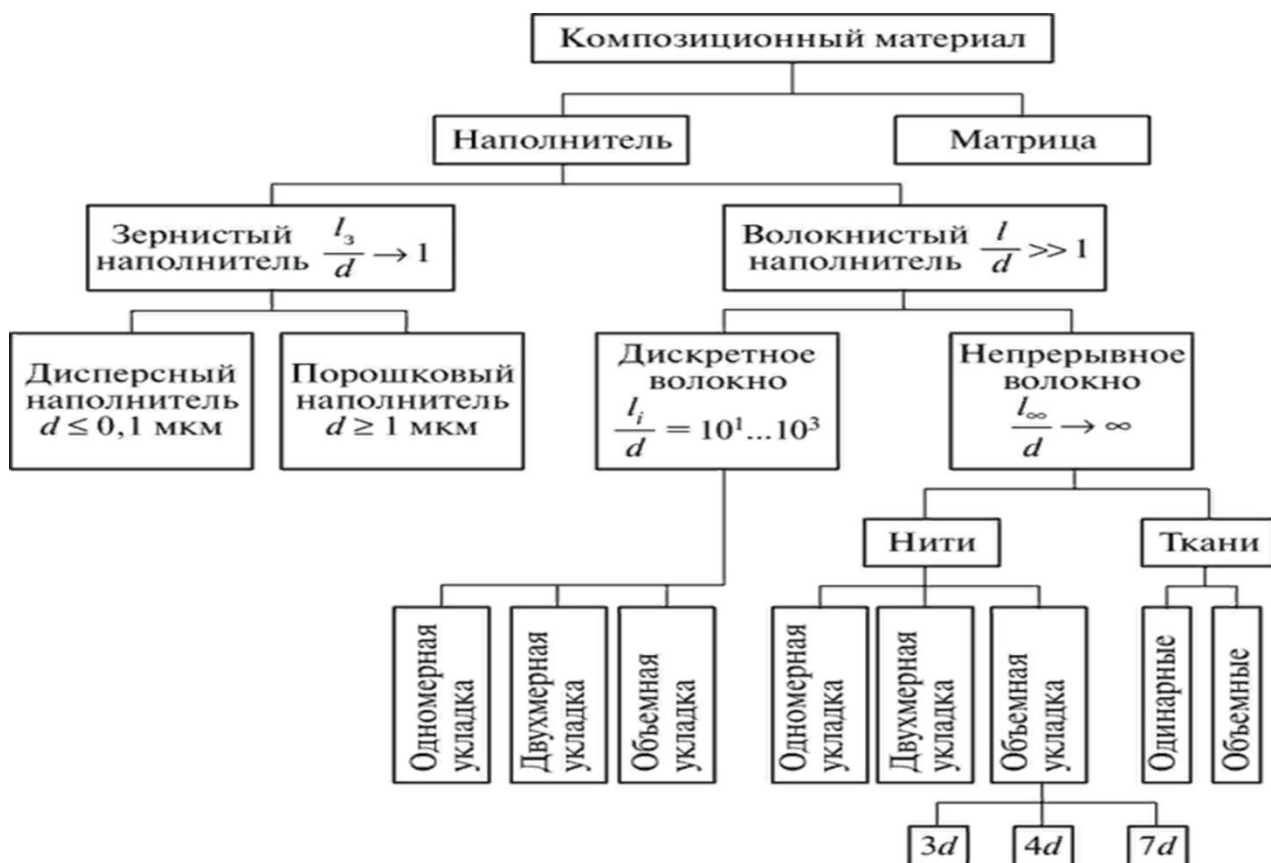


Рис.22. Классификация композитов по Волкову Г.М..  $l_i$ —длина волокна;  $d$  — диаметр волокна.

**По схеме расположения** волокнистых наполнителей выделяют три группы КМ (рис. 23):

1. С одноосным (линейным) расположением наполнителя в виде волокон, нитей, нитевидных кристаллов в матрице параллельно друг другу (рис.22а);

2. С двухосным (плоскостным) расположением армирующего наполнителя в виде волокон, матов из нитевидных кристаллов, фольги в матрице в параллельных плоскостях (рис. 22б);

3. С трехосным (объемным) расположением армирующего наполнителя и отсутствием преимущественного направления в его распределении (рис.22 в).

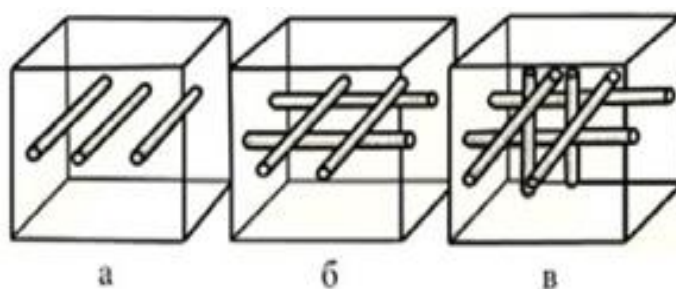


Рис. 23. Схема армирования композиционного материала: а — одноосное; б — двухосное; в — трехосное

В зависимости от **геометрии армирующих элементов и их взаимного расположения** КМ бывают **изотропными** или **анизотропными**.

Изотропные КМ имеют одинаковые свойства во всех направлениях, эти свойства зависят от направления армирующих элементов. К макроскопически изотропным КМ относятся дисперсноупрочненные сплавы, псевдосплавы и хаотично армированные КМ.

У анизотропных КМ свойства материала отличаются в разных направлениях и зависят от ориентации волокон.

Хаотично армированные КМ упрочняются короткими (дискретными) частицами игольчатой формы (отрезками волокон или нитевидными кристаллами — так называемыми усами), ориентированными в пространстве случайным образом. При этом КМ получают квазиизотропными, т. е. анизотропными в микрообъемах, но изотропными в объеме всего изделия.

### 3.2. Композиционные материалы с зернистым наполнителем

В композите с зернистым наполнителем, несущим элементом служит матрица. Роль наполнителя сводится к механическому препятствию на пути распространения трещин, возникающих в матрице в процессе ее деформации, под действием приложенной нагрузки.

Способность зерен наполнителя препятствовать распространению трещины в матрице композита пропорциональна их прочности. Прочность зерна зависит от количества имеющихся в нем дефектов строения, по которым происходит разрушение зерна под действием нагрузки. Измельчение наполнителя, вскрывая дефекты строения зерен, приводит к их упрочнению. Поэтому в качестве наполнителя при изготовлении композиционного материала предпочитают использовать мелкозернистый наполнитель, обладающий большей по сравнению с крупнозернистым наполнителем прочностью.

Однако практически достижимая путем механического измельчения дисперсность имеет определенный предел. Для получения более мелких зерен наполнителя с соответственно большей прочностью используют принцип фазовой перекристаллизации. Это позволяет получать зерна размером менее 0,1 мкм. Композиты, матрица которых упрочнена наполнителем с зернами таких размеров, называют дисперсно-упрочненными.

Степень упрочнения матрицы композита при введении в ее состав более прочной фазы в виде зерен размером до 0,1 мкм пропорциональна сопротивлению, которое оказывают зерна движению дислокации (рис.24). Это та минимальная энергия, которая необходима для изгиба дислокации вокруг зерна. Каждая следующая дислокация в процессе своего движения будет взаимодействовать не с зерном наполнителя, а с дислокационной петлей вокруг зерна (рис.24, стадия г), что равнозначно уменьшению эффективного расстояния между зернами. Поэтому для прохождения каждой последующей дислокации необходимо приложение все большего напряжения, чем для предыдущей. Этот механизм объясняет деформационное упрочнение дисперсно-упрочненных КМ.



Рис.24. Схема торможения пластической деформации зернами наполнителя:

а—г — последовательные стадии прохождения дислокации.

Для эффективного упрочнения матрицы композита по описанному дислокационному механизму необходимо, чтобы расстояния между зёрнами крупностью не более 0,1 мкм находились в интервале 0,01...0,3 мкм, что соответствует объёмному содержанию наполнителя в КМ в пределах 1... 15 %.

Механизм упрочняющего действия зернистого наполнителя при введении в матрицу более крупных зёрен отличается от рассмотренного. В КМ с крупностью зёрен более 1 мкм их упрочняющее действие на матрицу проявляется только при объёмном содержании наполнителя **более 25 %**. Зерна наполнителя упрочняют матрицу путем механического стеснения ее деформирования, т.е. жесткая поверхность зёрен наполнителя ограничивает деформацию более мягкой матрицы под действием нагрузки.

**Наполнителями** для производства зернистых КМ могут служить практически все природные и созданные в процессе деятельности человека материалы после придания им определенных форм и размеров.

**Мел**  $\text{CaCO}_3$  представляет собой мягкий минерал белого цвета, твердостью 3 по шкале Мооса. Данный минерал – осадочная горная порода, представляет собой очень распространенное природное вещество. Мел дешев, запасы его практически неограниченны, он нетоксичен, безвреден, не имеет запаха, это тонкозернистая разновидность известняка. При нагреве до 800 °С мел разлагается, выделяя углекислый газ и образуя известь.



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Для получения порошков меди, никеля и кобальта используют методы воздушного распыления расплавов, электролиза соответствующих солей или их восстановления водородом при высоких температурах и давлении. Расплавы свинца и цинка легко распыляются с образованием очень мелких частиц. Порошки циркония, гафния и титана получают из гидридов

соответствующих металлов. При производстве порошков алюминия и его сплавов крупные куски обычно сначала дробят в молотковых дробилках, а затем измельчают в шаровых или вибрационных мельницах.

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

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

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

Свыше 90% технического углерода в настоящее время получают печным способом: нефть впрыскивают в реактор с горячими продуктами сгорания топлив, где она термически разлагается с образованием дисперсных частиц технического углерода. Большую часть полученного продукта подвергают гранулированию для удобства транспортирования, хранения и использования технического углерода. Кроме печного в меньших масштабах используют так-

же другие способы получения сажи: канальный, термический, ламповый, ацетиленовый.

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

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

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

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

Введение микросфер в полимеры повышает физико-механические характеристики и твердость полученных КМ, увеличивает их износостойкость, водостойкость, коррозионную стойкость, вязкость разрушения и уменьшает их горючесть. Кроме того, введение микросфер снижает усадку и коробление

изделий. Наилучший усиливающий эффект достигается при оптимальном сочетании микросфер с волокнистым наполнителем.

Около 80% производимых микросфер используется для получения светоотражающих материалов.

Наряду со сплошными применение нашли полые стеклянные микросферы, основным преимуществом которых является низкая плотность, не превышающая  $0,7 \text{ г/см}^3$ . Наиболее широко используются полые стеклянные микросферы со средним диаметром  $75 \text{ мкм}$  и плотностью  $0,3 \text{ г/см}^3$ . Большую часть полых микросфер применяют в качестве наполнителя полиэфирных и эпоксидных заливочных компаундов. Сферическая форма стеклянной оболочки полых микросфер позволяет ей выдерживать гидростатическое давление более  $1000 \text{ МПа}$ . Введение полых стеклянных микросфер в состав стеклопластиков увеличивает их жесткость и ударную вязкость. Особенно эффективным является использование полых микросфер в производстве искусственной древесины, неотличимой от натуральной.

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

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

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

Основным направлением использования полых микросфер разной природы является введение их в эпоксидные, полиэфирные и полиуретановые композиции с получением так называемых *синтактических пен*. При равной

плотности синтактические пены значительно прочнее пенопластов, получаемых путем вспенивания жидких полимеров.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

*Кубический нитрид бора* является кристаллографическим аналогом углерода, электронные свойства химической связи атомов В–N во многом схожи со связью между атомами углерода С–С. Свойства нитрида бора с тетраэдрической ячейкой кристаллической решетки схожи со свойствами алмаза. Кубический нитрид бора также имеет высокую твердость, лишь

немногим уступая алмазу. Однако, в отличие от алмаза, он абсолютно инертен к окислительным средам как при нормальных, так и повышенных температурах. Кубический нитрид бора сохраняет высокую твердость при повышенных температурах, его красностойкость составляет 1500 °С. Отмеченные отличия дают кубическому нитриду бора определенные преимущества при использовании в качестве абразивного материала.

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

### **3.3. Композиционные материалы с волокнистым наполнителем**

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

*Асбест* – название группы силикатных минералов, обладающих волокнистым строением. Волокна асбеста состоят из множества плотно упакованных полых микрофибрилл с наружным диаметром до 40 нм и диаметром полости около 5 нм. Идеализированная химическая формула асбеста -  $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ .

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



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

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

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

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

**Искусственные наполнители.** Сырьем для получения волокнистых наполнителей могут служить разные исходные вещества. Наибольшее применение в технологии КМ получили металлические, стеклянные, полимерные, углеродные, корундовые, карборундовые и борные волокна. Усредненные характеристики их физико-механических свойств представлены в табл. 1.

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

Для армирования металлов рекомендуется проволока из нержавеющей стали. К ее достоинствам относится менее интенсивное, по сравнению с углеродистыми сталями, взаимодействие с металлической матрицей. При использовании наиболее широко употребляемой алюминиевой матрицы в процессе изготовления КМ возможно образование хрупкого интерметаллида  $\text{FeAl}_3$ , который образуется преимущественно в результате взаимодействия

алюминия с ферритной фазой и существенно менее активно с аустенитной и мартенситной структурами.

Таблица 1

Характеристика волокнистого наполнителя композиционных материалов

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

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

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

Прочность проволоки из нержавеющей стали находится в среднем на уровне 2500 МПа. Легирование стали кобальтом позволяет существенно повысить ее прочность. Например, прочность проволоки из стали, легированной 2% кобальта, около 4000 МПа, а при введении в сталь 4% кобальта ее прочность достигает 5000 МПа.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Кроме использования в качестве наполнителя КМ стеклянные (оптически прозрачные) волокна находят не менее широкое применение для изготовления световодов. *Световоды* – это жгуты из волокон диаметром 150–1000 мкм, сердцевина которых имеет повышенный показатель преломления света по сравнению с оболочкой. Луч света, многократно отражаясь от оболочки, идет

вдоль волокна, не выходя в окружающее пространство. Изображение освещенного объекта передается по изогнутому произвольным образом световоду в виде мозаики из отдельных точек. Каждая точка изображения соответствует одному стекловолокну. В световоде диаметром 5 мм помещается несколько десятков тысяч отдельных волокон, что гарантирует высокое качество передаваемого изображения объекта.

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

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

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

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

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

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

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

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

Термическая переработка органических волокон в углеродные осуществляется в две стадии: карбонизация при температурах около 1000 °С и графитация при температурах около 2500 °С. Волокна, подвергнутые только первой стадии термической обработки, называют *карбонизованными* волокнами, а волокна, прошедшие обе стадии – *графитированными*.

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

Углеродные волокна выпускают в виде жгута, состоящего из десятков тысяч отдельных волокон – *филаментов* – диаметром около 7 мкм. Филамент состоит из нескольких тысяч микрофибрилл 1 (рис.25а), расположение которых частично является слепком надмолекулярной структуры исходного полимера и частично привнесено вытяжкой исходного волокна в процессе термической обработки. Степень ориентации анизотропного углеродного

волокна регулируют путем искусственного вытягивания волокна в процессе термической деструкции. С увеличением степени вытягивания возрастают прочность и жесткость волокна.

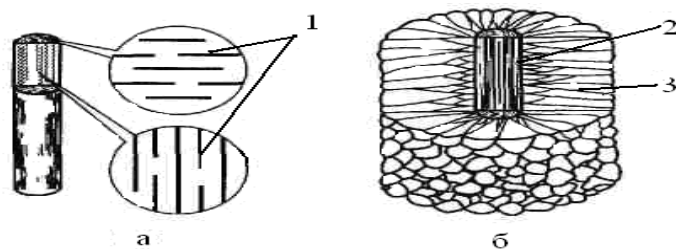


Рис. 25. Схема строения углеродного (а) и борного (б) волокон:

1 – микрофибриллы; 2 – вольфрамовая проволока; 3 – борные волокна

Основные свойства углеродных волокон представлены в табл. 1.

**Борные волокна** получают путем химического осаждения бора из газовой фазы на вольфрамовую проволоку 2 (рис. 25 б). В качестве подложки используют вольфрамовую проволоку диаметром около 10 мкм. Диаметр борных волокон 3 зависит от продолжительности и технологических параметров процесса. Наиболее распространенный диаметр борных волокон около 100 мкм. Лучшие образцы борного волокна имеют свойства, указанные в табл. 1.

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

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

**Нитевидные кристаллы** представляют собой кристаллическое вещество нитевидной формы с большим отношением длины к поперечному сечению, которое составляет более 20 при диаметре до 5 мкм. Из-за формы их часто называют *усами*. При соответствующих условиях кристаллизации любое

кристаллическое вещество может быть получено в виде нитевидных кристаллов. В настоящее время удалось получить более 100 веществ в виде нитевидных кристаллов, среди них металлы, оксиды, карбиды, галогениды, нитриды, графит и органические соединения.

Нитевидные кристаллы привлекают большое внимание. Интерес к ним вызван их уникальными свойствами: нитевидные кристаллы обладают крайне высокими значениями прочности и жесткости (см. табл.1).

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

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

Основными причинами, тормозящими выпуск нитевидных кристаллов, являются большой разброс их характеристик и недостаточная воспроизводимость результатов, что затрудняет применение этого продукта в технологии производства КМ при изготовлении ответственных деталей новой техники. В свою очередь, малый объем производства обуславливает высокую стоимость нитевидных кристаллов.

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

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

При соответствующих усилиях отмеченные недостатки технологии нитевидных кристаллов вполне могут быть преодолены. Об этом



свидетельствует практический опыт успешного использования нитевидных кристаллов в системе теплозащиты космических аппаратов «Шаттл» и «Буран».

Рекордное значение предела прочности на растяжение нитевидных кристаллов составляет 41378,6 МПа (4218 кг/мм<sup>2</sup>). Оно достигнуто на усах карборунда, выращенных в лабораторных условиях. Данное число указывает на поразительные свойства усов, оно означает, что на нить площадью поперечного сечения 1 мм<sup>2</sup>, т.е. нить диаметром чуть более 1 мм, подвешен груз массой 4 т и нить этот груз выдерживает. К грузу можно добавить еще массу 200 кг и нить не разорвется, и только после следующего дополнительного нагружения массой 18 кг нить не выдерживает и разрывается. Однако достигнутые показатели физико-механических свойств нитевидных кристаллов значительно ниже теоретических значений, которые можно приближенно оценить по формуле:

$$\sigma_{\text{в}}^{\text{т}} = \frac{E}{2\pi},$$

где  $\sigma_{\text{в}}$  – теоретическое значение предела прочности при растяжении (временного сопротивления) материала;  $E$  – модуль упругости.

Несоответствие теоретических и экспериментальных значений предела прочности вызвано наличием в реальных кристаллах дефектов строения.

При оценке теоретического значения предела прочности при растяжении материала исходят из предположения, что кристаллическая решетка материала имеет идеальное строение и разрыв атомарных связей кристаллической решетки происходит одновременно. Однако реальные материалы разрушаются по дислокационному механизму, что означает последовательный разрыв атомарных связей в процессе перемещения дислокации.

Прочность реального материала может быть повышена за счет увеличения плотности дислокаций или уменьшения числа дефектов. Зависимость предела прочности при растяжении от плотности дислокаций в железе (рис. 26) подтверждает этот вывод.

*Повышение плотности дислокаций* тормозит их продвижение под воздействием приложенной нагрузки, что приводит к повышению физико-механических свойств материала. Традиционные способы упрочнения материалов основаны на повышении плотности дислокаций разнообразными технологическими приемами, которые нашли отражение на правой ветви, приведенной на рис. 26 зависимости. Предел повышения прочности материалов традиционными технологическими приемами соответствует плотности дислокаций  $\rho=10^{12}$  см<sup>-2</sup>. При большей плотности дислокаций в материале возникают трещины и он перестает представлять интерес для технического применения в качестве конструкционного материала.

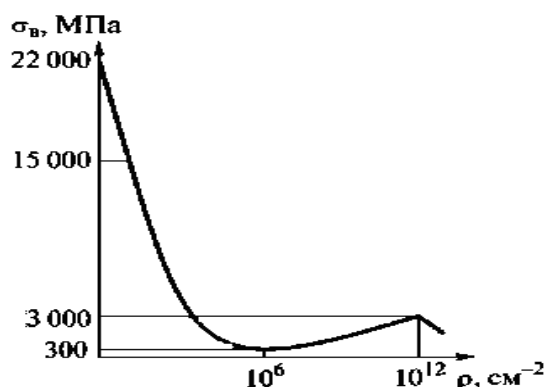


Рис. 26. Влияние плотности дислокаций на прочность материала

Левая ветвь кривой отображает повышение прочности материала в результате *уменьшения числа дефектов*. Основным технологическим приемом снижения дефектности материала является уменьшение геометрических размеров дискретных элементов структуры материала. Предел повышения прочности материалов в данном случае ограничен лишь его теоретической прочностью.

Одним из направлений реализации перспективного направления повышения прочности материалов является рассмотренная *технология нитевидных кристаллов*

Другое направление уменьшения дефектности материала – *получение дискретных элементов структуры* материала размерами менее 100 нм, которые называют *наноструктурами*.

## ГЛАВА 4. НАНОМАТЕРИАЛЫ

Развитие техники предъявляет к материалам повышенные требования, которым традиционные материалы во многих случаях не соответствуют. Для создания машиностроительной продукции нового поколения необходимы конструкционные материалы с техническими характеристиками многократно выше существующего уровня. К ним относятся объемные наноматериалы [7].

*Наноразмерными* называют объекты, размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм. Нижним пределом размера наночастицы является размер молекулы. Реальное значение максимальной величины структурных элементов служит фактической границей между микросистемой, характерной для материалов традиционной технологии, и наносистемой, получаемой по нанотехнологии.

Большинство свойств вещества зависит от энергетического состояния его атомов в объеме и на поверхности раздела фаз. Внутренние атомы испытывают со всех сторон равномерное воздействие окружающих атомов. Равнодействующая сил атомарного взаимодействия практически равна нулю. Силовое поле внешних атомов не полностью уравновешено взаимодействием с соседними атомами, их избыточная энергия переориентируется на взаимодействие с внутренними и соседними периферийными атомами (рис.27). В таком состоянии будут находиться все атомы на поверхности раздела фаз, образуя поверхностный слой, свойства которого будут резко отличаться от свойств самой фазы. Это явление многократно подтверждено экспериментально на многих веществах.

Если вещество находится в жидком состоянии, то избыточная энергия атомов на его поверхности реализуется в поверхностном натяжении.

В случае твердого тела при последовательном увеличении степени дисперсности твердого вещества дисперсная частица достигает определенного размера, когда влияние свободной валентности поверхностных атомов на свойства вещества уравновешивается влиянием внутренних атомов. Эта

размерная величина, обозначаемая  $d_{кр.}$ , является *критическим параметром нанотехнологии*. Он служит четким критерием величины дискретных элементов структуры материала, который позволяет очертить границы нанотехнологии.

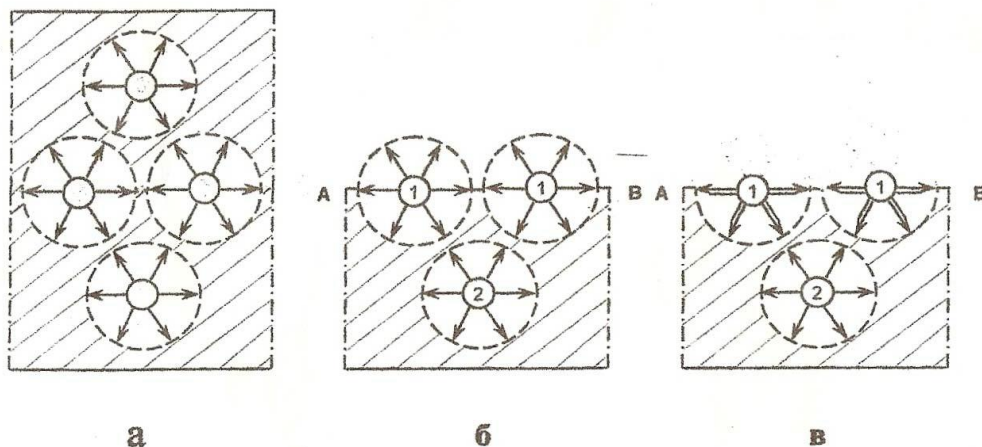


Рис. 27. Формирование свойств поверхностного слоя при диспергировании вещества: а – фрагмент исходного вещества; б – формирование избыточной энергии атомов (1) на поверхности раздела фаз А-В; в - переориентация ненасыщенных связей атомов (1) на взаимодействие с соседними атомами (2) в объеме вещества [8].

Если размер дисперсных частиц больше  $d_{кр.}$  комплекс физических и химических свойств вещества не отличается от свойств в монолитном образце. Свойства такого вещества подчиняются законам классической физики.

При размере дисперсных частиц меньше  $d_{кр.}$  влияние ненасыщенных связей периферийных атомов преобладают над влиянием внутренних атомов. Вследствие чего вещество дисперсных частиц приобретает другие свойства, отличающиеся от свойств материала в монолитном образце. Дисперсная частица переходит в новое качество: она становится наночастицей. Свойства вещества наноразмерных частиц отличаются от свойств дисперсных микроскопических частиц и описываются законами квантовой механики.

Свойства нанопродукта многократно отличаются от свойств идентичного по химическому составу материала традиционной технологии.

Дисперсные частицы наноразмерного диапазона (нанопорошки) в чистом виде нельзя применять в качестве конструкционного материала. Они могут служить только одним из сырьевых компонентов при производстве объемных наноматериалов. Технология компактирования включает в себя большое количество операций.

Классификация технологических приемов оформления процессов получения наночастиц и последующего их компактирования наночастиц в объемный материал представлена на рис. 28.

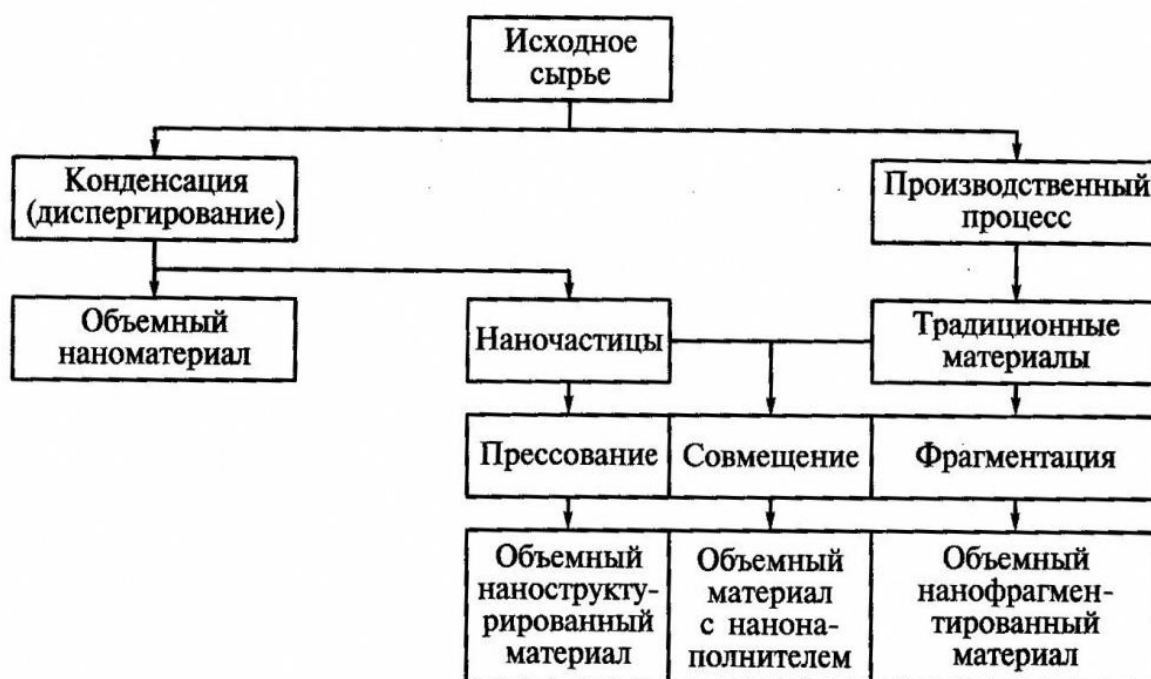


Рис. 28. Классификация процессов компактирования и консолидации наночастиц в объемный материал [7].

Исходное сырье, из которого получают традиционные материалы, может быть использовано для нанотехнологической переработки.

Конечным целевым продуктом нанотехнологии являются пять видов нанопродукции: наночастицы, объемный наноматериал, объемный наноструктурированный материал, объемный материал с нанонаполнителем и объемный нанофрагментированный материал.

### 3.1. Наночастицы

Наночастицы — один из наиболее общих терминов для обозначения изолированных ультрадисперсных объектов, во многом дублирующий ранее известные термины (коллоидные частицы, ультрадисперсные частицы), но отличающийся от них чётко определёнными размерными границами. Твёрдые частицы размером менее 1 нм обычно относят к кластерам, более 100 нм — к субмикронным частицам. В общем случае наночастицы включают в себя кластеры или большие молекулы, состоящие из не менее, чем 50 – 100 атомов и имеющие размеры около 1 нм. К наночастице относятся также частицы, состоящие из десятков или сотен тысяч атомов (или даже больше) и имеющие диаметр от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Такие частицы на протяжении многих лет называли коллоидами, чаще всего относя это понятие к суспензиям металлических частиц в водной среде.

Различают наночастицы и наноматериалы трех-, дву-, одно- и нульмерные (3D, 2D, 1D и 0D соответственно). Дву-, одно- и нульмерные наночастицы и наноструктуры называются квантовыми ямами, квантовыми проволоками и квантовыми точками (рис.29). В 2D- и 1D-структурах свободное движение носителей заряда является дву- и одномерным соответственно. В квантовых точках энергетический спектр электронов «квантуется» в трех измерениях и представляет собой, как и в случае совокупности одиночных атомов, набор дискретных уровней, разделенных зонами запрещенных состояний. Размеры квантовых точек обычно колеблются от 3 до 20 нм в зависимости от интервала между электронными уровнями и эффективной массой электрона.

Технология получения наноразмерного наполнителя использует прием, называемый «снизу – вверх», когда формирование частицы начинается от молекулярного зародыша новой фазы. Получение наночастиц путем измельчения исходного вещества, то есть «сверху – вниз» диспергационным способом проблематично и в нанотехнологии данный способ практически не используют.

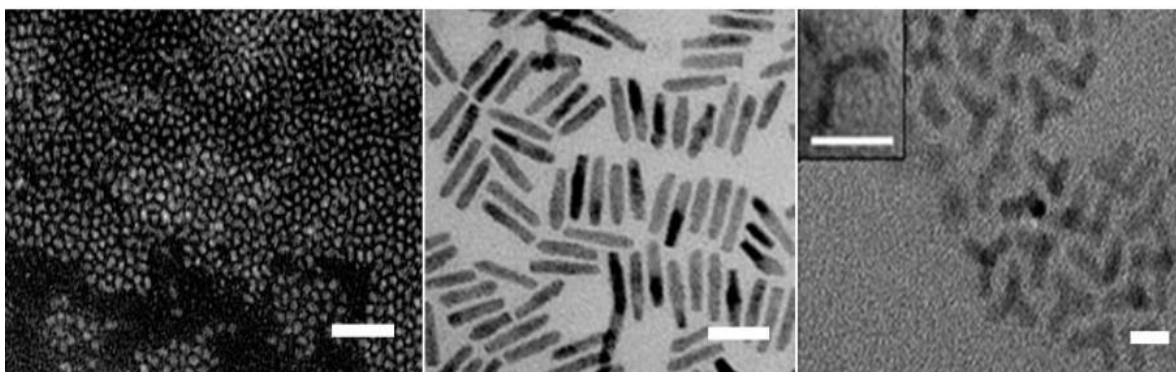


Рис.29. Разная форма нанокристаллов. Слева: CdSe/ZnS нанокристаллы сферической формы (квантовые точки); в центре: стержневидной формы (квантовые стержни). Справа: в форме тетраподов. (Просвечивающая электронная микроскопия. Метка — 20 нм.)

Получение наноразмерных частиц осуществляют по конденсационному способу. Он основан на принципе атомарной сборки частиц из фрагментов продуктов химических реакций, осуществляемых в газовой, жидкой или твердой среде. Для инициирования химических реакций или физических процессов применяют различные способы воздействия на среду (термическое, электронно-лучевое, лазерное, магнетронное и др.).

Технология получения наночастиц сложный процесс. Кроме того получаемые наночастицы загрязнены примесями. Отделение наночастиц от примесей процесс длительный и сложный.

Синтезируемые наночастицы могут иметь специфическую кристаллическую структуру. Например, макромолекулы углеродного полимера могут формироваться в виде эллипсов, могут составлять многослойные сферы и эллипсы, которые называют луковичными структурами.

Углеродные атомарные сетки с шестиугольными ячейками могут сворачиваться в трубки, которые называют углеродными нанотрубками (рис.30). Они могут быть открытыми или закрытыми с одного или обоих концов. Углеродные нанотрубки могут быть одностенными, двухстенными или многослойными.

Многообразие форм объемных макромолекул углерода называют нанообъектами семейства фуллеренов. Например, размер фуллерена C<sub>60</sub>

составляет около 1 нм, а однослойные углеродные нанотрубки имеют диаметр от 1 до 10 нм, а длину до 1000 нм. Диаметр многослойных нанотрубок может достигать 1 мкм, а длина доходит до 0,1 мм.

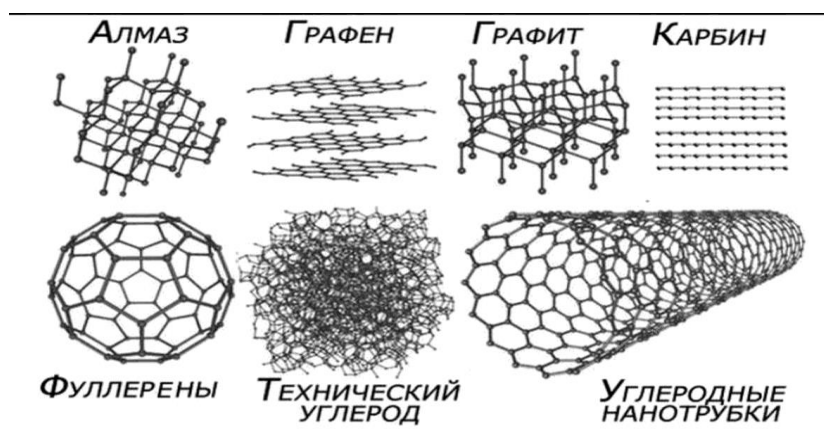


Рис.30. Аллотропные модификации углерода

### 3.2. Объемный наноструктурированный материал

Для компактирования наночастиц в объемный материал используют методы порошковой металлургии, которая включает в себя две основные технологические операции – прессование порошкообразной шихты в замкнутой матрице и спекание полученного полуфабриката.

Особенностью прессованного нанопорошка является высокая остаточная пористость, обусловленная большими потерями силы прессования на преодоление трения между наночастицами и стенками прессформы.

Пористость может быть уменьшена приложением высокого статического или динамического давления. Для этого применяют различные способы: холодное статическое прессование, вакуумное компактирование, горячее изостатическое прессование, магнитно-импульсное, ударное и ультразвуковое прессование.

Максимальную плотность получают при всестороннем сжатии нанопорошка в эластичной или деформируемой оболочке (изостатическое прессование). При использовании эластичных оболочек давление создают жидкостью (масло, вода, глицерин и др.) под высоким давлением до 1200 МПа.



Для деформируемых оболочек из алюминия или пластичных сталей применяют газостат (создается газовое давление до 300 МПа).

Основная сложность компактирования нанопорошков – сохранить фазовые границы раздела наночастиц, не допустить их исчезновения. Иначе это приведет к превращению наноматериала в обычный композиционный материал традиционной технологии.

Спекание формовок из нанопорошка ограничено температурой. Повышение температуры способствует уменьшению пористости, но может привести к росту зерна и ликвидации наноразмерного состояния вещества.

Высоких значений плотности формовок получают при совмещении процессов формования и спекания, то есть при проведении спекания под давлением. Наиболее простой способ – спекание при одноосном приложении давления (рис. 31).

Прогрессивным методом совмещения процессов формовки и спекания является изостатическое прессование при давлениях до 300 МПа и температурах до 2000°C.

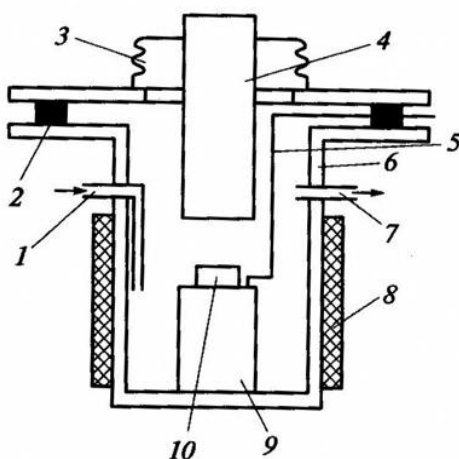


Рис. 31. Принципиальная схема при спекании под давлением: 1,7 – вход и выход газа; 2 – уплотнение; 3 – сильфон; 4 – пуансон; 5 – термопара; 8 – нагревательный элемент; 9 – наковальня; 10 – образец.

Хороших результатов достигают при дополнительном наложении на процесс прессования ультразвукового поля. Работы в данном направлении

доведены до стадии опытно-промышленного производства объемной нанокерамики конструкционного и функционального назначения.

Недостатком является разделение в пространстве и во времени технологических процессов получения наночастиц и их компактирование, что приводит к существенному повышению стоимости материала.

### **3.3. Объемный наноматериал**

Перспективна технология производства объемных наноматериалов конструкционного назначения, которая разработана для углерода в аллотропной модификации графита [7].

По предлагаемой технологии наноразмерный наполнитель формируется одновременно с матрицей в одном и том же химическом реакторе. Объемный углеродный наноматериал получают путем связывания наночастиц углерода углеродной же матрицей. Наноразмерный наполнитель формируется одновременно с матрицей в одном и том же химическом реакторе, т.е. технология является моностадийной: в реактор поступает сырье, а из реактора выходит готовый продукт — углеродный наноматериал. Технология основана на осуществлении направленной кристаллизации углерода в процессе пиролиза углеродсодержащих химических соединений. Наноразмерные частицы углерода формируются в результате молекулярной сборки углеродных радикалов в дискретные элементы будущей структуры углеродного наноматериала.

Необходимым условием для формирования объемного наноматериала является наличие в реакционной среде углеродсодержащих химических соединений дисперсных частиц наноразмерного диапазона, и непрерывный подвод их к реакционной поверхности. В процессе нагрева углеродсодержащей среды в ней в результате флуктуаций возникают участки, отличающиеся по составу от окружающей среды. Минимальное скопление возникшей фазы, находящейся в термодинамическом равновесии со средой, может рассматриваться как зародыш последующих реакций уплотнения.

Термодинамически более выгодна гетерогенная кристаллизация углерода, поэтому размеры зародыша увеличиваются путем конденсации продуктов реакции и уплотнения на его поверхности. В начальный период вследствие высокомолекулярного характера углеродных радикалов четкая граница между возникшей фазой и дисперсионной средой отсутствует. В результате дальнейшего развития реакций уплотнения различие свойств (плотности, соотношения углерода к сопутствующим химическим элементам, степени ароматизации и др.) возрастает. Действие сил поверхностного натяжения определяет сферическую форму частиц. При определенных условиях может происходить коалесценция сфер с образованием объемного наноматериала системы углерод-углерод.

Для формирования наноматериала необходимо непрерывное поступление наночастиц углерода к поверхности осаждения в необходимом количестве. Масса углерода, подводимого к поверхности осаждения в виде наночастиц, должна превышать массу углеродной матрицы не менее чем в 3,8 раза. Эта величина является оптимальной. При меньшем содержании наночастиц отложение наночастиц углерода не оказывает существенного влияния на свойства получаемого материала, преимущества наноразмерного состояния углерода не реализуются в свойствах углеродного отложения. С увеличением данного соотношения более оптимального значения углеродное отложение приобретает пористость, образуя в предельном случае скопление практически не связанных друг с другом наночастиц. Это означает, что вместо углеродного наноматериала процесс будет выдавать нанопорошок углеводорода, т.е. будет воспроизводить известную по многочисленным публикациям преимущественно рекламного характера тривиальную технологию производства нанопорошков.

Углеродный наноматериал, полученный по моностадийной технологии, многократно превышает уровень свойств углеродных конструкционных материалов традиционной технологии:

прочность – в 3 раза выше;

коэффициент трения – в 5 раз;

коэффициент катодного распыления – в 15 раз;

окислительная стойкость – в 300 раз больше.

Кроме того, он химически и биологически инертен, непроницаем для жидкости и газа, радиационно-стоек, а по удельной прочности при высоких температурах превосходит вольфрам.

Технологический процесс отработан на пластинах, трубах и натуральных изделиях в производственных условиях.

Теоретические основы моностадийной технологии объемных наноматериалов, реализованные на модельной системе углерод-углерод, могут быть использованы для создания новых объемных наноматериалов со свойствами выше мирового уровня из исходного сырья любого другого химического состава.

### **3.4. Объемный материал с нанонаполнителем**

Интерес к исследованиям в области модифицирования традиционных материалов наночастицами вызван тем, что наноразмерный наполнитель вводится в материалы промышленного производства, не нарушая процесс изготовления этих материалов. Важным стимулом к развитию исследований по модифицированию промышленных материалов наночастицами является возможность получения максимального положительного эффекта при введении нанодобавок в сверхмалых количествах.

Наночастицы, независимо от их геометрической формы, вводят в матрицу. В качестве матрицы применяют промышленные материалы традиционной технологии. Для совмещения наполнителя с матрицей используют хорошо отработанную технологию получения композиционных материалов.

Трудности введения наночастиц связаны с высокой химической активностью наночастиц из-за ненасыщенных связей периферийных атомов. Это создает значительные сложности в осуществлении технологического процесса введения частиц и их равномерного распределения в матрице композиционного материала.

В результате введения наночастиц повышается *удельная прочность* конструкционных материалов. Для повышения конструкционных свойств полимеров их модифицируют преимущественно наночастицами металлов. При модифицировании полимеров наночастицами их прочность и жесткость приближаются к металлическим материалам, но они значительно легче их. Значительно возрастает удельная прочность и жесткость, что является важным для транспортного машиностроения, а также для наиболее массовой отрасли – автомобилестроения.

Кроме того, производство нанополимеров более технологично. Детали могут быть получены технологическими приемами массового производства, такими как экструзия, прессование, литье.

Наномодифицирование углепластиков повысило их прочность при сжатии и сдвиге на 25 %, ударную вязкость на 45 %, статическую прочность в 1,5 раза, рабочую температуру эксплуатации на 30 %, теплопроводность до 5 раз и рабочий ресурс в 1,8 раза. Применение углепластика в качестве молниестойкого покрытия летательных аппаратов позволяет уменьшить их массу.

Модифицирование полимеров наночастицами улучшает функциональные свойства. Например, для повышения огнестойкости полимеров эффективны добавки наночастиц неорганических веществ. Введение менее 2 % наночастиц алюмосиликатов в полимер уменьшило скорость его эрозии высокотемпературным (свыше 2000°C) газовым потоком в 10 раз. Термопластики, модифицированные 3 % наносиликатов пожаробезопасны. Их применение обеспечивает снижение массы и трудоемкости изготовления приборов и агрегатов авионики до 7 раз.

Широкое распространение получил новый класс композиционных материалов, в которых масштабный уровень размеров индивидуальных компонентов достигает нанометрового диапазона. Эти материалы получили название "нанокомпозиты". Наиболее распространенный способ введения наночастиц металла в полимерную матрицу: термическое восстановление из карбониллов соответствующего металла. Данная технология позволяет вводить

большое количество нанонаполнителя. При этом материал становится похожим на металл, пропитанный полимером.

### 3.5. Объемный нанофрагментированный материал

Измельчение дискретных элементов структуры до наноразмерного диапазона, так называемое «фрагментирование», разработано применительно к металлическим материалам и базируется на процессах термомеханической обработки металлов.

Одним из способов фрагментации структуры сталей является эвтектоидное превращение, техническая реализация которого осуществляется при проведении маятникового отжига.

Для фрагментации структуры сталей можно использовать также и фазовые превращения в критической точке  $A_3$ . В процессе охлаждения в критической точке  $A_{r3}$  аустенит превращается в феррит, а при нагревании в точке  $A_{c3}$  феррит превращается в аустенит. Вследствие многократных превращений Ф—А и А—Ф происходит измельчение зерна.

Существенная фрагментация структурных элементов металлических материалов происходит при наклепе и рекристаллизации (рис. 32). В процессе холодной пластической деформации металла его зерна под действием приложенной нагрузки сплющиваются, сохраняя свой первоначальный объем (рис. 32а). Тонкая структура металла, состоящая из субзерен, под воздействием деформации подвергается дроблению с одновременным увеличением степени их разориентировки друг относительно друга. Многократное повторение холодного деформирования позволяет осуществлять контролируемую фрагментацию субструктуры металла.

При нагреве деформированного металла происходит первичная рекристаллизация, которая сопровождается дальнейшим фрагментированием структуры (рис. 32б, в). Вытянутые вследствие пластической деформации зерна наклепанного металла превращаются в мелкие зерна округлой формы, не имеющие предпочтительной ориентации.

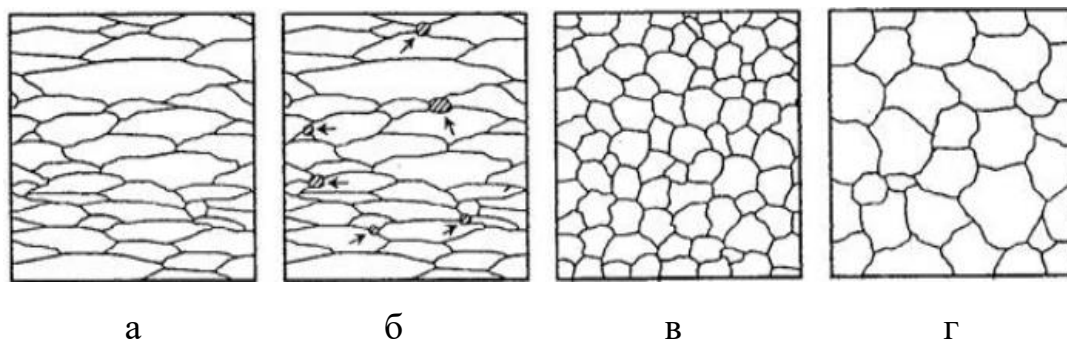


Рис. 32. Наклеп и рекристаллизация: а - деформированная структура; б - начало первичной рекристаллизации; в - завершение первичной рекристаллизации; г - развитие собирательной рекристаллизации.

Необходимым условием реализации данного способа фрагментации является четкое соблюдение режима технологического процесса: нагрев должен завершаться до начала собирательной рекристаллизации, когда начинается одновременный рост всех зерен (рис. 32г).

### Интенсивная пластическая деформация

Одним из способов получения объемного нанофрагментированного материала является измельчение зерен до наноразмеров в объемных заготовках с использованием **интенсивной пластической деформации (ИПД)**, т.е. деформирование в условиях высоких приложенных давлений. Заготовки из материалов, обработанные методами ИПД, обладают 100%-ной плотностью, а их большие геометрические размеры позволяют проводить тщательные исследования механических и физических свойств. В связи с этим получение объемных заготовок с ультрамелкозернистым (УМЗ) строением из различных металлов и сплавов с помощью методов ИПД становится одним из наиболее активно развивающихся направлений в области наноматериалов.

Наибольшее развитие получили два метода: интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением и равноканальное угловое прессование. Сущность этих способов состоит в многократной интенсивной

пластической деформации сдвига в различных направлениях, приводящей к дроблению микрозерен на нанозлементы. Таким образом, реализуется процесс измельчения «сверху». Данные способы обеспечивают получение наноматериалов с высокой плотностью и с размерами нанозлементов до 100 нм.

Интенсивная пластическая деформация кручением — метод, при котором образец, обычно имеющий форму диска диаметром 10—20 и толщиной 0.3—1.0 мм, подвергается деформации кручением в условиях высокого приложенного гидростатического давления (рис. 33).



Рис. 33. Интенсивная пластическая деформация кручением

При проведении ИПД существенное измельчение структуры металлов и сплавов наблюдается при деформации уже в пол- или один полный оборот. Однако для получения однородной наноструктуры со средним размером зерна около 100 нм и меньше необходима деформация в несколько оборотов.

Для получения объемных изделий наиболее перспективным считается способ равноканального углового прессования (РКУП). Как показано на рис.34, имеющий форму прутка круглого или квадратного сечения образец продавливается через канал, меняющий свое направление под некоторым углом. Наиболее целесообразным считается использование угла, близкого к 90°. В этом случае достигается самый высокий уровень интенсивности деформации и наиболее однородная по объему структура. Данным способом получают цилиндрические заготовки диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм. Важное



достоинство способа состоит в том, что он, в отличие от компактирования порошковых материалов, не требует использования защитной атмосферы.



Рисунок 34. Равноканальное угловое прессование

По сравнению с другими методами пластической деформации равноканальное угловое прессование позволяет получить наиболее однородную субмикроструктурную структуру материала.

Практическим результатом работ уфимских ученых по реализации возможности метода РКУП является получение длинномерных прутков диаметром до 12 мм. Работа выполнена на титановых сплавах. Их ИПД позволила фрагментировать исходные зерна до размера около 70 нм, что привело к повышению предела выносливости сплавов в 2 раза и прочности в 2,5 раза.

В настоящее время наноструктура в ходе интенсивной пластической деформации получена на алюминии, железе, магнии, вольфраме, никеле, титане и их сплавах. Такая структура приводит к изменению физических и механических свойств материалов (значительное повышение прочности при хорошей пластичности, повышение износостойкости, а также проявление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности).

В настоящее время проводится большая работа с целью получения пластической деформацией многослойных листовых наноматериалов. Способ включает в себя горячую прокатку пакета листов разнородных материалов.

После каждого прохода многослойный лист разрезается на части, которые укладываются друг на друга и вновь подвергаются прокатке. Многократное повторение этих операций приводит к получению многослойного материала с нанометровой толщиной слоев. Сложность процесса состоит в том, что листы должны защищаться от окисления, а возможность диффузии между ними – контролироваться.

Наноструктура в ходе интенсивной пластической деформации получена на алюминии, железе, магнии, вольфраме, никеле, титане и их сплавах. Такая структура приводит к изменению физических и механических свойств материалов (значительное повышение прочности при хорошей пластичности, повышение износостойкости, а также проявление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности).

В условиях промышленного производства крупногабаритных изделий на заводском оборудовании реализуется метод всесторонней изотермическойковки (другое название метода — «abc»-прессование), принципиальная схема которого представлена на рисунке 35.

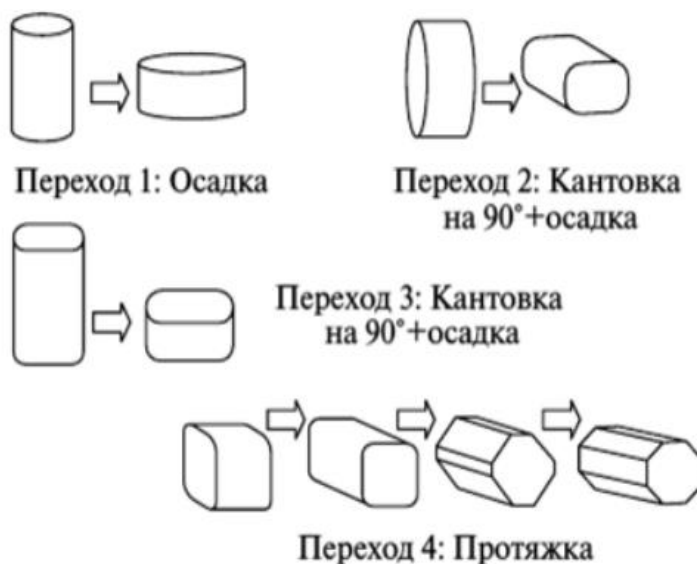


Рис. 35. Схема всесторонней изотермическойковки

Всесторонняя ковка - процесс деформации объемных металлических заготовок, широко используемый с целью улучшения структуры и

механических свойств изделия. Данный способ основан на сочетании процессов наклепа и рекристаллизации для фрагментирования структуры в процессе поэтапной деформации заготовки в разных направлениях со снижением температуры каждого этапа при последующей деформации. Это позволяет получать наноструктурное состояние в достаточно хрупких материалах, поскольку обработку начинают с повышенных температур и обеспечиваются небольшие удельные нагрузки на инструмент.

Наноструктурированные стали, полученные методом всесторонней изотермическойковки, применяют для производства магистральных газо- и нефтетрубопроводов большого диаметра, предназначенных для эксплуатации в сложных природно-климатических условиях Крайнего Севера, в морской воде и сейсмически активных горных районах Восточной Сибири.

Материалы, полученные РКУ прессованием и всесторонней изотермическойковкой, в отличие от других способов пластической деформации, демонстрируют не только очень высокую прочность, но и пластичность.

Подобное проявление этих свойств наблюдается и у сталей, получаемых способами *термомеханической обработки*, где сочетаются пластическая деформация с закалкой. Существуют два способа обработки – низко- и высокотемпературная. Их суть состоит в следующем. Сталь в аустенитном состоянии подвергается пластической деформации, соответственно, выше и ниже температуры рекристаллизации с последующей закалкой и низким отпуском для остаточных напряжений. По сравнению с обычной термической обработкой прочность увеличивается на 10...20%, а пластичность и вязкость повышаются в 1,5...2 раза. Улучшение комплекса свойств связано с образованием при термомеханической обработке мелкодисперсной структуры, что обусловлено протеканием следующих процессов. Деформация создает в аустените высокую плотность дислокаций, образующих устойчивую ячеистую структуру. При последующей закалке структура вновь измельчается в пределах каждой ячейки вследствие образования мелкодисперсного мартенсита. В этом

случае морфологические элементы структуры могут частично или полностью находиться в наноструктурном состоянии. Следует ожидать, что при совмещении интенсивной пластической деформации аустенита с последующей закалкой комплекс свойств станет существенно выше.

### **3.6. Наноматериалы, получаемые кристаллизацией аморфных сплавов**

Одним из перспективных способов получения нанокристаллической структуры является использование возможности формирования аморфного состояния – отсутствия дальнего порядка в расположении атомов упаковки. Процесс получения аморфных сплавов в виде лент, называемый *спиннингованием*, получил широкое применение.

Аморфное состояние достигается путем охлаждения расплава со сверхвысокими скоростями более  $10^6$  °C/с. Наиболее эффективным способом получения лент, пригодных для практического применения, является охлаждение жидкого металла на поверхности вращающегося охлаждаемого барабана, изготовленного из материала высокой теплопроводности. Получение наноматериала в этом случае может осуществляться двумя способами – в процессе спиннингования или путем отжига аморфизированной ленты.

Важное значение для аморфизации имеет химический состав сплава. Традиционным способом получения аморфных сплавов является легирование элементами — аморфизаторами, такими как С, Р, В и Zr. Альтернативный путь состоит в выборе базовой эвтектики, образуемой при взаимодействии двух или нескольких фаз — стеклообразователей, легировании этих фаз — стеклообразователей с целью понижения температуры плавления и подавления образования первичных кристаллов при затвердевании сплава. Образование наноэлементов в рассматриваемых случаях проходит по механизму «снизу». Получаемый материал относят к классу нанокомпозитов. Образующие его наноэлементы

когерентно связаны с аморфной матрицей. Считается, что аморфная матрица на определенных этапах тормозит рост наноэлементов.

К настоящему времени синтезировано значительное количество нанокompозитов различного химического состава в виде лент толщиной 30—50 мкм, стержней диаметром 2—4 мм и гранул диаметром 1—4 мм. Наибольшая толщина аморфного слоя 6 мм, а следовательно, и наиболее высокая стеклообразующая способность среди объемных аморфных сплавов достигнута для сплава на основе железа  $Fe_{61}Co_{7}Zr_{10}Mo_{5}W_{1}B_{15}$ , чьи достоинства ограничены большим содержанием Zr. Для него характерно наличие гладкой зеркальной поверхности с аморфной структурой, повышающей износостойкость и коррозионную стойкость материалов. Для этих сплавов показана возможность формирования нанокристаллической структуры не только при кристаллизации из аморфного состояния, но и при закалке расплава со скоростью немного ниже критической. Представляется перспективным использование аморфно-нанокристаллических сплавов на основе железа для изготовления режущего инструмента, высокоэнергетических пружин, электромагнитных устройств и износостойких деталей.

Аморфные сплавы (их называют также металлическими стеклами) обладают высокими механическими свойствами и могут рассматриваться в качестве конструкционных материалов.

## ГЛАВА 4. МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Метаматериалы — это специальные композиционные материалы, которые получают искусственной модификацией внедряемых в них элементов.

Благодаря искусственному преобразованию структуры материала, у модифицированного материала появляются совершенно новые свойства, которых нет у материалов природного происхождения. Метаматериалы могут иметь отрицательные по величине значения как диэлектрической, так и магнитной проницаемостей, пространственную структуризацию (локализацию) распределения величин этих параметров (в частности, периодическое изменение коэффициента преломления, как у фотонных кристаллов), наличие возможности управления параметрами среды в результате внешних воздействий (метаматериалы с электрически управляемой диэлектрической и магнитной проницаемостями).

Приставка «мета-» переводится с греческого как «вне», что позволяет трактовать термин «метаматериалы» как материалы, свойства которых приобретают совершенно новые очертания за счет свойств образующих их компонентов. Метаматериалы синтезируются из нескольких разнородных структур, расположенных в строгом геометрическом порядке, или получают внедрением в исходный природный материал различных периодических структур с самыми разными геометрическими формами, которые изменяют диэлектрическую и магнитную восприимчивости исходного материала. В первом приближении такие внедрения можно рассматривать как искусственно внесённые в исходный материал атомы чрезвычайно больших размеров. Разработчик метаматериалов при их синтезировании имеет возможность выбора различных свободных параметров (размеры структур, форма, постоянный и переменный период между ними и т. д.). В общем случае размеры внутренних структур, внедрённых в метаматериал, должны быть меньше длины волны излучения.

В настоящее время разрабатываются электромагнитные, акустические, механические, сейсмические и квантовые метаматериалы.

#### 4.1. Электромагнитные метаматериалы

Термин «метаматериал» предложил в 2000 году руководитель Центра электромагнитных материалов и устройств в Остине (штат Техас, США) Роджер Уолсер. Введением этого нового понятия, которое постепенно было принято научным сообществом и прочно закрепилось в литературе, была фактически обозначена настоятельная потребность в создании нового поколения искусственных композитных материалов, в которых были бы реализованы ранее не достигнутые и пока не обнаруженные в природе, но востребованные на практике и принципиально возможные значения диэлектрической проницаемости, магнитной проницаемости и других электромагнитных параметров.

Поле электромагнитных волн имеет как электрическую, так и магнитную составляющую. Переменное электрическое поле порождает переменное магнитное поле, которое в свою очередь порождает переменное электрическое поле. Электромагнитные волны в свободном пространстве вдали от источников являются поперечными волнами, т. е. колебания векторов напряженности магнитного и электрического полей взаимно перпендикулярны (рис.36).

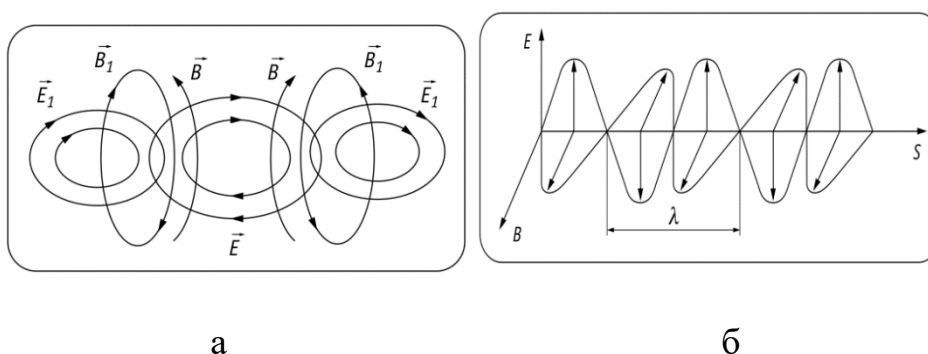


Рис.36. Схематические изображения электромагнитного поля: а-взаимное расположение векторов, б- распространение.

На рисунке 36 а показано взаимное расположение векторов электрической и магнитной индукции электромагнитного поля.  $E$  – вектор напряженности электрического поля,  $B$  – вектор индукции магнитного поля. На большом расстоянии от источника возбуждения электрическое и магнитное поля возбуждаются синфазно (совпадают по фазе), что показано на рисунке 36 б. Скорость распространения электромагнитных волн в среде без потерь энергии зависит от относительных диэлектрической  $\epsilon$  и магнитной  $\mu$  проницаемости среды. Первая показывает степень реакции электронов на электрическое поле, вторая — степень реакции на магнитное. У подавляющего большинства материалов  $\epsilon$  и  $\mu$  больше нуля.

Все многообразие распространения электромагнитных волн в средах можно классифицировать в зависимости от эффективных значений их диэлектрической ( $\epsilon$ ) и магнитной ( $\mu$ ) проницаемостей. Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в конкретной среде меньше, чем в вакууме, для которого  $\epsilon = 1$ . Отличие проницаемости от единицы обусловлено эффектом поляризации диэлектрика под действием внешнего электрического поля, в результате которой создаётся внутреннее противоположно направленное поле. Магнитная проницаемость – физическая величина, показывающая, во сколько раз индукция магнитного поля в веществе, полностью заполняющем поле, отличается по модулю от индукции магнитного поля в вакууме. Подавляющее большинство веществ относятся либо к классу диамагнетиков  $0 < \mu \leq 1$ , либо к классу парамагнетиков  $\mu \geq 1$ ). Но ряд веществ — (ферромагнетики), например железо, обладают более выраженными магнитными свойствами.

У ферромагнетиков вследствие гистерезиса, понятие магнитной проницаемости, строго говоря, неприменимо. Однако в определенном диапазоне изменения намагничивающего поля (чтобы можно было пренебречь остаточной намагниченностью, но до насыщения) можно в лучшем или худшем приближении всё же представить эту зависимость как линейную, и в этом



смысле величина магнитной проницаемости бывает измерена и для них. Магнитная проницаемость сверхпроводников равна нулю.

Таким образом, почти у всех встречающихся в природе веществ диэлектрическая и магнитная проницаемости больше нуля. В зарубежной литературе данные материалы обычно называют DPS (double positive, дважды позитивные), подчеркивая тем самым положительность значений как  $\epsilon$ , так и  $\mu$  (правый верхний квадрант на рис.2). DPS-среды считаются прозрачными для электромагнитных волн, если внутренние потери в них малы. Материалы, у которых отрицательна  $\epsilon$  либо  $\mu$ , на принятом за рубежом научном сленге называют SNG (single negative, мононегативные). В таких средах электромагнитные волны быстро затухают по экспоненте. В отношении подобных материалов полагают, что они непрозрачны для излучения, если их толщина больше, чем характерная экспоненциальная длина затухания электромагнитных волн. Если  $\epsilon < 0$  и  $\mu > 0$ , SNG-материал называют ENG ( $\epsilon$ -негативные), если  $\epsilon > 0$  и  $\mu < 0$  –MNG ( $\mu$ -негативные). Отрицательные  $\epsilon$  или  $\mu$  получаются в том случае, когда электроны в материале движутся в направлении, противоположном по отношению к силам, создаваемым электрическим и магнитным полями. Такое свойство приводит к появлению эффекта отрицательного преломления электромагнитных волн.

Указание на возможность отрицательного преломления впервые появилось в физической литературе в 1904 году. Однако очевидного практического применения у обнаруженных эффектов тогда не было, и интерес исследователей к ним угас на несколько десятилетий, четко определив рубеж между первым и вторым этапами становления теории DNG.

С появлением в 1940-х годах СВЧ-устройств, использующих обратные волны, многие из уже основательно забытых положений теории обратных волн вновь оказались в поле зрения физиков. Формальным началом второго этапа становления теории DNG-сред можно считать лекции по оптике Л.И. Мандельштама, датированные 1944 годом. В них были более детально

рассмотрены эффект обратного распространения волн и необычный закон преломления при падении волны из свободного пространства в среду, где групповая и фазовая скорости волн направлены навстречу друг другу. При этом преломленный луч отклоняется в противоположную сторону от нормали к поверхности, нежели при падении на "обычную" среду (рис.37).

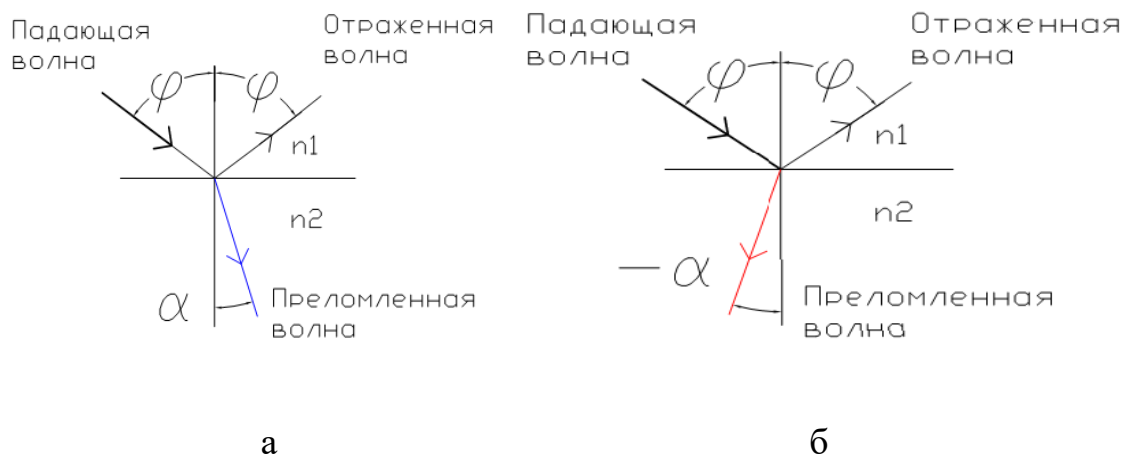


Рисунок 37. Прохождение света через границу сред, у которых: а) оба показателя преломления положительны  $n_1 > 0, n_2 > 0$ ; б) у одной показатель преломления положителен  $n_1 > 0$ , у другой — отрицателен  $n_2 < 0$ .

Наиболее развитую теорию веществ с отрицательным коэффициентом преломления, с одновременно отрицательными  $\epsilon$  и  $\mu$ , предложил, как это признано зарубежными учеными, советский физик Виктор Георгиевич Веселаго. Теория была опубликована в журнале «Успехи физических наук» в 1967 году.

При интерпретации уравнений Максвелла ученый впервые использовал в качестве индекса преломления  $n$  выражение  $n = -\sqrt{\mu\epsilon}$  для  $\epsilon$  и  $\mu < 0$ , что явилось довольно неожиданным логическим приемом. Также им впервые было введено понятие «леворуких» (или «левых») и «праворуких сред». Отмечая гипотетичность соответствующей среды, Веселаго указал на бесспорный факт, что ее существование не исключается уравнениями Максвелла, и теоретически проанализировал процесс распространения электромагнитных волн в подобных средах.

В обычных средах, когда  $\epsilon > 0$  и  $\mu > 0$ , электромагнитная волна имеет правостороннюю ориентацию тройки векторов  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{k}$  (магнитная и электрическая компоненты поля, а также волновой вектор). В DNG-среде векторы  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{k}$  формируют левостороннюю систему координат, такие среды или материалы называют «левыми». Отрицательная величина индекса преломления изменяет геометрическую оптику линз и других объектов, образованных из DNG-материалов. Например, фокусирующая линза становится рассеивающей. Напротив, отклоняющая двояковогнутая линза, изготовленная из DNG-материала, действует как фокусирующая.

Кроме того, В. Г. Веселаго первым показал, что обычная плоскопараллельная пластина с  $n = -1$  может выступать в роли собирающей линзы. Им же было предложено устройство, позднее получившее наименование «линзы Веселаго». Это устройство представляет собой пластину толщиной  $d$ , которая должна быть изготовлена из материала, с  $\epsilon = -1$  и  $\mu = -1$ , имеющего коэффициент преломления  $n = -1$ . Вид этого устройства показан на рисунке 38.

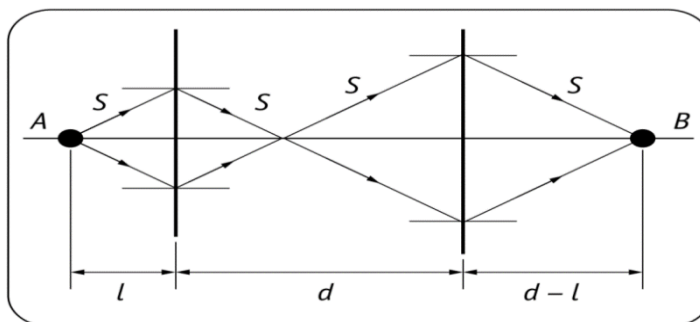


Рисунок 38. Линза Веселаго

Поскольку преломление отрицательно, изображение источника фокусируется в двух точках: одно внутри среды с отрицательными  $\epsilon$  и  $\mu$ , другое вне среды на расстоянии  $d - l$  от правого края среды. В. Г. Веселаго доказал, что плоский слой этой среды может выступать в качестве линзы, переносящий изображение предмета из одной области пространства в другую.

При этом у такой линзы отсутствует фокальная плоскость, и она создает объемное действительное изображение предмета. Поскольку любой луч между объектом и изображением проходит равные пути в обычной и «левой» средах, набег фазы по любым траекториям между объектом и изображением равен нулю.

Эта идея, однако, была встречена физиками скептически. Реализация материалов типа DNG казалась невероятной, учитывая естественную трудность, связанную с нахождением таких материалов, которые имели бы перекрывающиеся электрические и магнитные резонансы. Фундаментальные процессы, вызывающие нарастание электрического и магнитного откликов в материале, естественно возникают в различных частотных диапазонах, что и делает их перекрытие маловероятным.

Новым толчком к развитию данного направления и началом современного (третьего) этапа в формировании теоретических представлений о DNG-средах послужила публикация Джона Пендри в 1999 году, в которой было предложено использовать конкретные искусственно созданные материалы особой конструкции, обладающие отрицательными эффективными значениями диэлектрической и магнитной проницаемостей. Пендри предложил массово использовать структуры из миниатюрных разрезных кольцевых рамок, выполняющих роль магнитных диполей, и прямолинейных отрезков провода (рисунок 39).

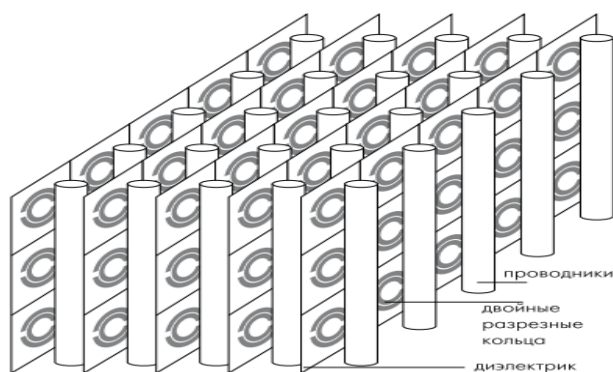


Рисунок 39. Метаматериал, впервые экспериментально подтвердивший эффект "леворукости».

Этот подход основан на том, что если композитный материал состоит из дискретных рассеивающих элементов, размер которых меньше длины волны излучения, то данный композит с точки зрения электродинамики можно рассматривать как непрерывный в ограниченной полосе частот. Другими словами, физическая среда будет непрерывной в электромагнитном смысле, если ее свойства могут быть описаны усредненными параметрами, изменяющимися в масштабе, намного большем, чем размеры и интервал образующих материал компонентов.

Именно такая комбинация структурных элементов, следовавшая из публикации Пендри, позволила в 2000 году исследовательской группе Дэвида Смита создать первый материал, обладающий в сантиметровом диапазоне электромагнитных волн (4,2–4,6 ГГц) отрицательным коэффициентом преломления. Поскольку элементарные кирпичики метаматериала должны быть значительно меньше длины волны, исследователи работали с излучением сантиметрового диапазона и использовали элементы размером в несколько миллиметров. Этот метакомпозит состоял из диэлектрической основы, в которой располагалось множество медных стержней и разрезных колец, расположенных в строгом геометрическом порядке. Стержни, по сути, являлись антеннами, взаимодействующими с электрической компонентой электромагнитного поля, а разрезные кольца – антеннами, реагирующими на магнитную составляющую.

**Применение электромагнитных метаматериалов.** Метаматериалы открывают новые возможности для разработки различных СВЧ и оптических устройств, таких как фокусирующие системы, нанолазеры, поглотители, резонаторы, антенны и другие устройства. Метаматериалы используются для создания маскировочной умной одежды для военных, для маскировки техники, оборудования и гражданских объектов, в радиотехнике. Потенциальное применение метаматериалов простирается от уникальных датчиков, антенн и отражателей с особыми свойствами до создания поглотителей и экранов электромагнитного излучения.

## 4.2. Механические метаматериалы

Механические метаматериалы - искусственные структуры, механические свойства которых определяются их строением, а не химическим составом.

### *Примеры механических метаматериалов*

#### **Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона (ауксетики)**

Коэффициент Пуассона определяет, как материал расширяется (или сжимается) в поперечном направлении, когда сжимается (расширяется) в продольном направлении. Большинство природных материалов имеют положительный коэффициент Пуассона совпадающий с нашим интуитивным представлением, что при сжатии материала, он должен расширяться в ортогональном направлении. Однако существуют материалы, называемые *ауксетическими*, имеющие коэффициенты Пуассона ниже нуля. При растяжении пластины из ауксетика вдоль продольного направления размер в поперечном направлении тоже увеличивается.

Примеры таких материалов можно найти в природе, например, кристобалит - минерал, встречающийся в вулканических породах. Предположительно, материал, из которого сделаны наши кости, тоже является ауксетиком. Первым искусственно созданным ауксетиком можно считать материал полученный Родериком Лейксом в 1987 году. Он представлял собой вспененный полимер, который затем деформировали при повышенной температуре. В результате такая «губка» обладала отрицательным коэффициентом Пуассона.

До появления аддитивных технологий подобные материалы создавать было практически невозможно. В наши дни ситуация сильно изменилась. Сейчас большое число ауксетиков изготавливают с применением 3D-принтеров. Например, ауксетик, состоящий из квадратных сеток (рис. 40).

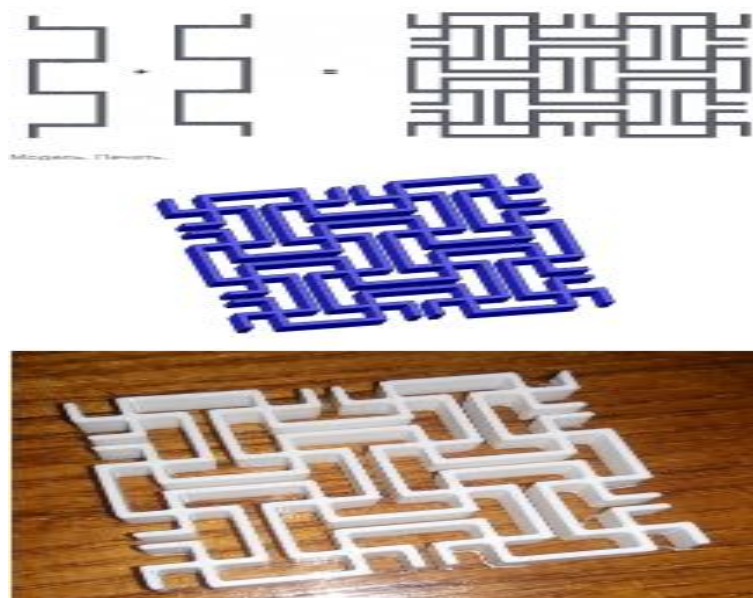


Рис. 40. Один из видов ауксетика, напечатанный на 3D-принтере

Физики из Института AMOLF (Нидерланды) и Университета Техаса в 2017 году разработали механический метаматериал, способный смещаться под действием механических нагрузок только в одну сторону и блокировать смещение в другую сторону. Это один из первых примеров системы, в которой взаимность механических процессов при статических нагрузках нарушена. Авторы предполагают, что такие материалы могут найти применение в процессах, связанных с поглощением механической энергии — удар, столкновение, вибрация.

Новый материал напоминает по форме скелет рыбы, сделанный из резины (рис.41). Все «ребра» крепятся одной стороной к «позвоночнику», другой — к неподвижным боковым полосам. Ключевым для свойств материала является то, что «ребра» выходят из «позвоночника» не перпендикулярно, а под углом. Когда ученые тянули за «позвоночник» с той стороны, куда были «выгнуты» ребра, материал лишь испытывал небольшую деформацию. В ситуации, когда напряжение прикладывалось к другому концу «позвоночника», ребра выгибались — смещение материала в целом оказывалось значительным. Этот материал можно назвать одномерным.

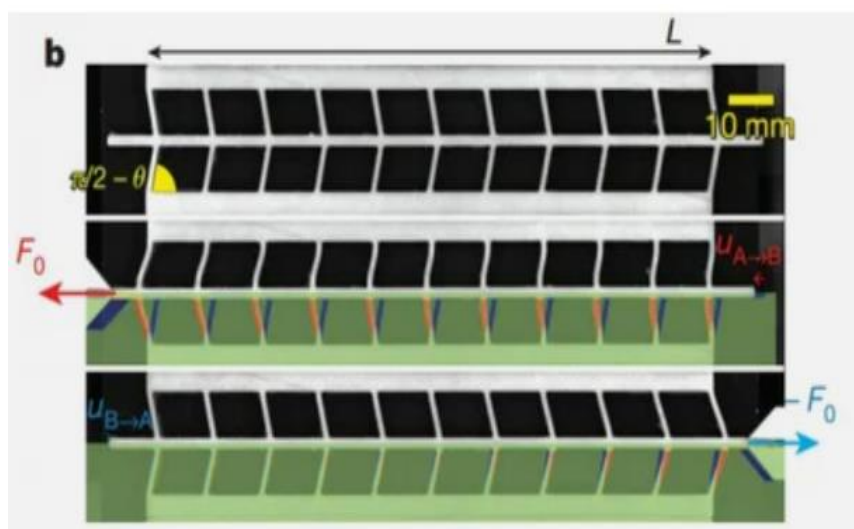


Рисунок 41. Метаматериал — «скелет рыбы»

На его основе физики создали еще один подобный материал. По своему внешнему виду он напоминает несколько склеенных между собой ромбов. В нем разница между механическими свойствами в прямом и обратном направлении еще больше. Материал в целом ведет себя асимметрично — с одной стороны он очень мягкий, с другой — очень жесткий. Напряжение, прикладываемое с мягкой стороны, заставляет квадраты легко крутиться, в результате противоположная сторона почти не смещается. Давление на твердую сторону, наоборот, приводит к сильному смещению мягкой стороны.

Среди возможных применений материалов — эластичные элементы для робототехники, протезирования и запасания энергии. Кроме того, подобные среды могут эффективно подавлять вибрации или механическую энергию от столкновений.

### **Pentamode (пятимодовые) метаматериалы или мета-жидкость**

Представляет собой твердую искусственную трехмерную структуру, которая ведет себя как жидкость. Ее трудно сжать, но легко деформировать. Такие структуры были предсказаны теоретически Мильтоном и Черкаевым в 1995 году, но не были изготовлены до начала 2012 года. Механическое поведение таких материалов, как золото или вода, выражается в терминах параметров сжатия и сдвига. То, что вода, например, едва ли может быть сжата в цилиндре, описывается через параметр сжатия (высокий модуль сжатия), тот



факт, что она может быть перемешана во всех направлениях с помощью ложки, выражается через параметры сдвига, т.е. имеет очень малый модуль сдвига. Слово «пента» происходит от древнегреческого и означает “пять”. В случае воды пять параметров сдвига равны нулю, и только один параметр, сжатие, отличается от этого значения. Пентамоды могут быть использованы в качестве строительных блоков для материалов с полностью произвольными упругими свойствами в изделиях, подвергающихся эластодинамической трансформации (рис. 42).

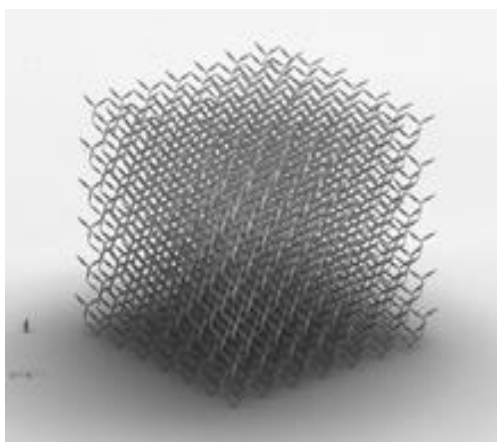


Рис. 42. СЭМ изображение pentamode метаматериала (с размером приблизительно 300 мкм)

### **4.3. Акустические метаматериалы.**

Все эффекты, описанные применительно к электромагнитным материалам, имеют свои аналоги в структурах из акустических метаматериалов. По причине общей волновой природы, было сделано заключение о возможности создания метаматериалов для акустических волн. Акустическую среду можно охарактеризовать такими параметрами как плотность и сжимаемость (упругость) среды или вещества, в котором распространяется акустическая волна. Акустические метаматериалы обладают отрицательными параметрами плотности и упругости. Эффективная плотность и эффективная упругость являются аналогами диэлектрической и магнитной проницаемости. Для получения отрицательных плотности и упругости при распространение

акустической волны в материале размеры его элементов должны быть много меньше длины волны в среде распространения.

Акустический метаматериал — это периодическая структура из материалов с разными упругими свойствами, но только шаг чередования здесь намного меньше длины волны.

Звуковые волны квантуются: волна заданной частоты, возбужденная в теле определенного размера, не может быть слабее некоторого минимального значения. Такой квант звука называется **фонон**, по аналогии с фотоном — квантом электромагнитного поля. Для подавляющего большинства ситуаций это квантование, а также связанные с ним квантовые законы несущественны. Они могут оказаться важными либо в области сверхвысоких частот, то есть для тепловых фононов, либо в специфических обстоятельствах, например, при вычислении теплоемкости кристалла или для описания акустического лазера — мощного источника когерентных фононов. Однако часто бывает удобно представлять и обычную звуковую волну в виде потока фононов, даже если каждый отдельный фонон слишком слаб для того, чтобы быть услышанным.

Законами распространения и свойствами звуковых волн занимается один из древнейших разделов физики — акустика. Однако во всех «классических» технических приложениях акустики среда, через которую распространяются упругие волны, играет пассивную роль. Она либо сама является объектом исследования, либо просто проводит волну от источника до нужного объекта. Управлять звуковой волной обычно трудно. Волна, конечно, может отражаться от границ раздела двух сред, а звук разной частоты может по-разному поглощаться стенкой. Но эти методы слишком «грубы» для тонкого управления потоком фононов, а тем более — потоками тепла.

Именно такими задачами занимается фофоника — активно развивающийся раздел физики, который изучает распространение упругих колебаний в средах со сложной периодической структурой. Название этой области перекликается с электроникой и фотоникой — наукой об аккуратном, иногда даже «по фотонном», управлении потоками света. Аналогии на этом не заканчиваются.

В фофонике используются некоторые технические устройства и приемы теоретического описания, которые были позаимствованы из этих двух областей.

В настоящее время существует два общих метода, с помощью которых удастся заставить среду играть активную роль в управлении потоками звуковых волн. Главная идея — это пропускать звук через материал с регулярно чередующимися механическими свойствами. Эта регулярность может быть строго периодической, либо периодической, но с модуляцией, но главное, чтобы период чередования был маленьким. Если он сравним с длиной звуковой волны, получается **фононный кристалл**, если много меньше ее, структура называется **акустический метаматериал**. И тот и другой являются композитными материалами.

Фононный кристалл — это одно-, дву- или трехмерная периодическая структура, в которой шаг чередования сопоставим с длиной волны (рис. 43 и 44).

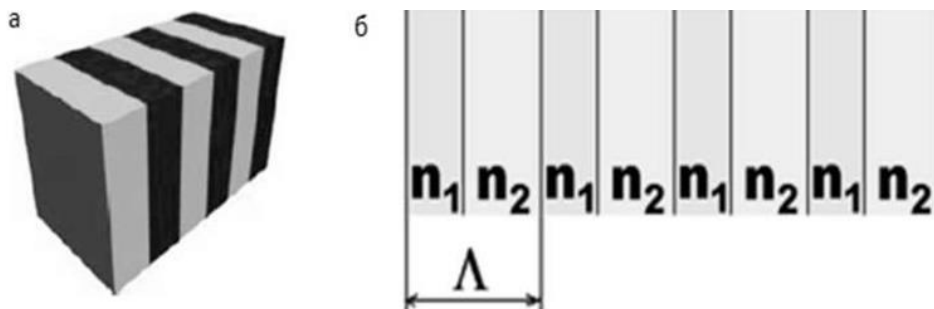


Рис.43. Схема одномерного фотонного кристалла.

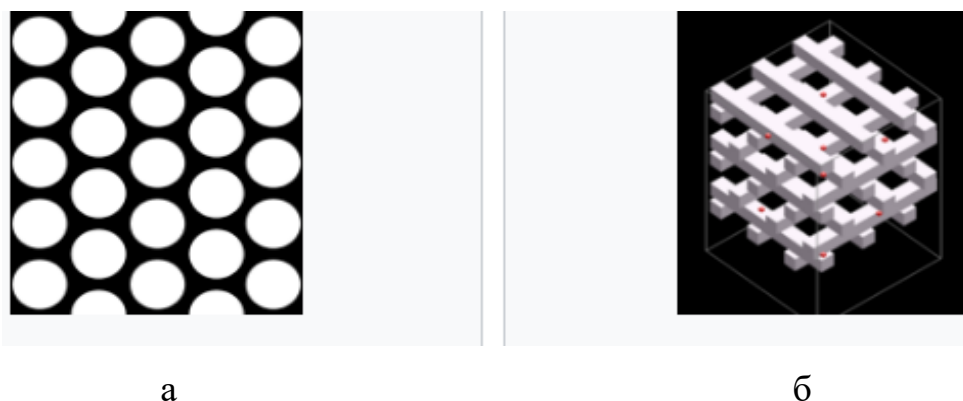


Рис.44. Схема двумерного (а) и трехмерного (б) фотонного кристалла.

Самый простой вариант — это периодическая слойка из двух материалов с разными упругими свойствами (рис.43). Границы раздела между слоями резкие,

поэтому звуковая волна хорошо отражается от них. Однако таких границ раздела очень много, поэтому отражения и многократные переотражения от всех границ интерферируют, то есть накладываются друг на друга. И вот это кардинальным образом сказывается на распространении звуковой волны сквозь такую периодическую структуру.

В однородном материале закон дисперсии примерно линеен — длина волны примерно пропорциональна периоду колебания; коэффициент пропорциональности (скорость волны) практически постоянен для самых разных длин волн. В фононном кристалле эта зависимость становится сильно нелинейной, а значит, скорость звуковой волны резко зависит от длины волны. Более того, в спектре фононов появляется «запрещенная зона» частот. Если попытаться в кристалл запустить звуковую волну с частотой, попадающей в эту зону, то она попросту не сможет в кристалл пролезть: частично отразится, а частично затухнет на глубине в несколько длин волн.

Таким образом, кристалл не только меняет закон распространения звука, но и намертво заглушает его в определенном диапазоне частот. Этими свойствами фононный кристалл очень напоминает обычный кристалл с его разрешенными и запрещенными зонами для электронов проводимости, а также фотонный кристалл — периодическую структуру из прозрачных слоев, которая блокирует свет в некотором диапазоне частот.

Акустический метаматериал — это тоже периодическая структура из материалов с разными упругими свойствами, но только шаг чередования здесь намного меньше длины волны. Из-за этого звуковая волна распространяется так, словно она и не чувствует уже отдельных границ раздела, а вместо этого ощущает некую однородную «метасреду» с необычными упругими свойствами, которые можно настраивать. Отражения волна уже не испытывает, зато она может изгибаться, отклоняться или просто обладать странным законом дисперсии.

Масштабы описанных выше периодических структур зависят от диапазона частот, в которых они должны работать. Для демонстрации хороших

характеристик они должны содержать как минимум несколько десятков периодов ячейки. Для фононных кристаллов это пересчитывается в несколько десятков длин волн, а для метаматериалов это могут быть и тонкие пластинки толщиной всего в пару длин волн. В тоже время фононные кристаллы могут создаваться из микроскопических элементов, поэтому грань между ними и метаматериалами очень тонкая.

В 2010 году на основе фононного кристалла удалось изготовить акустический диод — устройство, пропускающее звуковую волну только в одну сторону. Он состоит из двух половинок — нелинейной акустической среды и фононного кристалла, — а подается на нее звук на такой частоте, которая попадает в запрещенную зону кристалла. Если эта звуковая волна вначале попадает в нелинейную среду, то как раз из-за нелинейности она частично превращается в волну удвоенной частоты (то есть на октаву выше). Далее эта комбинация волн переходит в фононный кристалл; исходная волна там поглощается, а волна на удвоенной частоте спокойно проходит вперед. Если же запустить начальную звуковую волну с другого торца, то она первым делом упрется в фононный кристалл и просто отразится назад. В этом случае на другом конце диода будет просто тишина. Подбирая параметры материалов, исследователи смогли добиться исключительно высокой однонаправленности звукового потока на заданной частоте — пропускные способности диода в направлении туда и обратно отличались в десять тысяч раз.

Толщина слоев в фононном кристалле в этой работе составляла 1 мм, так что функционировало оно в мегагерцовом диапазоне ультразвука. Это как раз рабочая область частот в многочисленных приложениях ультразвука, в том числе и медицинских, например, в ультразвуковой диагностике и в терапевтическом воздействии. С помощью матрицы из таких диодов можно будет создавать односторонние «звуковые зеркала» для фокусировки звуковых волн в нужном объеме (например, для усиленного терапевтического воздействия ультразвуком) и исключительно эффективные «звуковые экраны» для устранения звуковых

помех при попытке «услышать» слабый отклик от исследуемой области (при ультразвуковой диагностике).

Первые исследования с использованием акустических метаматериалов начали производиться с начала 2000 годов для материалов, работающих в жидких средах. С их помощью можно делать звуковые среды с отрицательным коэффициентом преломления, материалы полностью или частично поглощающие или отражающие звук, что может быть полезно в проектировании звуконепроницаемых поверхностей в строительстве или сонарных стелс-маскировок в военной промышленности. Так же акустические материалы могут широко применяться в медицине: от детализированных снимков органов человека без рентгеновского облучения, до операций над внутренними органами без хирургического вмешательства.

Еще одной актуальной проблемой является задача о поглощении звука, связанная с общим увеличением шума, негативно влияющего на здоровье человека. Ее решение необходимо для военных целей, строительства больших общественных зданий и сооружений. Общий принцип работы таких устройств основан на том, чтобы не отражать падающую волну, а обводить ее вокруг конструкции, смыкать звуковые волны позади и в результате превращать ее в плоский фронт первоначальной падающей волны.. Поверхность конструкции, выполненная из метаматериалов, плавно искривляет фронт звуковой волны, заставляя ее огибать конструкцию.

В настоящее время ученые достигли значительных результатов в создании акустических метаматериалов. В частности, группа британских исследователей разработала мобильный вариант пространственного звукового модулятора, который был назван Metasonics. В основе конструкции преобразователя лежит использование не одного типа метаматериала, а 16 различных структур, которые выполнены в форме кирпичей. Предполагается использовать эти разработки для создания акустических линз, которые могут применяться в автомобилестроении и при аудиозонировании жилых помещений.

Еще одна область применения акустических метаматериалов относится к терагерцовым частотам области электромагнитных колебаний (это уже тепловые колебания). Распространение тепла в твердом теле описывается не тепловыми волнами, а тепловой диффузией, то есть плавным замедляющимся распространением тепла по телу. Относительно недавно были смоделированы тепловые диоды – устройства, пропускающие тепло в одну сторону. Существуют различные методы реализации таких устройств.

#### **4.4. Квантовые метаматериалы**

Российско-германская группа физиков под руководством Алексея Устинова из Российского квантового центра в 2013 году создала первый в мире квантовый метаматериал на основе твердотельных сверхпроводящих кубитов.

Кубит (q-бит, кьюбит, кубит; от quantum bit) — квантовый разряд, или наименьший элемент для хранения информации в квантовом компьютере. Как и бит, кубит допускает два собственных состояния, обозначаемых 0 и 1, но при этом может находиться и в их суперпозиции. Отвлечённо кубит — это любая вещь, которая может занимать любое состояние между двумя "пограничными" состояниями. Например, если бит может быть только чёрным или только белым, то кубит может стать серым цветом любой насыщенности между этими двумя тонами. Если бит может быть только 0 или 1, то кубит может принимать любое значение между 0 и 1.

Основой устройства стали 20 C-образных разорванных алюминиевых колец, охлажденных до температуры в несколько десятков милликельвин (рис.45). Такие кольца обычно используются физиками в роли кубитов, — устройств, способных подобно атомам хранить квантовую информацию.

В новом устройстве 20 таких метаатомов были объединены в квантовую систему благодаря тому, что все они находились в непосредственной близости друг от друга и микроволнового резонатора. Это резко усилило взаимодействие отдельных кубитов между собой, что экспериментально проявлялось в виде небольшого, но заметного изменения фазы поглощаемых и переиспускаемых

фотонов. До сих пор все такие материалы создавались из классических резонаторов, которые не обладают квантовыми свойствами.

Квантовые метаматериалы отличаются от классических прежде всего гораздо большей силой взаимодействия кубитов с электромагнитным полем и отсутствием потерь за счет сопротивления и могут быть использованы для создания детекторов одиночных микроволновых фотонов, переключателей фазы, элементов управления в сверхпроводящих электрических схемах. и большого количества других устройств.

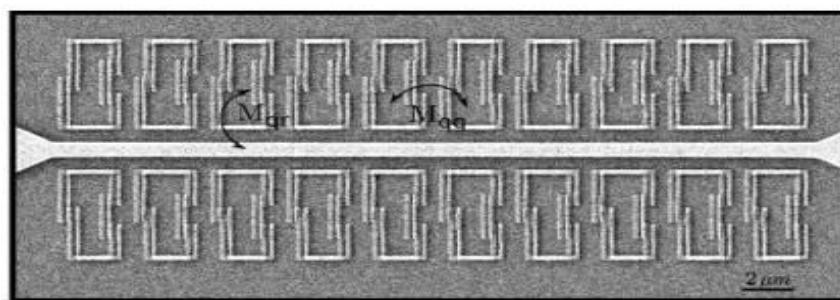


Рис.45.Электронная микрофотография квантового метаматериала

В январе 2019 года компания IBM продемонстрировала разработанный ее специалистами прототип квантового 20-ти кубитного компьютера в оригинальном герметичном корпусе в форме куба с гранью длиной 2,75 м. Корпус выполнен из боросиликатного стекла толщиной 1,27 см.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сироткин О.С. Основы инновационного материаловедения. Издательство НИЦ ИНФРА-М, 2023, 157 с.
2. Тушинский Л.И. Структурная теория конструктивной прочности материалов. - Новосибирск: НГТУ, 2004. - 400 с.
3. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубачева А.М. Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов. Казань: КГЭУ, 2009 г. - 302 с.
4. Сироткин Р.О. Единство и различие структуры и свойств металлических и неметаллических материалов. // Технология металлов, 2008, № 7, с. 38—44.
5. Балькова Т. И., Гайдар С.М., Пикина А.М. Электротехническое материаловедение. Учебник. – М: МЭСХ, 2023,- 252 с.
6. Балькова Т. И., Гайдар С.М., Пикина А.М. Разработка методики ускоренных испытаний и прогнозирования долговечности судовых гальванических покрытий - М.: Мегapolis, 2022г.- 178с.
7. Объемные наноматериалы / Г.М. Волков – М.: «КноРус», 2011. - 168 с.
8. Материаловедение: учебник для студ. высш. проф. образования / Г. М. Волков, В. М. Зуев - М. : Издательский центр «Академия», 2013. - 448 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. МНОГОУРОВНЕВАЯ СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>5</b>
1.1. Металлические материалы.....	7
1.2. Полимерные материалы.....	11
<b>ГЛАВА 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....</b>	<b>15</b>
2.1. Классификация полимеров.....	15
2.2. Релаксация полимеров.....	22
2.3. Старение полимеров.....	25
2.4. Органические полимеры.....	33
2.5. Неорганические полимеры.....	52
<b>ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (КМ) .....</b>	<b>58</b>
3.1. Классификация композиционных материалов.....	58
3.2. Композиционные материалы с зернистым наполнителем.....	63
3.3. Композиционные материалы с волокнистым наполнителем.....	72
<b>ГЛАВА 4. НАНОМАТЕРИАЛЫ.....</b>	<b>83</b>
3.1. Наночастицы.....	86
3.2. Объемный наноструктурированный материал.....	88
3.3. Объемный наноматериал.....	90
3.4. Объемный материал с нанонаполнителем.....	92
3.5. Объемный нанофрагментированный материал.....	94
3.6. Наноматериалы, получаемые кристаллизацией аморфных сплавов.....	100
<b>ГЛАВА 4. МЕТАМАТЕРИАЛЫ.....</b>	<b>102</b>
4.1. Электромагнитные метаматериалы.....	103
4.2. Механические метаматериалы.....	110
4.3. Акустические метаматериалы.....	113
4.4. Квантовые метаматериалы.....	115
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>121</b>

*Учебное издание*

БАЛЬКОВА Татьяна Ивановна

ГАЙДАР Сергей Михайлович

ПИКИНА Татьяна Ивановна

СОВРЕМЕННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

*Учебное пособие*