**Общие закономерности строения композиционных материалов**

История использования человеком композиционных материалов насчитывает много веков, а представление о композиционных материалах заимствовано человеком у природы. Уже на ранних стадиях развития цивилизации человек использовал для строительства кирпич из глины, в которую замешивалась солома, придававшая повышенную прочность. Использование природных битумов позволило повысить водостойкость природных материалов и изготавливать суда из камыша, пропитанного битумом. Прослеживается определенная аналогия между мумификацией умерших с последующей обмоткой тела в виде кокона из полос ткани и современными технологиями обмотки корпусов ракет, между изготовлением боевых луков у кочевников с использованием нескольких слоев из дерева, рога, шелка, скрепляемых с помощью клея, и современными металло-дерево-тканевыми слоистыми конструкциями, соединяемыми отверждающимися смолами. Одним из наиболее ярких примеров такого рода является материал фиберглас из стеклянных волокон, скрепленных полимерным связующим, структура которого повторяет структуру бамбука, где непрерывные волокна из целлюлозы находятся в более пластичной матрице с низким модулем.

Приведенные примеры позволяют выделить то общее, что объединяет композиционные материалы независимо от их происхождения, а именно - все они являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов, один из которых образует матрицу (связующее), а другой (наполнитель) обладает высокой прочностью и/или определенными функциональными свойствами; при этом, композиционные материалы имеют свойства, которыми не обладают их отдельные компоненты. Таким образом, современное определение композиционных материалов предполагает выполнение следующих условий.

1. Композиция должна представлять собой сочетание хотя бы двух разнородных материалов (компонентов) с четкой границей раздела фаз между ними.

2. Компоненты композиции образуют ее своим объемным сочетанием.

3. Композиция должна обладать свойствами, которых нет ни у одного из ее компонентов в отдельности.

В качестве материала матрицы и наполнителя могут выступать самые разнообразные по природе и происхождению материалы. В широком смысле слова практически всякий современный материал представляет собой композицию, поскольку все материалы чрезвычайно редко применяются в чистом виде. Это создает определенные сложности с точки зрения использования термина «композиционный материал» - он распространяется зачастую механически на все сложные системы, содержащие несколько компонентов. Следует подчеркнуть, что наука о композиционных материалах (раздел материаловедения) зародилась относительно недавно, на рубеже 60-х годов, и разрабатывалась главным образом для решения проблемы улучшения механических характеристик и жаростойкости органических полимерных материалов. В этом случае, наполнитель выполняет роль армирующего элемента. Удельные механические характеристики подобных композитов (нормированные на плотность) заметно выше, чем у исходных компонентов. Именно благодаря усиливающему эффекту композиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится к удешевлению цены конечного продукта, но при этом заметно снижаются механические свойства материала.

**Армированные (упрочненные) композиционные материалы**

Механические свойства композитов зависят от многих факторов. При этом следует отличать случаи производства композитов с использованием матрицы с преобладающими пластическими (высокоэластичными) или хрупкими деформациями.

Существующие композиционные материалы можно разделить на три основных класса, отличающиеся микроструктурой: дисперсно-упрочненные, упрочненные частицами и армированные волокнами. Все эти материалы представляют собой матрицу из какого-либо вещества или сплава, в которой распределена вторая фаза - обычно более жесткая, чем матрица, которая служит для улучшения того или иного свойства.

В основе разделения трех упомянутых классов композиционных материалов лежат особенности их структуры. Для дисперсно-упрочненных композиций характерной является микроструктура, когда в матрице равномерно распределены мельчайшие частицы размером от 0,01 до 0,1 мкм в количестве от 1 до 15 об.%. В композициях, упрочненных частицами, размер последних превышает 1 мкм, а содержание составляет 20-25 об.%. Для структуры композитов, армированных волокнами характерны значительная анизодиаметричность армирующих волокон - их диаметр колеблется от долей микрона до десятков микрон, а длина - от микрон до непрерывных волокон практически неограниченной длины при содержании от нескольких процентов до 70-80 об.%.

Использование методов компьютерного моделирования, а также ряд экспериментальных исследований показали, что строение и свойства, размер и форма частиц наполнителя, а также характер их взаимодействия с матрицей, являются факторами, определяющими эффект увеличения механической прочности и трещиностойкости синтезируемого композиционного материала [38-43].

В композиционных материалах с высокоэластитчной матрицей (полимер-матричные, металл-матричные композиты) механические свойства зависят от, прежде всего от прочности частиц наполнителя, а также структуры и свойств межфазной границы матрица-наполнитель. Так, сильное межфазное взаимодействие между матрицей и наполнителем обеспечивает высокую прочность материала к деформациям, а значительно более слабое — высокую ударную прочность. В обычных композиционных материалах фазы имеют микронные и субмикронные размеры. Наблюдаемая тенденция к улучшению свойств наполнителя (усиливающего элемента) при уменьшении его размеров объясняется снижением его макроскопической дефектности. Однако в целом физические свойства конечного композита не могут превосходить свойств чистых компонентов.

Природа упрочняющего эффекта в композиционных материалах связана с использованием двух материалов с различными прочностью и модулем упругости. Если говорить об упрочняющей роли компонентов, то в общем виде этот эффект следует связать с появлением в материале поверхности раздела фаз и пограничных слоев, примыкающих к ней. Именно более высокие характеристики материала пограничных слоев обеспечивают рост прочностных показателей материала, и именно по этой причине в дисперсно-упрочненных композитах стремятся к использованию тонкодисперсных жестких компонентов, распределенных в более пластичной матрице. В композициях, упрочненных частицами, их содержание достигает больших значений - 40-50% и более. В такой системе реализация наиболее высоких показателей достигается при условии хорошего контакта (смачивания) на поверхности раздела. Вместе с тем возможность химического взаимодействия на поверхности и в пограничном слое, особенно в условиях эксплуатации, нежелательна, так как это может привести к утрате упрочняющего эффекта.

Для достижения максимального упрочняющего эффекта более прочный компонент должен играть роль усиливающей, упрочняющей структуры. Для этого необходимо, чтобы упрочняющие элементы имели достаточную длину, в этом случае прочность сцепления с матрицей достаточно велика, чтобы они могли выполнить свою основную роль арматуры. Совершенно естественно, что в этом случае наиболее выгодной формой использования армирующей фазы является тонкое волокно: известно, что с уменьшением толщины волокон их прочность заметно возрастает.

В волокно-армированных композитах наиболее высокие прочностные характеристики реализуются при высоком содержании армирующих волокон - 65-70% и более. Теоретически на примере полимерных композиционных материалов было показано, что максимальное содержание армирующей фазы составляет около 88-90 об.%. Однако применение непрерывных волокон неограниченной длины далеко не всегда возможно с точки зрения технологической - слишком много ответственных изделий из-за особенностей геометрии не может быть изготовлено из непрерывных волокон, да и не из всех видов материалов удается изготовить непрерывные волокна достаточно большой длины. Было показано, что существует определенная критическая длина волокна, ниже которой упрочняющий эффект падает. Эта длина зависит от модулей и прочности матрицы и волокна, величины адгезии на поверхности и приблизительно в 20 раз больше диаметра волокна. Экспериментальная проверка расчетов осложнена невозможностью получения материала с одинаковой длиной волокон и их строгой ориентацией из-за разрушения волокон в процессе изготовления образцов.

В композитах, имеющих хрупкую по своей природе матрицу (стекломатричные и керамические композиты), в случае высокой энергии взаимодействия между матрицей и наполнителем, микротрещины, возникающие в матрице при деформации, распростряняются и через структуру наполнителя вызывая хрупкое разрушение композита. В то же время, при слабом взаимодействии между матрицей и наполнителем, особенно, если он представлен волокнами, при возникновении растягивающих напряжений микротрещина растет по межфазной границе матрица-наполнитель и при дальнейщем увеличении механических напряжений, в зависимости от значений коэффициента Пуассона для матрицы и наполнителя и коэффициента трения в системе наполнитель-матрица, происходит вытягивание волокна из матрицы, требующее значительных энергетичнских затрат. Данный механизм является основой упрочнения композиционных материалов волокнистыми наполнителями.

Максимальный эффект упрочнения композиционных материалов достигается при использовании высокопрочных волокнистых наполнителей с высокими значениями отношения длина/диаметр [44-46]. Кроме того, получаемые композиционные материалы имеют высокую стойкость к тепловому удару; существенно увеличивается их температуростойкость [31,47-50]. При выборе наполнителя композитов важным является также согласование коэффициента термического расширения стекла и наполнителя.

Наибольшее распространение, в качестве волокнистых наполнителей получили поликристаллические волокна на основе муллита и оксида циркония, а также ряд ультратонких волокнистых кристаллов (вискерсов). Одновременное использование нескольких видов наполнителей в композиционном материале позволяет получить определенные преимущества в упрочнении и получении армированных функциональных композитов.

Для достижения оптимального эффекта упрочнения и увеличения трещиностойкости композиционного материала, взаимодействие между матрицей и наполнителем должно быть достаточно сильным для формирования непрерывной структуры композита, но и достаточгно слабым для преимущественного роста микротрещин вдоль границы раздела фаз матрица-наполнитель и поддержания процесса вытягивания волокна из структуры матрицы при возникновении рястягивающих напряжений. Регулирование интенсивности взаимодействия между матрицей и наполнителем возможно за счет выбора температуры формования (термической обработки), выбора оптимального типа наполнителя или за счет нанесения каких-либо покрытий на его поверхность. В оксидных керамических и стеклокерамических композитах в качестве материала покрытий обычно используют SnO2, TiO2, ZrO2, HfO2 или вещества, имеющие структуру монасита, магнетоплюмбата или перовскита. Важным фактором, позволяющим увеличить эффект упрочнения волокнистыми наполнителями является также использование волокон, имеющих гладкую поверхностью и/или возможно более тонкий слой модифицирующего покрытия.

Однако, следует отметить, что при использовании, в качестве наполнителя, частиц имеющих волокнистую структуру возникают дополнительные проблемы, связанные с тем, что формование композита за счет использования механических воздействий на систему (экструзия, прессование) в этом случае приводит к ориентации частиц наполнителя и анизотропии структуры и свойств конечного продукта [55-57].

В последнее время появилось много исследований, связанных с использованием, в качестве волокнистых армирующих наполнителей, карбидов нитридов, боридов, силицидов различных металлов, а также углеродных волокон или их сочетаний [55-60]. Однако, эксплуатация стекломатричных композитов, полученных с использованием перечисленных видов наполнителей, при высоких температурах приводит к быстрой потере прочности. В частности, в случае крабида кремния, дефектность волокон часто возникает в ходе производства (обжига) композита и/или его эксплуатации при повышенных температурах, причиной этого является окисление SiC [43, 46], а также формирование тонкого углеродного слоя на поверхности его волокон. Некоторое снижение роли данного отрицательного эффекта (увеличение прочности на изгиб на 13-18%) может быть достигнуто за счет предварительного травления волокон карбида кремния в водных растворах плавиковой кислоты и обжига в инертной атмосфере или при нанесении на поверхность волокон защитных покрытий, чаще всего – на основе нитрида бора. Однако, и в этом случае, эксплуатация композита при высоких температурах приводит к потере прочности за счет окисления поверхностного слоя волокон (покрытия) [61,62]. Нитриды металлов, в частности, полученные с использованием AlN, также используются в качестве армирующих наполнителей композитов (содержание до 50%, оптимально -20%). Введение в состав связующего (матрицы) нитрида кремния позводяет получить композиционный материал с достаточно высокой механической прочностью, которая не снижается при эксплуатации при высоких температкрах, однако стоимость подобных материалов - высока.

Другое важнейшее направление практического использования полимер- и металл-матричных композиционных материалов - повышение жаропрочности, то есть способности сохранять высокий уровень механических характеристик при повышенных температурах. В этом случае основная опасность, определяющая возможность применения монолитных материалов, - разупрочнение при температурах, значительно уступающих абсолютным температурам плавления (для металлов), или размягчение при температурах, также существенно меньших температуры плавления. Все материалы такого рода могут быть упрочнены волокнами, однако для этого пригодны лишь такие виды волокон, температура плавления которых значительно выше температуры плавления матрицы. Однако и в этом случае далеко не всегда можно использовать комбинацию волокно-матрица. Для всех такого рода материалов необходимо учитывать способность к химическому взаимодействию при высоких температурах, величину деформации при разрушении каждого из компонентов, а также величину времени до разрушения или величину относительного удлинения при разрушении каждого из компонентов в процессе жаропрочных испытаний под нагрузкой.

Следует подчеркнуть, что для жаропрочных материалов в качестве волокон наибольший интерес представляют собой нитевидные кристаллы различного состава и поликристаллические керамические волокна. Наряду с ними широкое применение находят также металлические волокна (проволоки) из сплавов и благородных металлов.

Традиционные интерес к получению композиционных материалов с повышенной мехзанической прочностью и жаростойокстью распространился и на композитные полимер-матричные и металл-матричные наноматериалы. При этом особое значение придается возможности получитиь примерно тот же ээфект при введении в состав материала матрицы значительно меньшего количества упрочняющего наполнителя.

**Общие закономерности строения композитных наноматериалов**

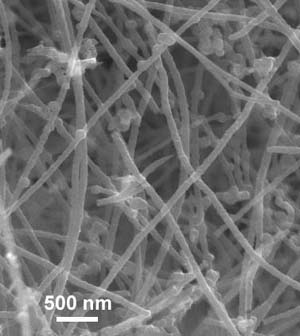
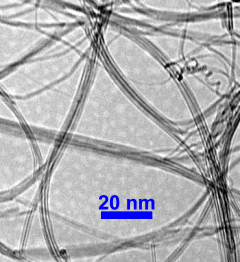
Новый класс композиционных материалов, так называемые нанокомпозиты, появился относительно недавно. Структура композитных наноматериалов характеризуется наличием второй фазы, размеры частиц которой составляют несколько (1-100) нанометров.

Основные структурные параметры наночастиц — их форма и размер. Физические, электронные и фотофизические свойства наночастиц и кластеров, определяемые их чрезвычайно высокой удельной поверхностью (отношением поверхности к объему), значительно отличаются от свойств как блочного материала, так и индивидуальных атомов. Например, если размер кристалла золота уменьшается до 5 нм, температура плавления снижается на несколько сотен градусов. Свойства конечного нанокомпозиционного материала зависят от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объемная доля которых чрезвычайно велика.

В навстоящее время наиболее широко используются следующие виды наноразмерных наполнителей композитных наноматериалов (<http://www.nanoamor.com/nanopowders_>):

* Углеродные нанотрубки и нановолокна, включая простые, двойные и многостеночные нанотрубки; простые и графитизированные нановолокна и вискерсы, а также нанотрубки с привитыми слоями и функциональными группами.

На рынке представлены различные виды относительно длинных (5-30 мкм), обычно – взаимопереплетенных, нанотрубок и нановолокон (диаметром 1-20 нм), а также короткие легко диспергируемые в различных средах нанотрубки и нановолокна длиной 0,5-2 мкм и диаметром 20-50 нм.



* Металлические, оксидные и гидроксидные нанотрубки.

Наиболее распространенными видами подобных нанонаполнителецй являются следующие: B4C, BN, LaF3, SiC, TiS2, MoS2, ZrS2. Длина нангтрубок этого типа составляет от 3 до 30 мкм, внешний диаметр 25-100 нм, внутренний диаметр 10-80 нм.

Кроме того, на рынке представлены нанотрубкиследующих оксидов и гидроксидов металлов: **Y2O3, MgO, TiO2, Al2O3, SiO2,BaTiO3, SrTiO3,** K2Ti6O13, **CaSnO3, BaSnO3,CuO, La2O3 , Ni(OH)2 и др, имеющие длину 0,2 -20 мкм, внешний диаметр 40-200 нм, внутренний диаметр 15-150 нм.**

* Короткие нановолокна и наностержни

В том числе металлические (Ag, Bi, In, Si), полупроводниковые (GaP, InP), нитридные (Si3N4) и оксидные (TiO2).

* Наночастицы сферической или нерегулярной формы

Включая частицы металлов и сплавов (Ag, Au, Pt, Pd, Al, Cr, Cu, W, Mo, Ni, Fe, Cu-Zn, Fe-Ni, W-Cu, W-Mn-Al,W-Ni-Cu, W-Ni-Fe), неметаллов (B, Si), частицы наноалмаза и нанографита (С), нитридов (AlN, BN, CrN, Si3N4, TiN, ZrN), карбидов (B4C, Mo2C, SiC, TiC), боридов (TiB2, NbB2), различных простых и сложных оксидов, а также сложных компаундов типа Si3(C0.5N0.5)4, TiC1-xNx. Размер частиц варьируется в пределах от 15-30 до 400-600 нм.

Геометрическая форма наноразмерных частиц наполнителя моржет быть самой разнообразной. Термины, описывающие эту форму появляются в литературе спонтанно и, в настоящий момент, общепринятыми можно считать только термины «протяженные» и «короткие» нановолокна и нанотрубки и «наносферы». Другие определения формы, такие как «нанозвездочки», «нанорифы», «наноящики» и.т.д. – носят субъективный описательный характер.

Большинство наноразмерных наполнителей — состоят из неорганических наночастиц (оксидов, нитридов, карбидов, силикатов и т.д.). Они входят в состав различных нанокомпозитов независимо от природы материала матрицы. Несовместимость компонентов композита представляет собой основную проблему, которую приходится преодолевать при создании композитных материалов, однако в случае нанокомпозитов эта проблема стоит не так остро, в силу особых свойств поверхности наноразмерных частиц наполнителя и высокой поверхностной энегрии нанонаполненных композиционных систем, что приводит к значительно более интенсивному взаимодействию компонентов при формировании структуры композита. Тем не менее, при получении композитных наноматериалов - чрезвычайно важно контролировать в них степень диспрегирования частиц наполнителя.

В зависимости от содержания наноразмерных частиц наполнителя, можно рассмотреть три группы нанокомпозитов. К первой – относятся композиционные материалы, армированные за счет введения в их состав нановолокон (вискерсов); содержание наполнителя в таких материалах составляет 10-40 масс.% и они, по содержанию наполнителя, аналогичны традиционным композитам армированным волокнами. Впрочем, эффект цпрочнения в них достигается гне только за счет армирования волокнами, но и блоагодаря влиянию наноразмерных частиц наполнителя на структуру и свойства материала матрицы. Подобные материалы относятся к воторой группе нанокомпозитов, которые называют дисперсно-упрочненными или наноструктурированными. При этом эффект упрочнения достигается даже при очень низких содержаниях наночастиц наполнителя (1-5 масс.%), более того, композит приобретает совершенно новые функциональные свойства. Введение таких количеств наноразмерного наполнителя оказывается достаточным, чтобы существенно изменить такие важные физические свойства, как каталитическая активность в химических реакциях, магнитные и электромагнитные свойства. Ограниченный круг материалов, разработка которых пока еще не вышла за лабораторные рамки, не позволяет привести сведения о практических путях их получения.

В группу дисперсно-упрочненных композизитов входят, главным образом, материалы на основе металлических матриц (алюминий и его сплавы, медь и ее сплавы), где в качестве дисперсных частиц выступают окислы. В случае использования нанодисперсных частиц сферической формы, анизотропии свойств в получаемых материалах практически не возникает. Однако, в материалах, структурированных за счет введения чешуйчатых или волокнистых нанокристаллов, анизотропия свойства является неотъемлимой характеристикой, поскольку традиционные технологические приемы формования композициолнных изделий (горячее прессование, экструзия, шликерное литье под давлением)неизбежно приводят к ориентации частиц наполнителя, имеющих вытянутую форму.

Увеличение механических свойств в дисперсно-упрочненных материалах может быть связано с двумя эффектами. Во-первых, интенсивное взаимодействие частиц наноразмерного наполнителя с материалом матрицы стимулирует в расплаве возникновение значительно большего числа центров кристаллизации (зародышей кристаллизации), что, в конечном итоге, приводит к формированию материала со значительно более высокой степенью кристалличности (в случае полимеров) или же к образованию металла, имеющего значительно более мелкокристаллическую структуру. Последнее, как известно, способствует более высокой механиченской прочности материала. Во вторых, вытянутый характер наночастиц, имеющих чешуйчатую и волокнистую форму, приводит к возникновению в материале, твердеющем при охлаждении, ассиметричных полей напряжений (см. Рис.),

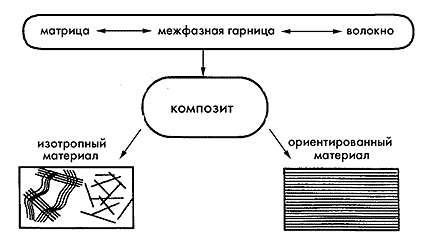


*Распределение механических напряжений в пространстве вокруг тактоида*

присутствие которых приводит к образованию в структуре матрицы ориентированных кластеров, сиботаксических групп и, в случае полимерматричныхз нанокомпозитов – ориентированных кристаллических группировок макромолекул.

Основной механизм упрочняющего действия в таких композиционных материалах связан с повышением сопротивляемости матрицы деформациям под действием нагрузок. Величина возрастания прочностных характеристик относительно невелика. Однако большую ценность этим материалам придает их способность работать при повышенных (по сравнению с чистыми металлами и полимерами) рабочих температурах, превышающих половину абсолютной температуры плавления или фазового превращения.

Некоторые из таких композиционных материалов обладают интересными свойствами. Так, композиционный материал на основе меди и окиси бериллия сохраняет более 80% электрической проводимости при комнатной температуре даже после 2000 ч выдержки при 850оС, будучи при этом более прочным, чем медь и ряд ее сплавов. При восстановлении окиси никеля, содержащего дисперсную двуокись тория (3%), получается материал, известный под названием TD-никель, который обладает значительно более высокой длительной прочностью при температуре 1090оС по сравнению со сверхпрочными сплавами никеля (инконель и хастеллой).



*Композиционные материалы — изотропный и ориентированный*

Заметим, в 80-х годах начали получать и молекулярные композиты, в которых сегменты из жестких цепей в принципе не могут образовать отдельную фазу. О нано- и молекулярных композитах и пойдет речь.