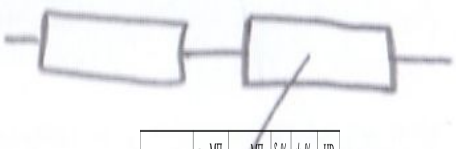
§ 3. Пластмассы

– это материалы на основе полимеров.

Полимеры – вещества, состоящие из макромолекул.

Макромолекула – длинная цепочка из одинаковых звеньев.

макромолекула

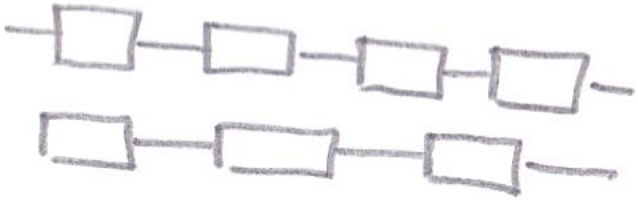


состояние	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %	HB
отжиг	220	75	30	75	55
ПД, ε=80 %	450		3		125

Полимеры бывают двух типов:

- полимеры с линейными гибкими макромолекулами

- между звеньями связи сильные, а связи между молекулами слабые (или их отсутствуют);



- такие полимеры размягчаются при нагреве, затвердевают при охлаждении; процесс обратим многократно;

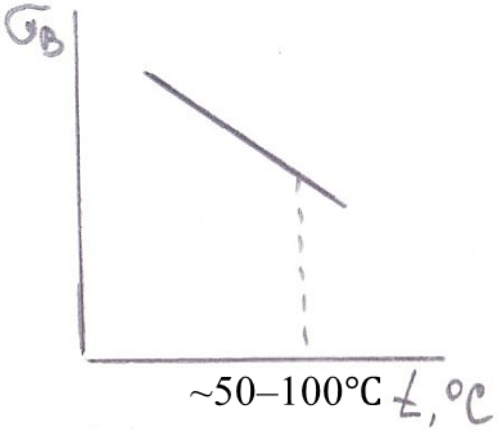
На базе таких полимеров созданы <u>*термопластичные пластмассы*</u> (полиамид, полистирол, ПВХ, ...) ~ 80 % от всех пластмасс

<u>достоинства</u>: - очень удобная технология получения изделий (нагреть размягчить приложить давление получить готовую деталь)

- усадка min (1-3 %);
- нет явной хрупкости.

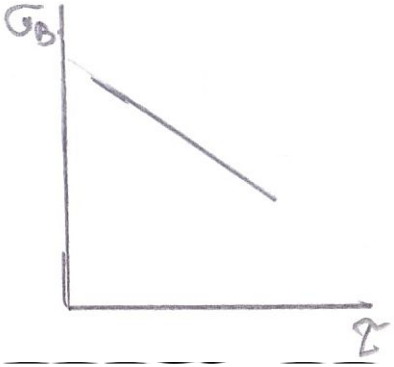
недостатки:

- прочность при нагреве не держится;



- деградация свойств во времени (!)

на бронежилете из кевлара стоит срок годности!

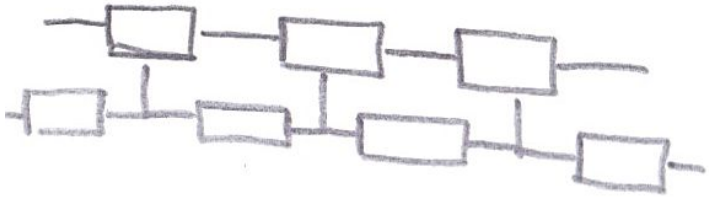


Cu менее прочна, но более пластична, чем Fe (σ_B = 250 МПа, δ = 40 %, отжиг)

однофазные (α)
≤ 32 % Zn
Л96, Л90 (близкий к золоту цвет, чеканка)
Л68 (!) $\delta \approx 60$ %
(очень высокая пластичность, для холодной обработки давлением, пластин дорогих радиаторов)

 полимеры с сетчатым строением

- в результате <u>химической реакции</u> устанавливаются сильные связи между молекулами, полимер затвердевает (сильная твёрдость) и больше не может размягчиться при нагреве;



На базе таких полимеров созданы <u>*термореактивные пластмассы*</u>

Примеры: смолы полиэфирные, полиуретановые, эпоксидные, ...

достоинства: - не нужно давление;

- свойства малочувствительны к температуре и ко времени (!).

недостатки: - сильная усадка 10-15 %;

- очень хрупкие.

} устраняются с помощью наполнителей

- сыпучие: песок, тальк, древесная мука или стружка;
- волокно: асбест, углерод, бор, ...
- слои: ткань, бумага

Пример:

	+ волокна			У.П., км	удельная жёсткость, км
	бор	~1000	2,0	50	13000
	углерод	~1000	1,5	65	11500
	стекло (~80%)	~2100 (!)	2,2 (!)	96 (!)	3200

(!) для батискафа на дно океана

Выбор А.Ф.М.: по $f_{тр}$ и $P \cdot V$ – удельная мощность трения (P – давление на опору, Па; V – скорость вращения, м/сек)

VI глава «Материалы, устойчивые к воздействию повышенной температуры и рабочей среды

§ 1. Материалы, устойчивые против агрессивной среды

Коррозия – процесс постепенного повреждения металла, в результате электрохимического взаимодействия со средой.

Материалы, устойчивые к коррозии разделяются по скорости коррозии (мм/год или г/м^3 · час) на 10 баллов:

- совершенно стойкие – 1 балл ($\upsilon_{кор} < 0{,}001$ мм/год; у Ti – 1 мкм/год);
- .....;
- нестойкие ($\upsilon_{кор} > 10$ мм/год; стальная свая в зоне прибоя)

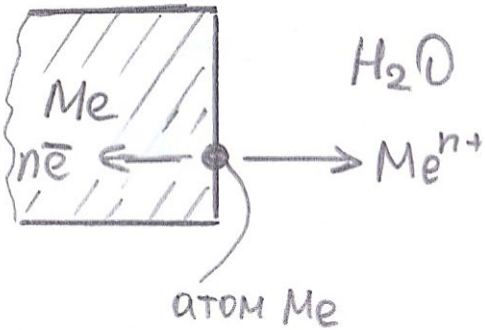
коррозия

А. электрохимическая
в средах, содержащих влагу (атмосфера, морская вода, почва и др.)

Б. химическая
в средах, не содержащих влагу, т.е. в газах, O_2

А. Электро-химическая коррозия

 Особенности взаимодействия металла с электролитом



сначала: $Me \rightarrow Me^{n+} + n \cdot \bar{e}$

в раствор остаются на Me

затем:

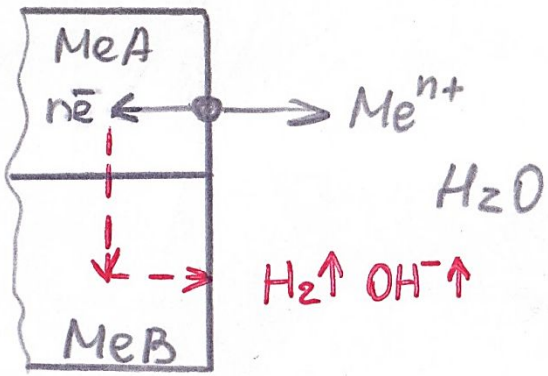
на металле происходит постепенное накапливание избыточных электронов, в результате процесс переходит в равновесную стадию

$Me \leftrightarrow Me^{n+} + n \cdot \bar{e}$ (коррозии как бы нет)

Потенциал, накопленный металлом к концу равновесия называется обратимым равновесным электродным потенциалом:

Me	Mg	Al	Ti	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	H	Cu	Ag	Pt	Au
	-2,37	-1,63	-1,63	-0,76	-0,74	-0,44	-0,25	-0,14	0	+0,52	+0,8	+1,19	+1,68

- чем отрицательнее обратимый равновесный электродный потенциал, тем легче металл переходит в раствор;
- «+» означает, что атомы таких металлов (благородные) «добровольно» в раствор не переходят;
- процесс коррозии может продолжиться, только если избыточные электроны с металла снимать.



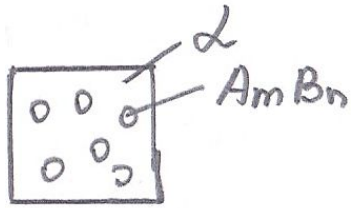
- Me A (более электроотрицательный)
источник электронов
$Me \rightarrow Me^{n+} + n \cdot \bar{e}$
анод «-»
повреждается

Me B (более электроположительный)
приёмник электронов
$2 \cdot \bar{e} + 2 \cdot H^{+} \rightarrow H_2 \uparrow$
$4 \cdot \bar{e} + O_2 + 2 \cdot H_2O \rightarrow 4 \cdot OH^{-}$
катод «+»
не повреждается

Итоги:
- при контакте двух металлов противоположно заряженные частицы начинают перемещаться по замкнутому контуру, т.е. идёт ток;
- наличие тока есть признак электро-химической коррозии (!);
- при таком контакте повреждается только металл анод (!!!)

 Разновидности электро-химической коррозии:
а) контакт двух металлов (повреждается анод)
при наличии влаги бронза+сталь использовать нельзя;

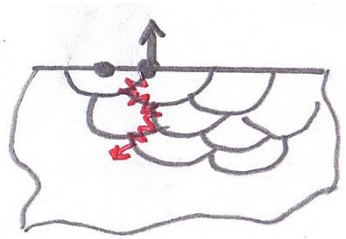
б) контакт двух фаз



матрица – А
частица – К
большая скорость коррозии
(дюралюмины Al + $CuAl_2$)

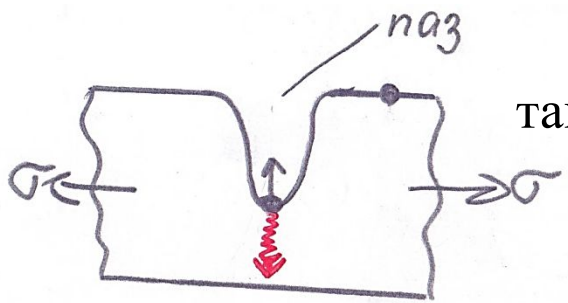
матрица – К
частица – А
небольшая скорость коррозии

в) металл+вода



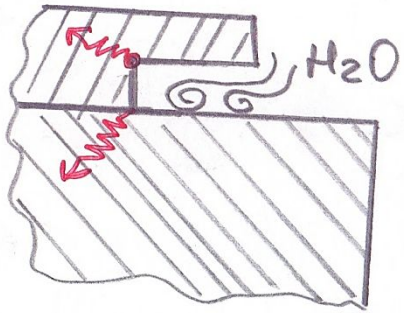
границы зёрен любого металла – анод
такая коррозия называется межкристаллитной (МКК)

г) деталь+вода



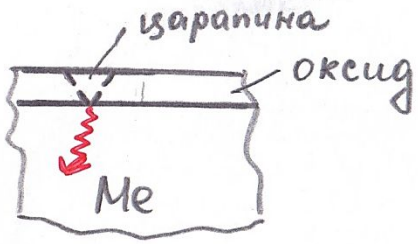
зона концентрации напряжений всегда анодная
такая коррозия называется коррозионным растрескиванием (КР)

д) место застоя+электролит



зона застоя электролита всегда анодная
такая коррозия называется щелевой коррозией

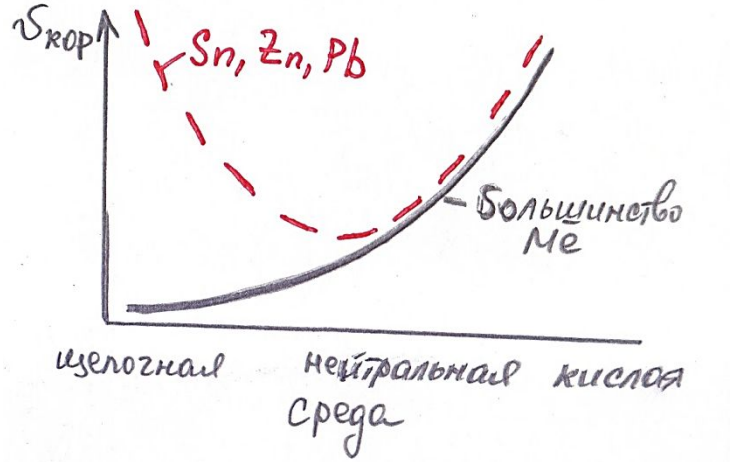
е) царапина (повреждение) оксидной плёнки+электролит



повреждение оксидной плёнки всегда анодное
такая коррозия называется точечной (или питтинговой)

→ Скорость электро-химической коррозии зависит от:

- разницы $V_{обр}$ катода и анода (чем больше эта разница, тем хуже);
- состава среды



- наличием или отсутствием стойкой плотно прилегающей оксидной плёнки: если такая плёнка образуется, то наступает <u>явление пассивации</u> (коррозия замедляется или полностью замедляется)

Ti Al Cr Ni Mo W

→ Материалы, устойчивые против электро-химической коррозии (коррозионно-стойкие):

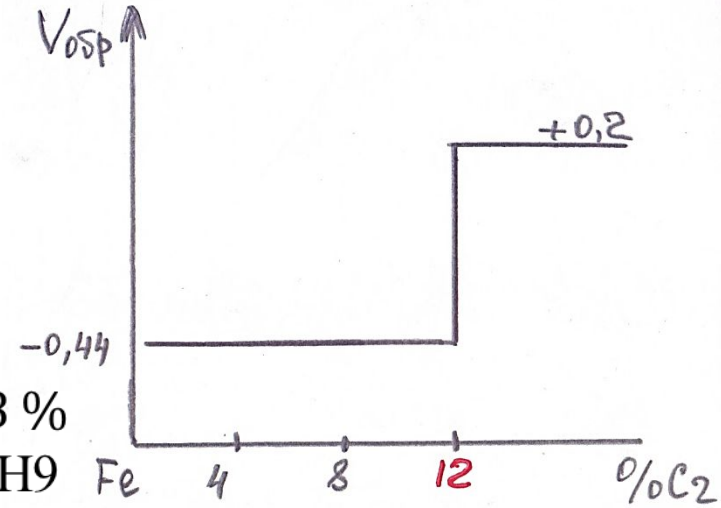
а) - Cu, Ag, Pt, Au (благородные $V_{обр} > 0$; сами стойкие и в паре не повреждаются);

- Ti, Al, Cr, Ni, Mo, W (пассивирующиеся; всё зависит от стойкости окисла, например, TiO_2 - отличный, а Al_2O_3 - не стоит в морской воде);

б) при содержании Cr > 12 % сталь приобретает способность к пассивации и становится нержавеющей;

групп таких сталей всего две

% Cr



≈ 13 %

12Х13 – свариваемые, вытяжка;
20Х13, 30Х13 – конструкционные материалы;
40Х13 – медицинский инструмент (хороший нож);
65Х13 – лезвия

Т.О.: закалка (1050 °С, воздух) + низкий отпуск

$\sigma_B \sim 1500 \div 1700$ МПа

ограниченная коррозионная стойкость ($C + Cr \rightarrow Cr_{23}C_6$; хром уходит от границ → МКК)

<u>магнитны</u>

≈ 18 %

Х18Н9

03
08 +
12

Х18Н10
Х18Н10Т

очень мало углерода;

А класса

стоят в морской воде;

$\sigma_B \sim 600$ МПа, $\delta \sim 50$ %

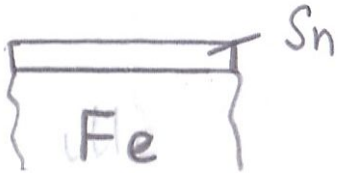
18/10 – маркировка

<u>немагнитны</u>

в) защитные покрытия и устройства:

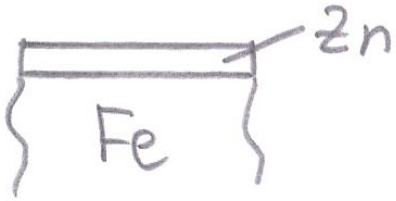
- благородные металлы (покрытие электрических контактов Ag и Au);
- покрытие более благородным металлом

консервные банки
пока покрытие целое



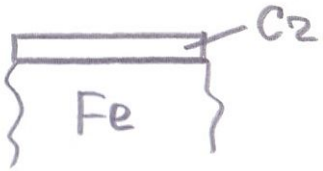
- более электроотрицательным металлом

автомобильный лист
Zn защищает будучи повреждённым



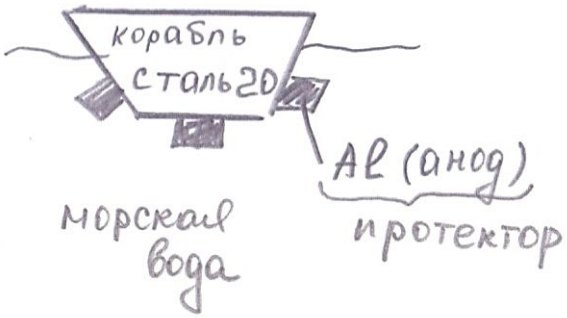
- пассивирующимися металлами

хромированные детали
пока покрытие целое



- протекторная защита

защищает протектор - алюминий

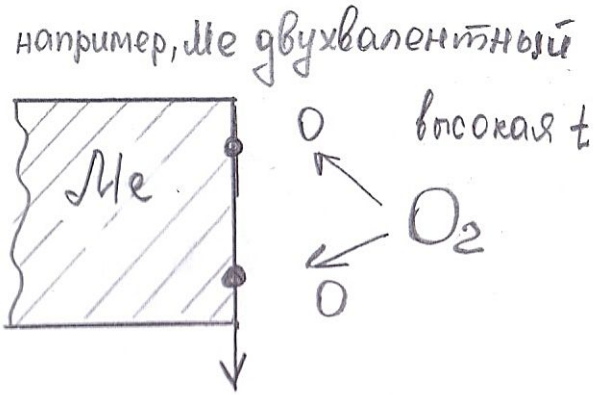


Б. Химическая коррозия

(газовая коррозия без влаги влаги нет при высоких температурах)

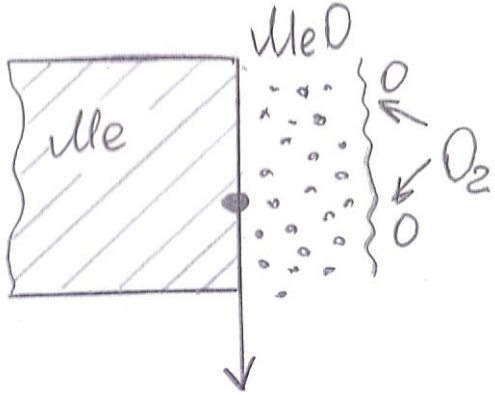
 Особенности взаимодействия металла с кислородом при повышенной температуре

сначала:



$$\left.\begin{array}{l} Me - 2\cdot\bar{e} \rightarrow Me^{2+} \\ O + 2\cdot\bar{e} \rightarrow O^{2-} \end{array}\right\} \text{MeO}$$

затем:



$$Me - 2\cdot\bar{e} \rightarrow Me^{2+} \qquad O + 2\cdot\bar{e} \rightarrow O^{2-}$$

между металлом и O_2 находится слой окисла; процесс окисления может продолжаться только, если окисел проницаем для электронов и ионов (как правило, ионов металла)

➔ Скорость окисления при химической коррозии зависит от:

- проницаемости окисла

малопроницаемы $Cr_2O_3, SiO_2, \ldots$

наименее проницаемы окислы типа шпинели Me_3O_4 (Fe_3O_4)

самые непроницаемые сложные окислы двух металлов $(Fe, Cr_2)O_4, (Fe, Al_2)O_4$

- от плотности прилегания окисла к металлу:

Окисел прилегает плотно, если:

а) удельные объёмы окисла и Ме близкие:

$$1 < \frac{V_{\text{окисла}}}{V_{\text{металла}}} < 2{,}5 \quad (Cr_2O_3 \sim 2, NiO \sim 1{,}5)$$

$\frac{V_{MgO}}{V_{Mg}} = 0{,}79 < 1$ – окисел очень рыхлый (пропускает весь кислород);

$\frac{V_{WO_3[MoO_3]}}{V_{W[Mo]}} \sim 3{,}5 > 2{,}5$ – окисел легко отслаивается

б) близкие коэффициенты линейного расширения;

в) шероховатость минимальна (плотнее прилегают друг к другу);

г) нет внешнего нагружения.

Выбор А.Ф.М.: по $J_{тр}$ и $P \cdot V$ – удельная мощность трения (P – давление на опору, Па; V – скорость вращения, м/сек)

Ф класс

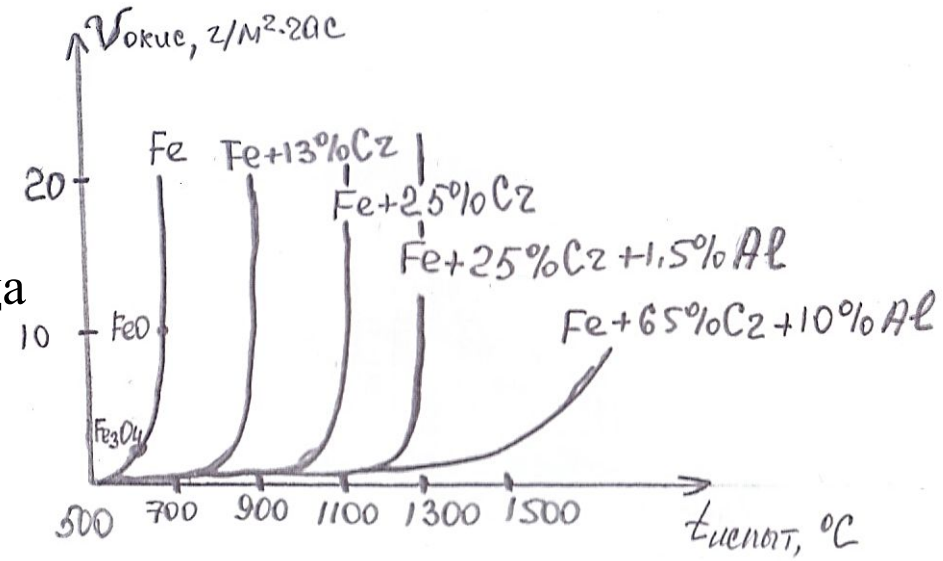
при $t_{комн}$ $\sigma_B \sim 400 \div 600$ МПа

$t_{раб} = 1100$ °C $\sigma_B \sim 40 \div 60$ МПа

15Х25Т (до 1150 °C) мало углерода

05Х27Ю5Т (до 1300 °C) много хрома

для различных нагревателей (в печах, утюгах, чайниках и т.д.)



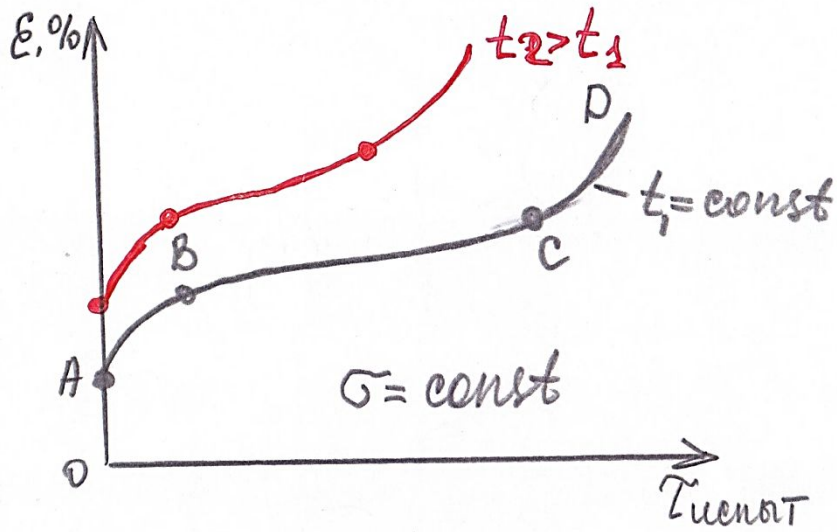
§ 2. Материалы, способные сохранять прочность при нагреве

- Особенности поведения нагретого металла при нагружении

при нагреве + нагрузке:

- колебания атомов увеличиваются;
- количество вакансий увеличивается;
- диффузия атомов ускоряется;
- перемещение дислокаций облегчается.

При нагружении нагретого металла дислокации не могут удержаться на своих местах и будут постепенно перемещаться, такое явление называется ползучестью



OA – участок прикладывания нагрузки;
AB – неустановившаяся ползучесть;
BC – установившаяся ползучесть;
CD – быстрое разрушение металла.

Ползучесть – это постепенное накопление деформации при длительном прикладывании постоянной нагрузки при определённой температуре.

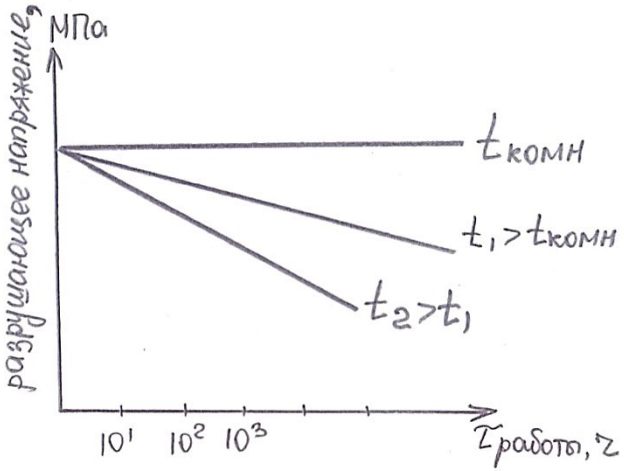
критерии выбора материала при ползучести:

- предел длительной прочности $\sigma_{\tau}{}^{t}$

($\sigma_{1000}{}^{800} = 300$ МПа – материал выдержит нагрузку 300 МПа при 800 °С и 1000 часах без разрушения);

- предел ползучести $\sigma_{\varepsilon/\tau}{}^{t}$

($\sigma_{5/1000}{}^{800} = 200$ МПа – при прикладывании нагрузки 200 МПа при 800 °С деформация составит 5 % за 1000 часов)



Менее подвержены ползучести:

- материалы с высокой $t_{\text{плавл}}$ (медленнее диффузия; атомы медленнее раскачиваются) и высоким E (труднее двигаться дислокациям)

	W	Re	Ta	Mo
	3400	3200	3000	2600
E, МПа	420000	460000	186000	300000
	(!)	самый дорогой		

- материалы, упрочняемые дисперсными частицами, которые устойчивы при нагреве (оксиды, карбиды, нитриды);
- материалы с крупным зерном (идеал – монокристалл)

→ Материалы, способные сохранять прочность при нагреве ($\sigma_{\text{раб}} = 100 - 200$ МПа):

- теплостойкие ($t_{\text{раб}} < 750$ °C)

котельные стали (контакт с нагретым паром; трубопроводы) $t_{\text{раб}} = 600 \div 650$ °C до 100000 часов (до 10 лет)

25Х2МФ (П класс), 15Х11МФ (М класс): Т.О. – закалка+высокий отпуск (650-750 °C)

- жаропрочные ($t_{раб} \geq 750$):

а) с $t_{раб} = 750 \div 1050$ °C (1100 °C) до сотни – 1000 часов авиация, камеры сгорания; до 6000 часов – лопатки ГТД

– никелевые сплавы с переменной растворимостью

Ni + (10-20%) Cr + (до 14 компонентов: Ti, Al, Nb, Hf, W, Mo и др); например, ХН77ТЮР; Т.О.: закалка 1100 °C +старение 850 °C ;

– дисперсно-упрочняемые композиционные материалы Ni + оксиды ~2% (ThO_2, HfO_2 и др);

б) с $t_{раб} \geq 1100$ °C до нескольких часов и минут, $\sigma_{раб} = 100 \div 200$ МПа ; для ракетостроения

W+27% Re: $t_{раб}$ до 1600 °C до 100 часов (защита от окисления окисел WRe)

VII глава «Материалы с высокой удельной прочностью
§ 1. Титан и его сплавы

- Титан по распространённости 4-ый в земной коре (после Al, Fe и Mg).

<u>А. Физико-химические свойства титана</u>

- $d \sim 4{,}6\ г/см^3$ $t_{плавл} \sim 1670$ °C

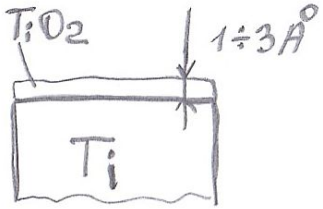
две решётки: ГПУ (до 882 °C) решётка Ti-α (c/a = 1,587 [1,639]) → «приплюснутая КР» и 12 систем скольжения) и ОЦК (свыше 882 °C) решётка Ti-β

E ~ 112000 МПа

- немагнитен

- электропроводность ($\sigma_{Ti} \sim 0{,}04 \cdot \sigma_{Cu}$) и теплопроводность ($\lambda_{Ti} \sim 0{,}05 \cdot \lambda_{Cu}$) плохие

- высочайшая коррозионная стойкость в атмосфере, в морской воде, в концентрированных кислотах, в контакте с биологическими тканями



- схватывается

- очень склонен к газопоглощению (≥ 50°C с H_2, ≥ 400°C с O_2, ≥ 500°C со всеми газами → требуются защиты)

- TiO_2 - эталон сильнейшей химической связи

Получение титана:

«руда» TiO_2 + сложнейшая технология (Cl, J, Mg, …) → титановая губка (полуфабрикат с заменёнными связями) → либо многократный переплав, либо размол+прессование+спекание.

итог – высокая цена (!!!) +большое количество примесей

Ti чистый (иодидный) – $\sum$ примеси $= 0{,}1 \div 0{,}2$ %

Ti технический – ВТ1-00 $\sum$ примеси $= 0{,}4 \div 0{,}5$ %

ВТ1-0 $\sum$ примеси $= 0{,}5 \div 0{,}7$%

<u>Б. Механические свойства титана</u>

состояние				HB
Ti иодидный	220-260	2,5	~50	110
ВТ1-00	300-450	1,2-2,0	~40	110-140
ВТ1-0			~30	130-160

Титан вдвое прочнее железа; свойства титана очень сильно зависят от примесей; у титана нет хладноломкости

В. Технологические свойства титана

→ технологическая пластичность – хорошая (трубки, листы, проволока);

→ обрабатываемость резанием – наитяжелейшая (большая твёрдость, сливная стружка + схатываемость, крайне низкая теплопроводность);

инструмент необходимо менять раз в полчаса (победит) → цена !

→ свариваемость – хорошая (с защитой от газа);

→ литейные свойства – удовлетворительные (с защитой от газа)

Применение алюминия: - титановая губка как газопоглотитель (геттер);
- сосуды для сжиженных газов;
- химическая промышленность (трубы);
- протезы;
- художественные цели.

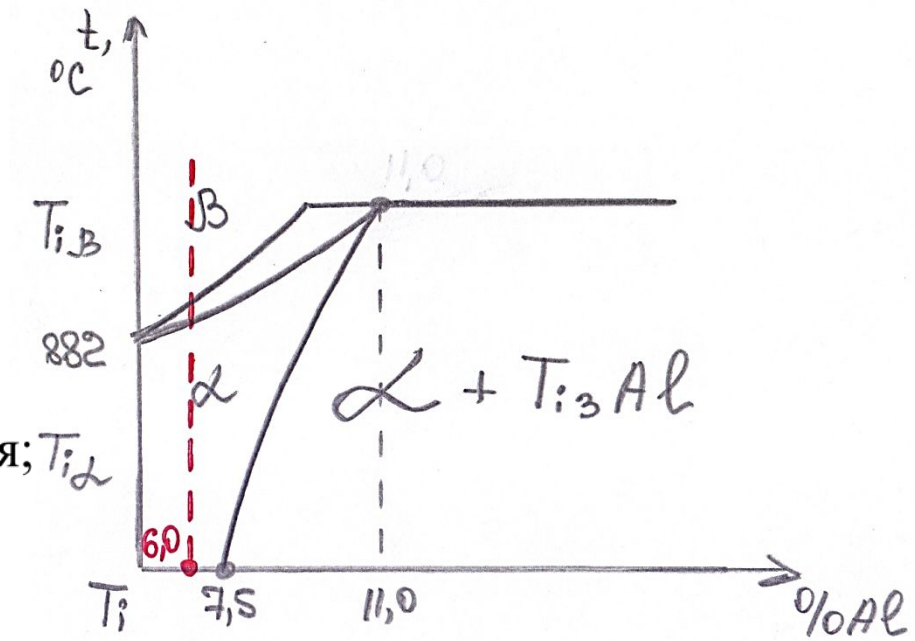
Г. Сплавы титана

→ легирование элементами α-стабилизаторами

элемент один - алюминий

упрочняющая Т.О. таких сплавов неприменима, т.к.:

- при введении Al температура превращения $Ti_\beta \leftrightarrow Ti_\alpha$ <u>повышается</u>, поэтому при любой скорости охлаждения превращение протекает диффузионно → неравновесной структуры получить нельзя;
- линию переменной растворимости использовать нельзя, т.к. фаза Ti_3Al очень хрупкая.



но Ti+Al
- легче, чем Ti
- прочнее, чем Ti
- дешевле, чем Ti
- чуть менее чувствительны к H_2

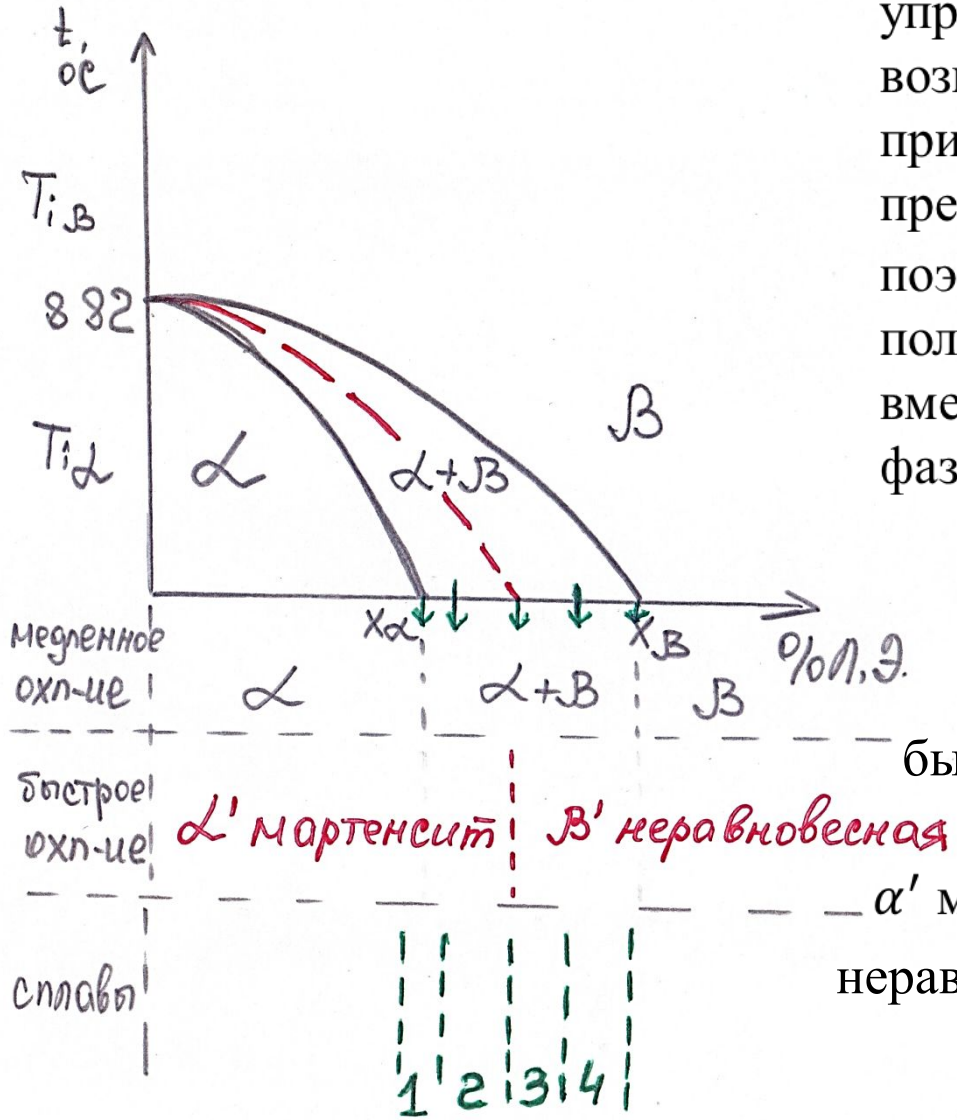
Ti + Al ($\leq$ 6%) - α сплавы титана (α фаза, ГПУ)

ВТ5 [«5» – номер в ГОСТе]

Ti+5%Al $\sigma_B = 750 \div 950$ МПа, $\delta = 10 \div 14$ %

<u>Заключение</u>: такие сплавы хорошо деформируются, лучше всего свариваются, самые хладостойкие, но всё-таки они чувствительны к H_2

➔ легирование элементами β-стабилизаторами (Cr, Fe, Mn, V, Mo, Nb, Ta)



упрочняющая Т.О. для таких сплавов возможна, т.к.:

при введении таких элементов температура превращения $Ti_\beta \leftrightarrow Ti_\alpha$ <u>понижается</u>, поэтому при быстром охлаждении можно получить неравновесные структуры – вместо двух фаз $\alpha + \beta$ получить либо одну фазу α' мартенсит, либо β' неравновесную

$\alpha + \beta$

↓ нагрев

β

быстрое охлаждение (всегда закалка в воде)

α' мартенсит | β' неравновесная

неравновесные твёрдые растворы замещения (твёрдость небольшая)

↓ старение ↓

$\alpha + \beta$ упрочняющая | $\beta + \alpha$ упрочняющая

- Ti + β-упрочнители + Al – $(\alpha + \beta)$ сплавы титана

название	
2 группа мартенситный класс	
3 группа переходный класс	

Чем больше β-стабилизаторов, тем выше эффект от упрочнения

Заключение: $(\alpha + \beta)$ сплавы титана: лучше деформируются (т.к. решётка ОЦК), меньше чувствительны к водороду (т.к. H_2 идёт только в α), но хуже свариваются (т.к. две фазы) и менее хладостойки (т.к. α – самая хладостойкая), а также имеют высокую цену.

Итоги по всем Ti-сплавам: высокая У.П., а также коррозионная стойкость и немагнитность позволили использовать Ti сплавы для:

- авиации;
- ракетостроении;
- подводных лодках;
- химическом машиностроении (баки для опреснения: из нержавейки стоят полгода, из Ti сплавов – 10 лет);
- инвалидные коляски;
- спортивный инвентарь.

Но есть ограничения в применении:

- зона трения;
- повышенные температуры (газопоглощение);
- низкая теплопроводность (закалять можно только в небольших сечениях);
- низкий E (длинные детали делать нельзя из-за больших деформаций $\sigma = E \cdot \varepsilon$)

§ 2. Бериллий и его сплавы

А. Физико-химические свойства бериллия

- $d \sim 1{,}85$ г/см^3 $t_{плавл} \sim 1284$ °С E ~ 310000 МПа

одна решётка ГПУ (с/а = 1,6 [1,639]) → 3 системы скольжения)

- удельная жёсткость У.Ж. $= \frac{E}{\gamma} = \frac{E}{d*g}$, [км] – это длина «одной атомной цепочки», которая порвётся под собственным весом.

У.Ж. бериллия ≈ 16000 км (у Fe ~ 2600 км, у Ti ~ 2400 км)

для гироскопических приборов

- теплопроводность ($\lambda_{Be} \sim 0{,}5 \cdot \lambda_{Cu}$) - хорошая и теплоёмкость Ср ~ 20 Дж/моль – очень хорошая

для тепловой защиты (тепловые обтекатели, закрылки, спусковые аппараты (на заре космонавтики)

- скорость звука 12600 м/сек (на воздухе 300 м/сек, в Ме – 1000 м/сек)

для акустических систем и музыкальных инструментов

- высочайшая радиационная стойкость (не взаимодействует с нейтронами)

как реакторный материал

Б. Механические свойства бериллия

губка → многократный переплав → размол → спекание → горячее прессование → выдавливание прессованных заготовок

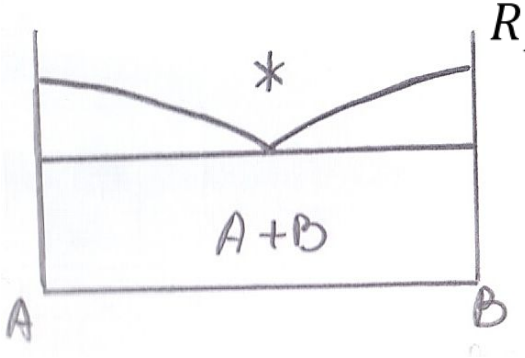
горячее прессование $\sigma_B \sim 370 \div 450$ МПа, $\delta \sim 2 \div 4$ % + поры (!)

выдавливание $\sigma_B \sim 450 \div 800$ МПа, $\delta \sim 8 \div 13$ % (!)

В. Технологические свойства бериллия

→ технологическая пластичность – никакая (специальные способы получения);
→ обрабатываемость резанием – очень тяжёлая (из-за модуля);
→ свариваемость –с защитой от газов;
→ литейные свойства – никакие (трещины)
→ токсичность (ПДК ~ 0,001 мг/м^3)

Г. Сплавы бериллия



$R_{Be} \sim 1{,}13$ Å (самый маленький из металлов) → A – Al, B - Be

70 % Be + 30 % Al

E ~ 205000 МПа (как у стали)

$\sigma_B \sim 450 \div 500$ МПа (как у Al сплава)

$\delta \sim 5$ %, $d \sim 2{,}0$ г/см^3, У.Ж. = 10000 км

§ 3. Композиционные материалы (КМ)

КМ – материалы, с помощью специальных технологий в которых соединены разные составляющие; причём каждый компонент сохраняет химический состав, структуру и свойства.

основа (матрица) →
наполнитель →

Технология получения:
- способ пространственного распределения наполнителя в матрице;
- способ соединения наполнителя и матрицы

→ КМ с новыми свойствами (которые не похожи ни на матрицу, ни на наполнитель)

А. Дисперсно-упрочняемые К.М. (Д.К.М.)

при нагружении →
- матрица несёт нагрузку
- дисперсные частицы будут тормозить движение дислокаций

$$\sigma_т = \sigma_0 + \frac{k}{\lambda}$$

от матрицы доп. упрочнение

$\frac{d}{\lambda} = \sqrt{f}$, где f – объёмная доля частиц

Итоги:

→ свойства Д.К.М. зависят от количества и размера частиц, но не зависят от свойств самих частиц

Реально: $d \sim 0{,}1 \div 0{,}01$ мкм, $\lambda \sim 1 \div 0{,}1$ мкм, $f \sim 2 \div 15$ % частиц должно быть немного, т.к., при $\lambda_{min} \sim 0{,}015$ мкм → $\delta = 0$ %)

сплав с переменной растворимостью	Д.К.М.
на одинаковой основе	

➔ Д.К.М. способны сохранять прочность до $0{,}95 \cdot t_{\text{плавл}}$ при условии, что частицы не будут растворяться в матрице при нагреве

Примеры: Al матрица (лёгкая, коррозионно-стойкая) + Al_2O_3 (~15 %)

$\sigma_{\text{В}} \sim 400$ МПа, $t_{\text{раб}} \sim 500$ °C

Ni матрица + HfO_2 или ThO_2 (~ 2 %)

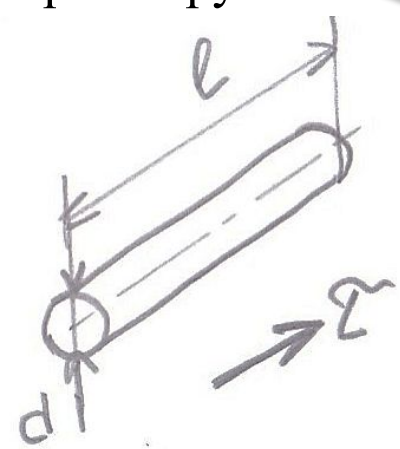
$\sigma_{\text{В}} \sim 100$ МПа, $t_{\text{раб}} \sim 1200$ °C

<u>Б. Волокнистые К.М. (В.К.М.)</u>

матрица армирована волокнами

при нагружении → волокна несут нагрузку

при нагружении → матрица перераспределяет нагрузку между волокнами



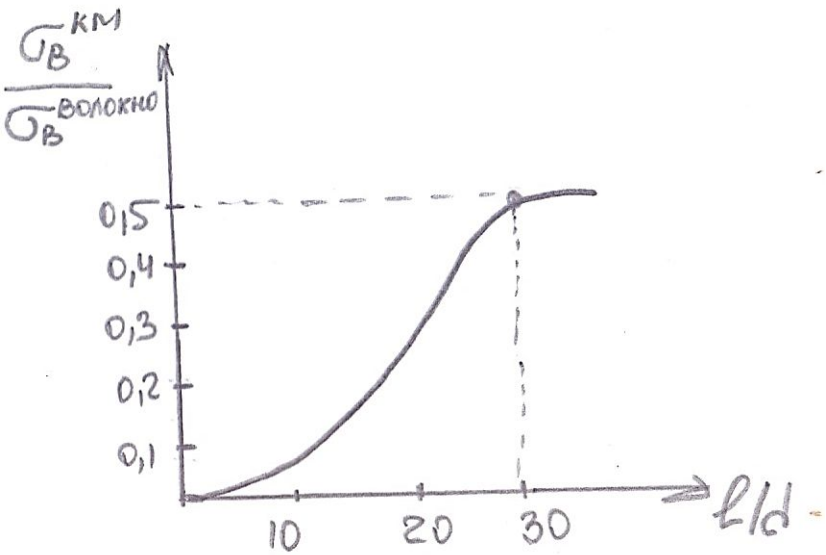
нагрузка, передаваемая на волокно — предельная нагрузка на волокно

$$\frac{\tau}{2} \cdot \pi \cdot d \cdot l = \sigma_B{}^{\text{волокна}} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4}$$

$$\frac{l}{d} = \frac{\sigma_B{}^{\text{волокна}}}{2 \cdot \tau}$$

максимальную нагрузку на волокно можно передать только при условии $l > l_{\text{крит}}$; если волокно короче, то не выдержит сцепление волокна с матрицей

длинное волокно l/d > 30



<u>Итоги</u>:

 Свойства В.К.М. зависят от количества, размеров волокон, от сцепления волокна с матрицей и свойств самого волокна.

волокно		E, МПа	
борное	~3000	~400000	~2,6
углеродное	~2500	~300000	~1,7
SiC	~3000	~450000	~3,2
SiC («усы»)	~36000	~570000	~3,2
стекло	~4500	~89000	~2,5
стальная проволока	~2500-4000	~21000	~7,8

Пример,

матрица	волокно			У.П., км	У.Ж., км
Al	B	~1200	2,6	46	9000
	C	~1000	2,2	45	12000
	сталь	~1600	4,8	43	4000

- при лёгкой матрице В.К.М. имеют уникальные показатели У.П. и У.Ж.
- В.К.М. – это К.М. высочайшей надёжности: в них не бывает внезапного хрупкого разрушения, усталости и они не чувствительны к концетраторам напряжений.