

УДК 539.4

ЖАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

С. Т. Милейко

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка
E-mail: mileiko@issp.ac.ru

Приведен обзор результатов исследований ползучести — одной из наиболее важных характеристик материалов, используемых при высоких температурах. Рассмотрены структурная модель ползучести, методы ускоренных испытаний на ползучесть, изучено влияние структурных параметров на сопротивление ползучести. Проведен анализ проблемы трещиностойкости композитов с металлической матрицей. На примере оксид-молибденового композита показана возможность создания композита с необходимым балансом жаропрочности, трещиностойкости и сопротивления окислению (жаростойкости), в частности композита, эксплуатируемого при температурах $1400 \div 1600$ °С.

Ключевые слова: композиты с металлической матрицей, ползучесть, длительная прочность, жаропрочность, трещиностойкость, жаростойкость, оксидные волокна, никелевые суперсплавы, молибден.

Введение. В монографии [1] Ю. Н. Работнова подведены итоги его исследований процесса ползучести элементов конструкций, включающие экспериментальное обоснование определяющих уравнений и решения типовых задач механики деформируемого твердого тела, характеризующегося свойством ползучести, что позволило разработать методы оценки жесткости, устойчивости и длительной прочности деталей и элементов конструкций. В работе [2], написанной, главным образом, Ю. Н. Работновым, те же задачи решены применительно к элементам конструкций, выполненным из материалов, характеризующихся установившейся ползучестью. По сути, работа [2] представляет собой курс сопротивления материалов, обладающих свойством ползучести.

Следует отметить, что в 60–70-х гг. XX в. для специалистов в области механики деформируемого твердого тела конструкционный материал был своего рода “черным ящиком”. Ю. Н. Работнов, рассуждая о будущем механики деформируемого твердого тела, утверждал, что оно связано с наполнением этого раздела механики физическим содержанием.

Середина 60-х гг. XX в. характеризуется интенсивным развитием достаточно нового междисциплинарного научного направления — материаловедения, которое объединяет физику твердого тела, механику деформируемого твердого тела и химию твердого тела. В этот период Р. Кан создал первый материаловедческий журнал “Journal of Materials Science”, а А. Келли выполнил первые исследования композитов с металлической матрицей, результаты которых, опубликованные в “Journal of Mechanics and Physics of Solids” [3, 4], положили начало науке о композитах (композитоведению).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-01239).

© Милейко С. Т., 2014

Оказалось возможным конструировать композиты, основываясь на свойствах их компонентов (волокна, матрицы и границы раздела волокна и матрицы) и структурных моделях, определяющих зависимость механических характеристик (прочности, трещиностойкости, сопротивления ползучести, усталости и др.) от структурных параметров композита. Построение структурных моделей стало одной из основных задач механики деформируемого твердого тела. Упругие модели композитов в предположении идеальной границы раздела и отсутствия прослойки между волокном и матрицей были построены достаточно быстро; они изложены в ряде известных монографий, среди которых следует отметить классические работы Г. И. Ванина, обобщенные в [5]. Большое значение имеют результаты исследований трещиностойкости композитов, особенно композитов с хрупким волокном и хрупкой матрицей (в том числе армированных пластиков), выполненных в работе [6]. Без этих результатов современные достижения в аэрокосмической технике были бы невозможны. Наиболее значительные успехи достигнуты в разработке и применении конструктивных углепластиков (см. [7, 8]). Например, планеры современных гражданских самолетов B787 и A350 на 50 и 53 % соответственно состоят из углепластика. По-видимому, этот результат близок к допустимому пределу замены металлических сплавов углепластиком в современной конструкции самолета. Одним из способов дальнейшей оптимизации конструкции самолета является совершенствование двигателя за счет применения новых материалов.

Важной деталью турбины газотурбинного двигателя является рабочая лопатка — наиболее нагруженный элемент, температура которого во многом определяет характеристики двигателя. Рабочая лопатка подвержена ползучести, а также механической усталости и термоциклированию, кроме того, она работает в окислительной среде.

Развитие газотурбинной техники обусловило появление никелевых суперсплавов, температуры эксплуатации которых за последние 60 лет увеличились на 250 °С и постепенно приближаются к физическому пределу, составляющему приблизительно 1100 °С. В настоящее время поиск способов дальнейшего повышения температуры эксплуатации материала рабочей лопатки газовой турбины осуществляется в трех основных направлениях:

- 1) разработка сплавов на основе тугоплавких металлов, прежде всего ниобия и молибдена;
- 2) разработка композитов с керамической и интерметаллидной матрицами;
- 3) разработка композитов с металлической матрицей.

В первом направлении получены важные для практики результаты. Основные усилия были направлены на достижение указанного выше баланса основных характеристик сплавов на основе ниобия [9]. Оптимальное выполнение указанных требований может быть достигнуто путем введения в сплав частиц силицидов тугоплавких металлов [10]. Введение достаточно большого объема силицидов позволяет повысить жаропрочность и жаростойкость, но при этом уменьшается трещиностойкость. Необходимый баланс характеристик достигается за счет тонкой подстройки структуры, которая требует сложного легирования ниобия. В частности, разработаны сплавы на основе ниобия, легированного кремнием и тугоплавкими металлами, с наибольшей температурой эксплуатации, приближенно равной 1200 °С (см., например, [11]).

С учетом возможных ограничений максимальных температур эксплуатации ниобия были предприняты попытки разработки молибденовых сплавов. Необходимый баланс сопротивления ползучести, жаростойкости и низкотемпературной трещиностойкости может быть достигнут при исследовании сплавов Mo–Si–W. Трещиностойкость сплавов такого типа недостаточно высока, что не позволяет применять их на практике [12].

В настоящее время в процессе разработки жаропрочных и жаростойких сплавов на основе тугоплавких металлов получены сплавы на основе ниобия с наибольшей рабочей

температурой 1200 °С, кроме того, ведутся работы по созданию молибденовых сплавов с температурой эксплуатации 1300 °С.

Во втором направлении получены, по-видимому, наиболее существенные результаты, опубликованные, в частности, в трудах восьмой конференции, посвященной высоко-температурным композитам с керамической матрицей НТ СМС [13]. Не анализируя подробно полученные результаты, отметим, что применительно к композитам такого типа наличие корреляции между прочностью и трещиностойкостью (как известно, с увеличением прочности трещиностойкость уменьшается), характерной для металлических сплавов, упрочняемых традиционными методами [14], является важной физической проблемой. Эту проблему можно решить, создавая композиты с металлической матрицей и хрупким волокном. Установлено, что при определенных условиях хрупкое, имеющее множественные разрушения, неоднородное по длине волокно “размазывает” пластически деформированную зону перед вершиной трещины [14]. Это позволяет считать композиты с металлической матрицей одним из наиболее перспективных материалов, используемых при высокой температуре.

1. Модель ползучести композита. Применительно к композитам с металлической матрицей, армированной, как правило, хрупким волокном, простая модель предложена в работах [15, 16]. Прочность волокна описывается известным распределением Вейбулла, поэтому справедлива масштабная зависимость

$$\sigma_*^{(f)}(l) = \sigma_0^{(f)}(l/l_0)^{-1/\beta},$$

где $\sigma_0^{(f)}(l_0)$ — средняя прочность волокна длиной l_0 ; β — показатель степени в распределении Вейбулла.

Используем степенной закон ползучести матрицы

$$\dot{\epsilon} = \eta_m(\sigma/\sigma_m)^m,$$

где η_m , σ_m , m — константы, одна из которых может быть выбрана произвольно (ниже полагается $\eta_m = 10^{-4}$ ч⁻¹).

Допущения, принятые в [15, 16], приводят к следующему соотношению между скоростью установившейся ползучести и напряжением в композите:

$$\sigma = \lambda \sigma_m \left[\left(\frac{\sigma_0^{(f)}}{\lambda \sigma_m} \right)^\beta \left(\frac{l_0}{d} \right) \right]^{(m+1)/n} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\eta_m} \right)^{1/n} V_f + \sigma_m \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\eta_m} \right)^{1/m} V_m. \quad (1)$$

Здесь d — характерный поперечный размер волокна; $n = m + \beta + m\beta$; $\lambda = \alpha\Phi(m)$; α — коэффициент непрерывности границы раздела волокна и матрицы ($\alpha = 0$ в случае отсутствия связи на границе раздела, $\alpha = 1$ в случае, если граница раздела идеальна, т. е. ее прочность не ниже прочности матрицы); V_f , V_m — объемные доли волокон и матрицы соответственно; $\Phi(m)$ — геометрический фактор:

$$\Phi(m) = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/m} \frac{m}{2m+1} \left[\left(\frac{2\sqrt{3}}{\pi} \right)^{-1/2} - 1 \right]^{-1/m}.$$

Далее показано, что эффективная величина прочности волокна в матрице существенно зависит от структуры и прочности границы раздела.

2. Метод ускоренных испытаний композитов на ползучесть. При разработке новых композитов необходимо проводить испытания на ползучесть большого количества образцов. Использование структурной модели ползучести позволяет не только уточнить зависимости характеристик ползучести от параметров структуры композита (см. п. 3)

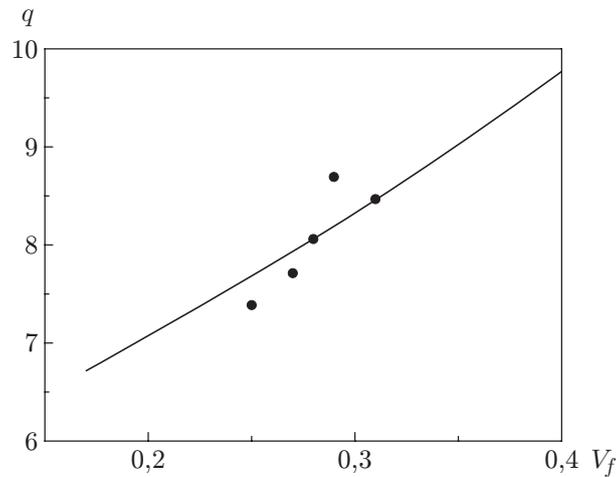


Рис. 1. Расчетная [17] (линия) и экспериментальная (точки) зависимости показателя степени в формуле (2) от объемной доли волокон для композита с параметрами структуры $m = 5$, $\beta = 3$, $l_0 = 1$ мм, $d = 0,1$ мм, $\alpha = 0,4$, $\sigma_0^{(f)}(l_0) = 600$ МПа (волокно — эвтектика $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$, матрица — сплав VKNA25), испытываемого при температуре 1150 °С

и в перспективе оптимизировать структуру, но и ускорить процесс испытаний на стадии разработки материала. Действительно, выполнив аппроксимацию соотношения (1), записанного в виде

$$\sigma = AV_f \dot{\varepsilon}^{1/n} + B(1 - V_m) \dot{\varepsilon}^{1/m}$$

(A , B , C — комбинации констант в приведенных выше определяющих соотношениях), известной степенной функцией

$$\sigma = C \dot{\varepsilon}^{1/q}, \quad (2)$$

можно получить расчетную оценку показателя степени q в искомой зависимости [17].

Требуется найти значения параметров q и C (в первую очередь, q), которые доставляют минимум функции

$$\Sigma = \int_{\dot{\varepsilon}_1}^{\dot{\varepsilon}_2} (AV_f x^{1/n} + B(1 - V_m)x^{1/m} - Cx^{1/q})^2 dx,$$

где пределы интегрирования определяют необходимый интервал скоростей ползучести. В рассматриваемых экспериментах этот интервал составляет $10^{-4} \div 10^{-1}$ ч $^{-1}$. Минимизацию функции Σ нетрудно осуществить, используя одну из стандартных программ (рис. 1). На рис. 1 видно, что расчетная оценка показателя степени достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Это означает, что в тех случаях, когда параметры структуры композита получены в независимых экспериментах, характеристики ползучести C и q в (2) полностью определяются по результатам измерения скорости ползучести композита при определенном напряжении.

Вторым способом ускорения экспериментов на ползучесть при высоких температурах является замена испытаний на растяжение испытаниями на изгиб. (Получение образцов на растяжение возможно [18], но соответствующие процедуры существенно сложнее процедур получения простых образцов на изгиб, кроме того, процедура измерения малых перемещений в случае растяжения при температурах до 1600 °С значительно сложнее процедуры

измерения перемещений при изгибе.) Данный способ основан на использовании решения задачи об изгибе стержня из материала, обладающего свойством ползучести, при допущении идентичности характеристик ползучести материала стержня при его растяжении и сжатии. Запишем определяющее уравнение ползучести в виде

$$\dot{\varepsilon} = \eta_n (\sigma / \sigma_n)^n,$$

где n, σ_n — константы; величина η_n может быть выбрана произвольно. Если $\eta_n = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$, то σ_n — напряжение, соответствующее значению деформации ползучести, равному 1 % и достигаемому через 100 ч. Далее эту величину будем называть сопротивлением ползучести.

Решение задачи ползучести для стержня прямоугольного сечения в условиях изгиба с перерезывающей силой Q , приложенной в центре стержня длиной L , позволяет определить скорость прогиба в точке приложения силы [2]

$$\dot{f} = \eta_n \frac{1}{2^{3n+2} n^n (n+2)} \left(\frac{Q}{\sigma_n h^2} \right)^n \left(\frac{L}{b} \right)^n \frac{L}{h} L$$

($2h, b$ — высота и ширина образца). В случае изгиба суммарной силой Q

$$\dot{f} = \chi_n (M/M_n)^n l^2 / 8, \quad (3)$$

где

$$\chi_n = \frac{\eta_n}{h}, \quad M_n = \frac{2n}{2n+1} \sigma_n b h^2, \quad M = \frac{Q}{2} \frac{L-l}{2},$$

L, l — расстояния между внешними и внутренними опорами соответственно.

Проведем сравнение экспериментально полученного профиля для изогнутого образца с расчетным профилем, построенным в результате расчетов по формуле (3). Представим зависимость скорости кривизны $\dot{\varkappa}$ от изгибающего момента M в виде

$$\dot{\varkappa} = \frac{d^2 \dot{f}}{dx^2} = \chi_n \left(\frac{M}{M_n} \right)^n.$$

На стадии установившейся ползучести $\dot{\varkappa} = \text{const}$, следовательно, при достаточно большом значении времени t можно считать

$$\varkappa = \chi_n (M/M_n)^n t.$$

При $t = t^*$

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \tilde{A},$$

где

$$\tilde{A} = \chi_n (M/M_n)^n t^*.$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$f = -A l x + A x^2. \quad (4)$$

Здесь $A = \tilde{A}/2$.

Прервем испытание образца в момент $t = t^*$ и измерим прогиб $f(x)$. Профиль может быть аппроксимирован квадратичной параболой, при этом модуль отношения коэффициентов при x и x^2 в уравнении (4) должен быть равен l .

Проведена серия измерений для образцов с монокристаллическими муллитовыми волокнами и молибденовой матрицей [19]. Результаты двух измерений перемещений в различных точках на оси образца показаны на рис. 2. Для обоих исследуемых образцов

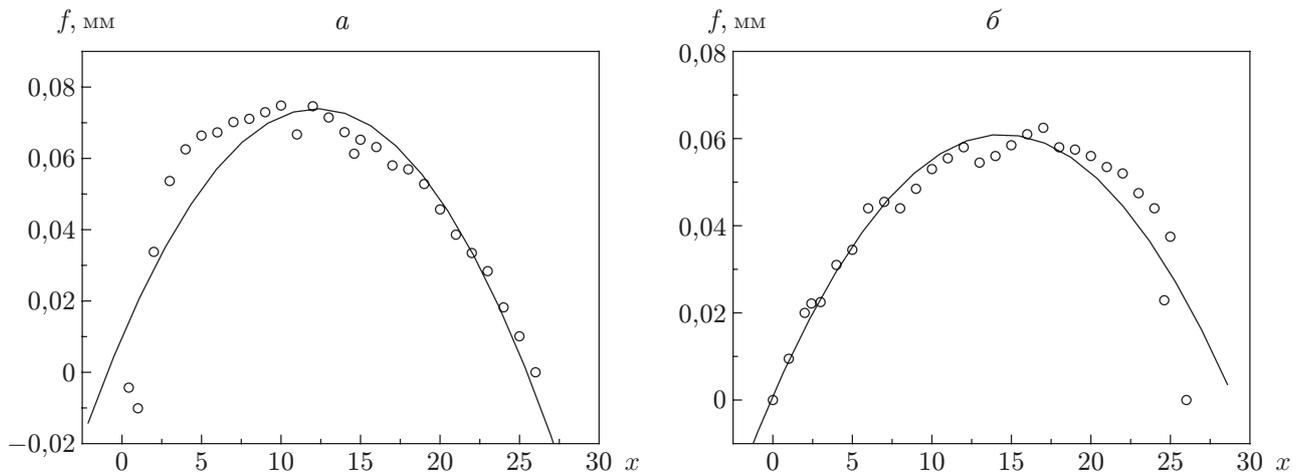


Рис. 2. Перемещения в различных точках на осях образцов V0605 (а) и V0619 (б) с муллитовыми волокнами и молибденовой матрицей после испытания на ползучесть при температуре 1500 °С:

точки — экспериментальные данные [19], линии — результаты расчета по формуле (4)

$l = 26$ мм. Отношения коэффициентов при x и x^2 в (4) равны 24,5 и 28,9 для образцов V0605 и V0619 соответственно. Значения этих отношений приблизительно равны значению l . Заметим, что экспериментально полученный профиль оказывается несимметричным относительно центра образца. Это обусловлено неоднородностью структуры образцов вдоль их оси.

3. Оксид-никелевые композиты. При разработке высокотемпературных композитов следует использовать матрицы на основе никелевых сплавов и волокна, обладающие достаточно высокой прочностью при температурах до 1200 °С (см. (1)) и жаропрочностью, а также совместимые с матрицей, т. е. стабильные в никелевой матрице. К числу таких волокон относятся оксидные волокна. Однако поликристаллические оксидные волокна, технология изготовления которых разработана достаточно хорошо, не обладают достаточной жаропрочностью. Монокристаллические и эвтектические волокна, получаемые в результате кристаллизации расплава с использованием технологии, основанной на известной концепции А. В. Степанова [20], имеют очень высокую стоимость вследствие чрезвычайно низкой скорости соответствующих технологических процессов, реализуемых при температурах около 2000 °С.

Таким образом, первой проблемой, которую предстояло решить, являлось получение из расплава оксидных волокон, обладающих высокой жаропрочностью. При этом технология получения должна обеспечивать достаточно высокую скорость получения волокон и соответственно достаточно низкую их стоимость, что позволит использовать их в конструкционных материалах.

Метод внутренней кристаллизации, состоящий в кристаллизации оксидов в каналах молибденовой матрицы, был разработан для получения модельных композитов [21], но позднее на его основе был создан метод получения волокон со скоростью на один-два порядка выше, чем при использовании известных технологий [20].

Основные механические характеристики волокон — прочность при комнатной температуре и жаропрочность — приведены на рис. 3, 4. Следует отметить, что, во-первых, кратковременная прочность оксидных волокон сохраняется при весьма высоких температурах. Во-вторых, при нанесении на поверхность волокон покрытия их прочность увеличивается в несколько раз (см. рис. 3): покрытие “залечивает” возможные поверхност-

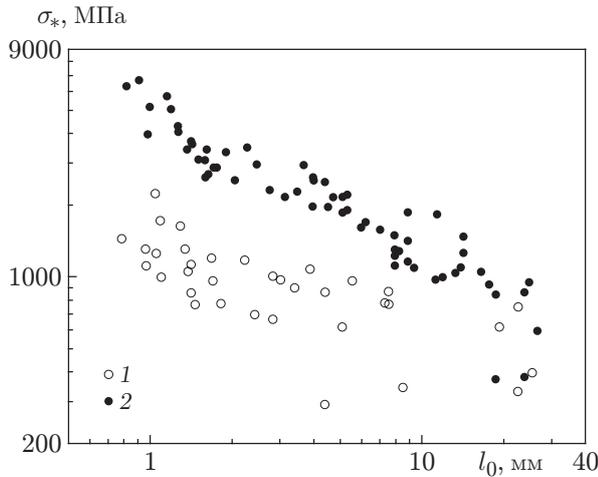


Рис. 3

Рис. 3. Прочность σ_* сапфировых волокон длиной l_0 с характерным размером поперечного сечения, приблизительно равным 0,1 мм, в исходном состоянии (1) и после нанесения покрытия из оксикарбида кремния $\text{SiC}_{1-x}\text{O}_x$ толщиной приблизительно 0,06 мм (2)

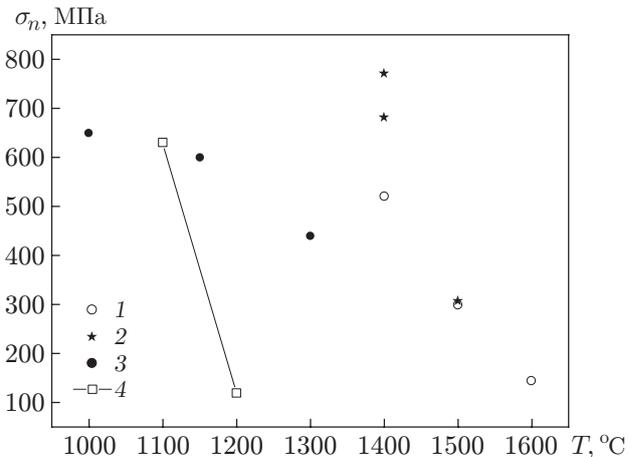


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость от температуры сопротивления ползучести σ_n монокристаллических волокон иттрий-алюминиевого граната (1) и муллита (2), эвтектических волокон Al_2O_3 -YAG (3) и поликристаллических муллитовых волокон Nextel 720 [22] (4)

ные дефекты волокна. В-третьих, жаропрочность монокристаллических волокон иттрий-алюминиевого граната (YAG) и муллита, сохраняющаяся вплоть до значения температуры 1600 °C, существенно превышает жаропрочность поликристаллических волокон Nextel 720 [22]. Волокна такого типа используются для получения оксид-никелевых композитов.

Второй проблемой, возникающей при получении оксидных волокон из расплавов, является взаимодействие сапфировых волокон с расплавом никелевой матрицы и возможная их деградация [23].

Третья, и в настоящее время главная, проблема — обеспечение высокой прочности границы оксидного волокна и матрицы на основе никеля. На рис. 5 приведены зависимости сопротивления ползучести композита с матрицей ЖС-32 и эвтектическим волокном Al_2O_3 - $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ при температуре 1150 °C и прочности границы раздела от объемной доли волокон [16]. Данные о прочности границы получены с использованием модифицированного метода push-out [24]. Следует отметить, что при больших значениях объемной доли волокон экспериментальные точки на рис. 5,а существенно отклоняются от практически линейной зависимости (линия 1), следующей из модели (соотношение (1)) и наблюдаемой в эксперименте при малой объемной доле волокон. Причиной такого отклонения является уменьшение прочности границы раздела при увеличении объемной доли волокон до значения, превышающего критическое значение (см. рис. 5,б). Это означает, что микроструктура композита зависит от объемной доли волокон. Причины, по которым с увеличением объемной доли прочность границы уменьшается, требуют более тщательного исследования. Одной из основных причин является дефицит легирующих элементов в матрице, обеспечивающих образование связи на границе волокна и матрицы.

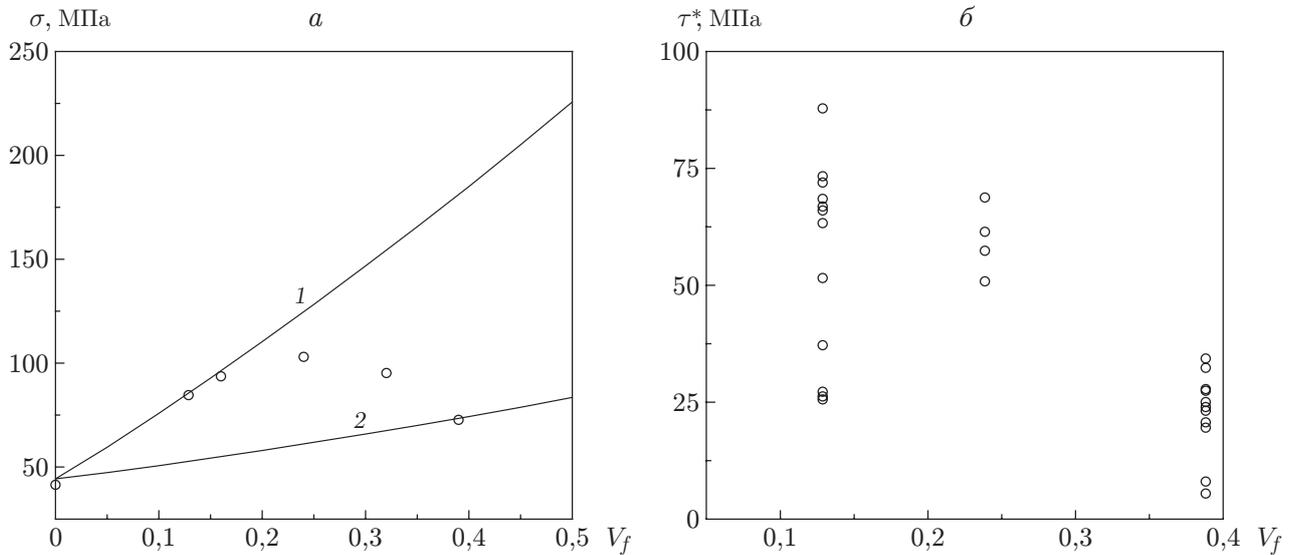


Рис. 5. Зависимости напряжения, соответствующего значению деформации ползучести, равному 1 % и достигаемому через 100 ч при температуре 1150 °С (а), и прочности границы раздела (б) от объемной доли волокон для композита с эвтектическим волокном $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ и матрицей ЖС-32 ($\eta_m = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$, $m = 2,8$, $\sigma_m = 41,5 \text{ МПа}$):

1 — $\alpha = 0,5$, $\beta = 3$, $\sigma_0^{(f)} = 450 \text{ МПа}$, 2 — $\alpha = 0,1$, $\beta = 3$, $\sigma_0^{(f)} = 150 \text{ МПа}$

Определим параметры модели, описывающие реальное поведение композита при малых и больших значениях объемной доли волокон. Сначала рассмотрим композиты, характеризующиеся малой прочностью границы раздела. С использованием параметров $\alpha = 0,1$, $\beta = 3$, $\sigma_0^{(f)} = 150 \text{ МПа}$ получим кривую, проходящую через экспериментальную точку, соответствующую большому значению объемной доли волокон и малой прочности границы (кривая 2). Однако попытка описать поведение структуры при малых содержаниях волокон лишь изменением величины α , т. е. прочности границы раздела, приводит к неверному результату. Поэтому можно предположить, что с увеличением прочности границы α (например, с 0,1 до 0,5) увеличивается и эффективная прочность волокна в композите $\sigma_0^{(f)}(l_0)$ (в рассматриваемом случае — со 150 до 450 МПа).

Сформулированное предположение не является попыткой искусственно подогнать расчетные характеристики к экспериментальным данным, а представляет собой допущение, имеющее физический смысл. Во-первых, прочность волокна существенно зависит от состояния его поверхности. Действительно, нанесение на поверхность волокна тонкого слоя карбида кремния (см. рис. 3), пироуглерода или никеля [25] приводит к увеличению прочности этого волокна в 2–3 раза. Во-вторых, результаты анализа границ раздела волокна и матрицы в рассматриваемом композите и в композите с оксидным волокном и молибденовой матрицей (оксид-молибденовый композит получается при кристаллизации расплава оксида в молибденовом каркасе [21]), приведенные в [26], показывают, что эти границы существенно различаются: первая имеет островковый характер, вторая непрерывна, т. е. ее эффективная прочность выше. Таким образом, можно утверждать, что прочная связь матрицы с волокном повышает его эффективную прочность вследствие частичного или полного (как в случае с молибденовой матрицей) “залечивания” поверхностных дефектов.

Как отмечено выше, в работе [23] на основе испытаний на прочность при комнатной температуре исходных волокон и волокон, вытравленных из матрицы, сделан вывод

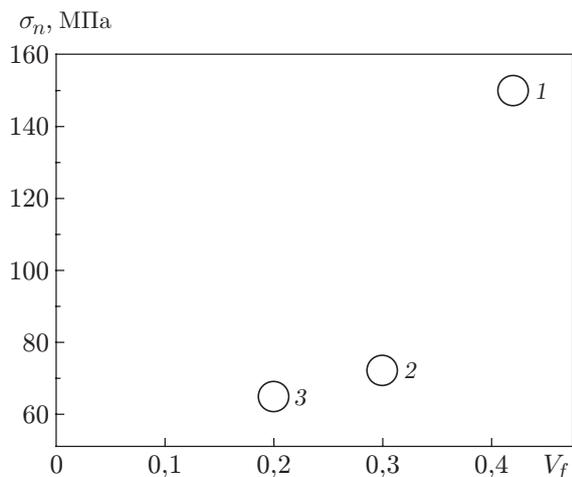


Рис. 6

Рис. 6. Положение максимума зависимости сопротивления ползучести композитов от объемной доли волокон:

1 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$ — ВКНА25, 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ — ВКНА4, 3 — сапфир — ВКНА4

Рис. 7. Кривые деформирования при изгибе матрицы никелевого сплава ВКНА25 (1) и композитов с волокнами $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$ (2, 3) при комнатной температуре:

1 — $\sigma = 1380$ МПа, 2 — $V_f = 0,15$, $\sigma = 1425$ МПа, 3 — $V_f = 0,18$, $\sigma = 1576$ МПа

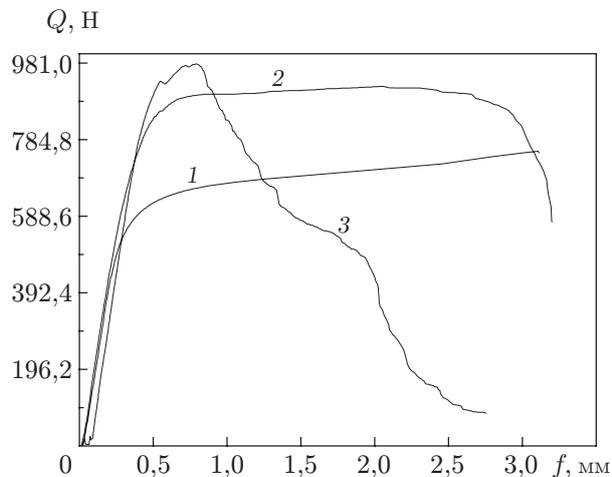


Рис. 7

о возможной деградации сапфирового волокна в расплаве никелевой матрицы. Поэтому авторы [23] ошибочно полагали, что оксидные волокна нельзя использовать в качестве армирующего материала для никеля. В действительности дефекты поверхности волокна, образующиеся в результате его взаимодействия с расплавом, “залечиваются” затвердевшей матрицей при условии, что связь на границе достаточно устойчивая и, следовательно, прочность границы велика ($\alpha \rightarrow 1$) [27].

Зависимость сопротивления ползучести оксид-никелевых композитов от объемной доли волокон имеет максимум. Задача проектирования композита состоит в том, чтобы, обеспечив достаточно прочную связь на границе раздела, повысить эффективную прочность волокна и сместить максимум в сторону больших значений объемной доли волокон. Это приводит к увеличению сопротивления ползучести и уменьшению плотности композита, которая является важнейшим параметром в случае использования композита в качестве материала рабочей лопатки газовой турбины.

На рис. 6 приведены основные результаты, полученные при экспериментальном исследовании трех различных комбинаций волокна и матрицы, несущественно различающихся по механическим свойствам при температуре испытаний 1150°C [28]. В то же время различие структур границ раздела в этих композитах, определяемое химическим составом компонентов, обуславливает существенное различие значений их прочности и жаропрочности. Одна из комбинаций, основанная на эвтектике $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$, используемой в качестве материала волокна, при температуре 1150°C и плотности композита, приблизительно равной $6,7 \text{ г/см}^3$, обеспечивает сопротивление ползучести около 150 МПа. Результаты расчетов и предварительных экспериментов показывают, что температура эксплуатации композитов такого типа может быть увеличена до 1200°C . Это значение температуры более чем на 100°C превышает предельную температуру, при которой ис-

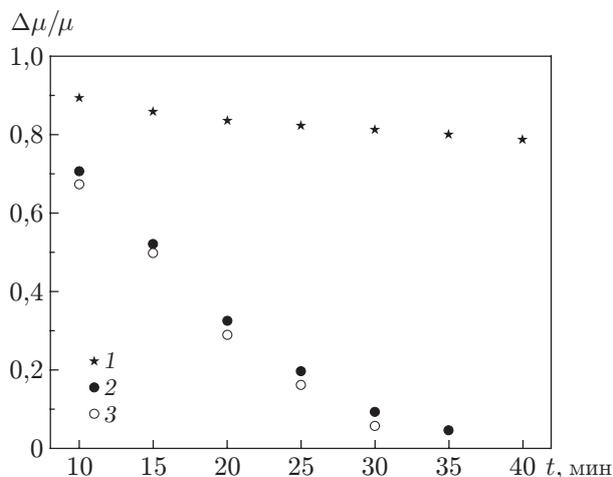


Рис. 8

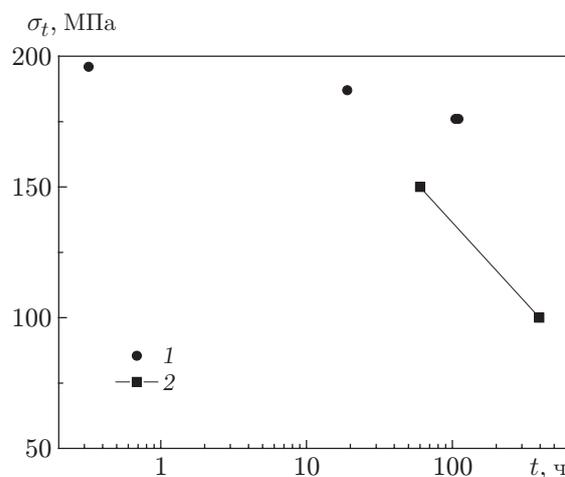


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость относительного изменения массы $\Delta\mu/\mu$ молибденовых и оксид-молибденовых образцов с площадью поверхности 20 см^2 от времени выдержки на воздухе при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$:

1 — $\text{AlO}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — Mo, 2 — Al_2O_3 — Mo, 3 — Mo

Рис. 9. Кривые длительной прочности σ_t при растяжении композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — Mo (1) и наиболее жаропрочного трехфазного сплава Mo-Si-B [31] (2) при температуре $1300 \text{ }^\circ\text{C}$

пользуются современные жаропрочные сплавы, плотность которых приблизительно равна 9 г/см^3 . Дальнейшее повышение температуры в этой системе ограничено температурой солидус никелевых сплавов, поэтому необходимо использовать композиты с тугоплавкой матрицей (см. п. 4).

В заключение отметим, что оксид-никелевые композиты, содержащие хрупкие волокна, деформируются неупруго вплоть до разрушения (рис. 7) [29].

4. Оксид-молибденовые композиты. Изначально оксид-молибденовые композиты, получаемые методом внутренней кристаллизации [21], рассматривались лишь как модельные структуры, кроме того, они содержали оксидные волокна [20], используемые в жаростойких матрицах (см. п. 3). Позднее было установлено, что если волокна композитов содержат некоторые химические вещества, например иттрий, то нагрев образцов композитов такого типа на воздухе приводит к образованию защитной пленки, состоящей из молибдата иттрия, давление насыщенного пара которого на несколько порядков меньше, чем у оксида молибдена [30]. В результате процесс окисления молибдена резко замедляется (рис. 8). Данное явление можно использовать при создании жаростойких и жаропрочных композитов на основе тугоплавких матриц, при этом проблемы баланса жаропрочности и трещиностойкости, актуальные для сплавов на основе молибдена и ниобия, становятся менее существенными вследствие отмеченных выше особенностей разрушения композитов с металлической матрицей и хрупкими волокнами.

На рис. 9 приведены кривые длительной прочности для композита с эвтектическими волокнами и сплава Mo-Si-B [31]. Видно, что при времени разрушения 100 ч длительная прочность композита существенно больше длительной прочности сплава, причем с увеличением времени разрушения различие растёт. По-видимому, при временах порядка нескольких тысяч часов значения длительной прочности композита и сплава будут различаться приблизительно в два раза. Относительно слабая зависимость разрушающего на-

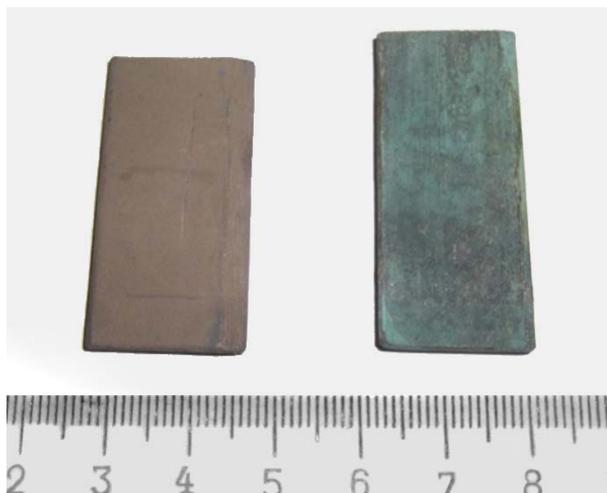


Рис. 10. Образцы композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Mo}$, покрытые слоем хрома, до испытания (*слева*) и после пребывания в струе продуктов сгорания керосина при температуре газа $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 ч (*справа*)

пряжения композита от времени определяется существенным вкладом прочности волокна в сопротивление ползучести. С учетом того, что плотность композита меньше плотности молибденовых сплавов, его преимущество по сравнению со сплавами возрастает.

При достаточно высоких температурах композиты указанного типа, так же как никелевые сплавы, не могут эксплуатироваться в окислительной среде без защитного покрытия. Однако рассматриваемые композиты принципиально отличаются от молибденовых сплавов: защищенные от газовой среды саморегулирующимся покрытием, они могут образовывать соединения, “залечивающие” дефекты покрытия. Создание защитных покрытий для оксид-молибденовых композитов представляет собой отдельную задачу, которая в данной работе не рассматривается.

Тем не менее один модельный эксперимент был проведен [30]. Плоские образцы, содержащие эвтектические волокна $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в молибденовой матрице, были покрыты слоем хрома и выдерживались в струе продуктов сгорания керосина при температуре газа $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 ч (рис. 10). Анализ образца после испытаний в потоке продуктов сгорания позволяет сделать следующие выводы:

- в результате диффузии хрома в молибден структура композита изменяется в слое толщиной менее 50 мкм;
- вне указанного слоя структура волокна не изменяется;
- микротрещины в покрытии заполняются оксидом хрома;
- признаки образования оксида молибдена и его испарения отсутствуют.

Полученные данные о поведении композитов с матрицей из технически чистого молибдена и иттрийсодержащими оксидными волокнами свидетельствуют о принципиальной возможности защиты молибденовой матрицы от окисления при высоких температурах. При использовании более жаропрочных оксидных волокон (см. рис. 4) возможно повышение температур эксплуатации композитов до значений, приблизительно равных $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Выводы. В работе рассмотрены жаропрочные композиты с металлической матрицей. Результаты анализа прочности данных композитов показывают, что использование структурных моделей ползучести композитов позволяет ускорить проектирование жаропрочных композитных структур за счет выбора реальных параметров структуры, ускорения процессов испытания на ползучесть и оптимизации структуры.

Разработанные в настоящее время композиты с оксидным волокном и матрицей на основе никеля позволяют увеличить температуру эксплуатации приблизительно на 100 °С по сравнению с соответствующей температурой существующих и разрабатываемых никелевых суперсплавов.

Волокнистые композиты с металлической матрицей, используемые при высоких температурах, обеспечивают необходимый баланс основных характеристик: жаропрочности, трещиностойкости при нормальных температурах и сопротивления окислению при высоких температурах. Последнее особенно важно в случае материалов на основе тугоплавких металлов.

Использование тугоплавкой матрицы и высокопрочных волокон, содержащих химические вещества, обеспечивающие защиту матрицы от окисления, позволяет увеличить температуры эксплуатации жаропрочных и трещиностойких композитов до 1300 °С (в перспективе — до 1600 °С).

Автор выражает благодарность А. В. Серебрякову, Н. И. Новохатской, Н. А. Прокопенко, А. Я. Мицкевичу и В. М. Кийко за активное участие в экспериментальной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Работнов Ю. Н.** Ползучесть элементов конструкций. М.: Наука, 1966.
2. **Работнов Ю. Н.** Кратковременная ползучесть / Ю. Н. Работнов, С. Т. Милейко. М.: Наука, 1970.
3. **Kelly A., Tyson W. R.** Tensile properties of fibre-reinforced metals. 1. Copper/tungsten and copper/molybdenum // *J. Mech. Phys. Solids*. 1965. V. 6. P. 329–338.
4. **Kelly A., Tyson W. R.** Tensile properties of fibre-reinforced metals. 2. Creep of silver-tungsten // *J. Mech. Phys. Solids*. 1966. V. 14. P. 177–184.
5. **Ван Фо Фы Г. А.** Теория армированных материалов. Киев: Наук. думка, 1971.
6. **Aveston J., Cooper G. A., Kelly A.** Single and multiply fracture // *Proc. of the conf. "The properties of fibre composites"*, Teddington, 1971. L.: IPC Sci. and Technol. Press Ltd, 1971. P. 15–26.
7. **Васильев В. В., Разин А. Ф., Никитюк В. А.** Анизогридная композитная сетчатая секция фюзеляжа пассажирского самолета // *Композиты и наноструктуры*. 2013. № 3. С. 5–14.
8. **Васильев В. В., Барынин В. А., Разин А. Ф. и др.** Анизогридные композитные сетчатые конструкции — разработка и приложение к космической технике // *Композиты и наноструктуры*. 2009. № 3. С. 38–50.
9. **Fujikura M., Kasama A., Tanaka R., Hanada Sh.** Effect of alloy chemistry on the high temperature strengths and room temperature fracture toughness of advanced Nb-based alloys // *Mater. Trans*. 2004. V. 45. P. 493–501.
10. **Grammenos I., Tsakiroopoulos P.** Study of the role of Hf, Mo and W additions in the microstructure of Nb–20Si silicide based alloys // *Intermetallics*. 2011. V. 19. P. 1612–1621.
11. **Pat. 7,704,335 US, IC C 22 C 27/02.** Refractory metal intermetallic composites based on niobium-silicides, and related articles / B. P. Bewlay, L. Creteigny, P. R. Subramanian, et al. Publ 27.04.2010.
12. **Lemberg J. A., Middlemas M. R., Weingärtner T., et al.** On the fracture toughness of fine-grained Mo–3Si–1B (wt. %) alloys at ambient to elevated (1300 °С) temperatures // *Intermetallics*. 2012. V. 20. P. 141–154.
13. **Proc. of the Intern. 8th conf. "High temperature ceramic matrix composites 8"**, Xi'an (China), Sept. 22–26, 2013. Xi'an: S. n., 2013.
14. **Mileiko S. T.** Metal and ceramic based composites. Amsterdam: Elsevier, 1997.

15. Милейко С. Т. Ползучесть жаропрочных композитов семейства оксидное волокно — матрица на основе никеля // Механика композит. материалов. 2001. Т. 38, № 5/6. С. 743–760.
16. Mileiko S. T. Oxide-fibre/Ni-based matrix composites. 3. A creep model and analysis of experimental data // Composites Sci. Technol. 2002. V. 62. P. 195–204.
17. Mileiko S. T. Speeding up creep tests of novel high temperature composites // Proc. of the 15th Intern. conf. on experimental mechanics (ICEM-15), Porto, 22–27 July 2012. S. 1.: INEGI, 2012. P. 13–14.
18. Mileiko S. T., Kiiko V. M., Kolchin A. A., et al. Oxide-fibre/Ni-based matrix composites. 2. Mechanical behaviour // Composites Sci. Technol. 2002. V. 62. P. 181–193.
19. Милейко С. Т., Серебряков А. В., Кийко В. М. и др. Монокристаллические волокна муллита, получаемые методом внутренней кристаллизации // Композиты и наноструктуры. 2009. № 2. С. 47–60.
20. Mileiko S. T. Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites // Composites Sci. Technol. 2005. V. 65. P. 2500–2513.
21. Милейко С. Т., Казьмин В. И. Получение композитов методом внутренней кристаллизации // Механика композит. материалов. 1991. № 5. С. 898–908.
22. Wilson D. M., Visser L. R. High performance oxide fibers for metal and ceramic composites // Composites. Pt A. Appl. Sci. Manufactur. 2001. V. 32. P. 1143–1153.
23. Asthana R., Tewari S. N., Draper S. L. Strength degradation of sapphire fibers during pressure casting of a sapphire-reinforced Ni-base superalloy // Metall. Mater. Trans. 1998. V. 29A. P. 1527–1530.
24. Prokopenko V. M., Mileiko S. T. Evaluation of the fibre/matrix interface strength by the pushing-out of fibres of non-symmetrical cross-section // Composites Sci. Technol. 2001. V. 61. P. 1649–1652.
25. Mileiko S. T., Kiiko V. M., Sarkissyan N. S., et al. Microstructure and properties of Al_2O_3 – $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ fibre produced via internal crystallization route // Composites Sci. Technol. 1999. V. 59. P. 1763–1772.
26. Mileiko S. T., Kiiko V. M., Kolchin A. A., et al. Oxide-fibre/Ni-based matrix composites. 1. Fabrication and microstructure // Composites Sci. Technol. 2002. V. 62. P. 167–179.
27. Mileiko S. T., Sarkissyan N. S., Kolchin A. A., Kiiko V. M. Oxide fibres in a Ni-based matrix — do they degrade or become stronger? // J. Mater.: Design Appl. 2004. V. 218. P. 193–200.
28. Милейко С. Т., Кийко В. М., Колчин А. А. и др. Ползучесть оксид-никелевых композитов // Композиты и наноструктуры. 2009. № 4. С. 5–18.
29. Новохатская Н. И., Толстун А. Н., Кийко В. М. и др. Влияние неоднородности упаковки волокон на механические свойства оксид-никелевых композитов // Композиты и наноструктуры. 2011. № 1. С. 5–17.
30. Милейко С. Т., Новохатская Н. И. Об одной возможности построения жаропрочных жаростойких композитов с тугоплавкой металлической матрицей // Композиты и наноструктуры. 2012. № 4. С. 5–14.
31. Jain P., Kumar K. S. Tensile creep of Mo–Si–B alloys // Acta Materialia. 2010. V. 58. P. 2124–2142.

Поступила в редакцию 28/X 2013 г.