

Угле-титановые композиты: микроструктура, прочность и трещиностойкость

Carbon-fibre/titanium matrix composites: microstructure, strength and fracture toughness

С. Т. Милейко, С. Н. Галышев, А. А. Колчин,
В. В. Кедров, О. Ф. Шахлевич,
М. Ю. Никонovich, Н.А. Прокопенко
Институт физики твёрдого тела РАН

C. T. Mileiko, S. N. Galyshev, A. A. Kolchin,
V. V. Kedrov, O. F. Shakhlevich
M. Yu. Nikonovich, N. A. Prokopenko
Institute of Solid State Physics of RAS

Поступила в редакцию 23.12.2019, принята к печати — 25.12.2019

Абстракт

В настоящей статье описывается иерархическая структура композитов с углеволокном и титановой матрицей, получаемая жидко-твердофазной технологической схемой, которая позволяет пропитывать волоконную ленту или ткань относительно легкоплавкой, содержащей титан, эвтектикой, в рассматриваемом случае — Ti-Ti₂Ni, с формированием тонкого слоя карбида титана на границе раздела волокна и эвтектики. Титановый слой играет роль пластичной металлической матрицы. Прочность композита такого типа с технически чистым титаном в качестве матрицы превышает 1000 МПа, критический коэффициент интенсивности напряжения превышает 30 МПа·м^{1/2}. Важным является малая анизотропия характеристик прочности композитов. Композиты могут быть использованы при температурах, по крайней мере, до 700°C.

Abstract

A hierarchical microstructure of new carbon-fibre/titanium matrix composites produced by a liquid-solid fabrication route is described. The fabrication technology of the composites allows infiltrating a fibre tape or fabric with a titanium-based eutectic of a relatively low melting point that yields the formation of a thin titanium carbide interphase on the fibre/eutectic boundary. A titanium layer plays a role of the ductile metal matrix. The strength of composites of such a type with pure titanium as the matrix is higher than 1000 MPa, and critical stress intensity factor can be above 30 MPa·m^{1/2}. It is important that the anisotropy of strength properties of the composites is low. The composites can be exploited at temperatures up to at least 700°C.

1. Введение

Композиты с углеволокном и металлической матрицей — вождленная мечта многих специалистов в области технологии композитов в течение примерно полувека. Очевидно, что из-за малого диаметра волокна достаточно эффективные композиты такого рода могут быть получены только по жидкофазной технологии, и это доставляло всегда практически непреодолимые препятствия. Угле-алюминий не получился из-за образования карбида алюминия на границе волокна и матрицы, приводящего композит в нечто ненужное технике. Угле-титановые композиты получались методами порошковой металлургии [1, 2], при этом короткие армирующие волокна формировали малоэффективную 3D-конструкцию, и механические характеристики были недостаточно высокими.

В Лаборатории армированных систем Института физики твердого тела РАН была в свое время разработана иерархическая структура угле-титанового композита, в которой волокна в технологическом процессе с использованием промежуточной титан-содержащей матрицы с относительно низкой температурой плавления оказывались покрытыми достаточно тонким слоем карбида ти-

тана [3]. Композиты, получаемые по технологии, описанной ранее в серии экспериментов, когда легкоплавкой промежуточной матрицей была эвтектика Ti-Ti₅Si₃, а волокнами служила низкомолекулярная лента ЛУ-2, характеризуются высокими механическими свойствами. Данные об упругих свойствах такого типа композитов приведены в Таблице 1. Прочность композитов при комнатной температуре невысока (около 500 МПа), что по-видимому, являлось результатом падения эффективной прочности волокна вследствие образования несущего в себе дефекты достаточно толстого, около 1 мкм, карбидного слоя.

Однако такая структура получалась по схеме, которую трудно было трансформировать в промышленную технологию, к тому же она позволяла получать лишь элементы конструкций относительно небольших размеров. Разработанная более гибкая схема (в настоящее время патентуется) позволяет вести процесс в контролируемом режиме и получать при этом крупногабаритные элементы конструкций.

В настоящей статье описывается иерархическая структура композитов с углеволокном и титановой матрицей, получаемая жидко-твердофазной технологической схемой, которая позволяет пропи-

Таблица 1. Характеристики структуры и модулей упругости композитов первой серии.
Table 1. The composition and elastic properties of the first series of composites.

Объёмные содержания компонентов			Плотность	Модуль Юнга в направлении армирования	Удельный модуль Юнга композита	Удельный модуль Юнга титана
C+TiC	Ti-Ti ₅ Si ₃	Ti				
			г/см ³	ГПа	(м/с) ²	(м/с) ²
0,25	0,10	0,65	3,72	190	51,1	
0,30	0,10	0,60	3,55	200	56,3	22,2
0,50	0,12	0,48	3,22	210	65,2	

тывать волоконную ленту или ткань относительно легкоплавкой, содержащей титан, эвтектикой, в рассматриваемом случае — Ti-Ti₂Ni, с формированием тонкого слоя карбида титана на границе раздела волокна и эвтектики. Титановый слой играет роль пластичной металлической матрицы. Прочность композита такого типа с технически чистым титаном в качестве матрицы превышает 1000 МПа, критический коэффициент интенсивности напряжения превышает 30 МПа·м^{1/2}. Важным является малая анизотропия характеристик прочности композитов. Композиты могут быть использованы при температурах, по крайней мере, до 700°C.

Композиты этого типа могут оказаться эффективными во многих применениях, неполный список которых включает элементы компрессора

низкого давления и вентиляторные лопадки газотурбинного двигателя, шпангоуты в конструкциях самолётов, обшивка сверхзвуковых и гиперзвуковых летательных аппаратов.

2. Микроструктура

В экспериментах использовалось волокно UMT4912K компании UMATEX с характеристиками прочности и модуля Юнга 4,9 ГПа и 260 ГПа, соответственно. В качестве легкоплавкой промежуточной матрицы — эвтектика Ti-Ti₂Ni с температурой плавления ~ 950°C.

Микроструктура композита с промежуточной матрицей Ti-Ti₂Ni иллюстрируется на Рис. 1. Можно видеть, что, во-первых, объёмное содержание

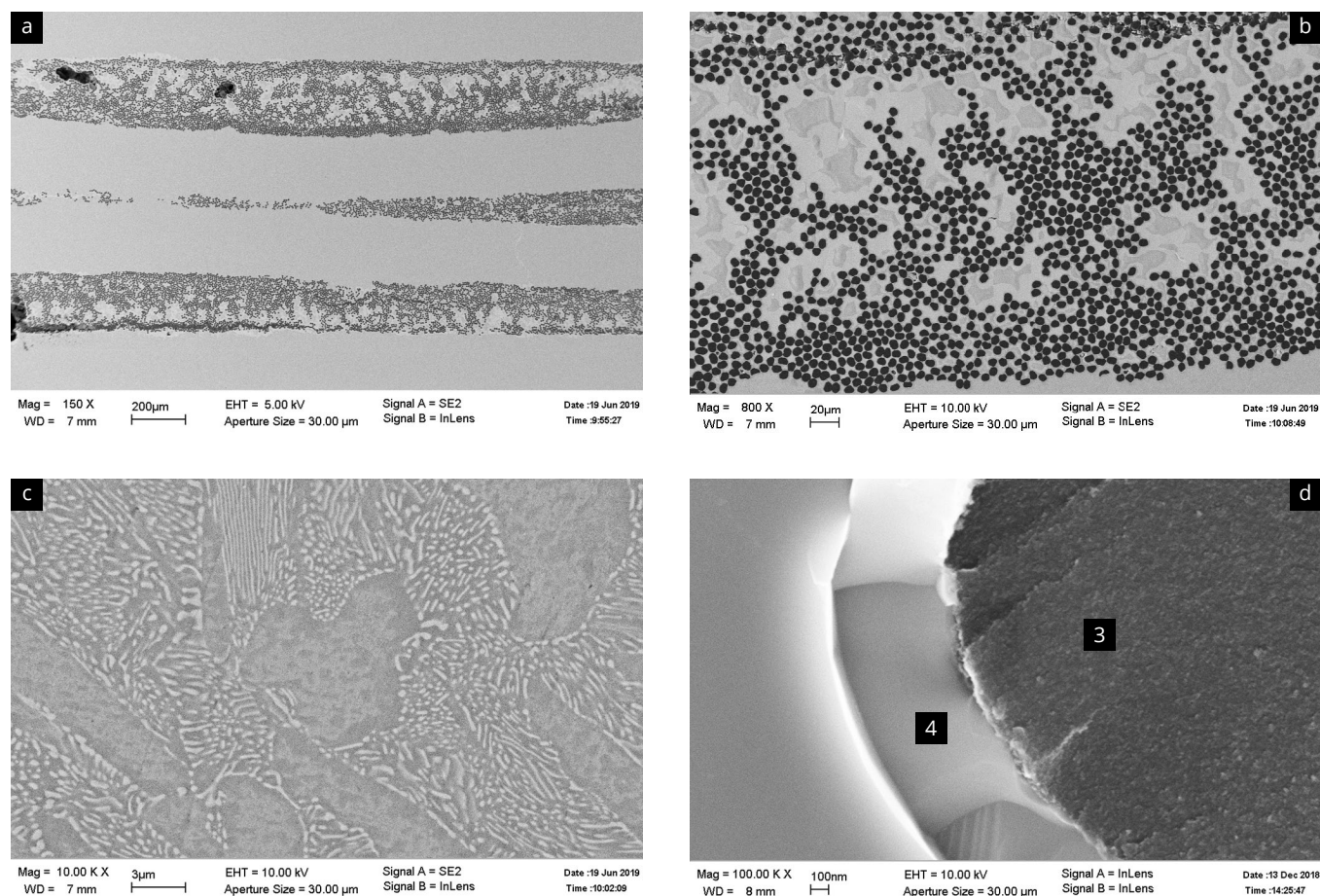
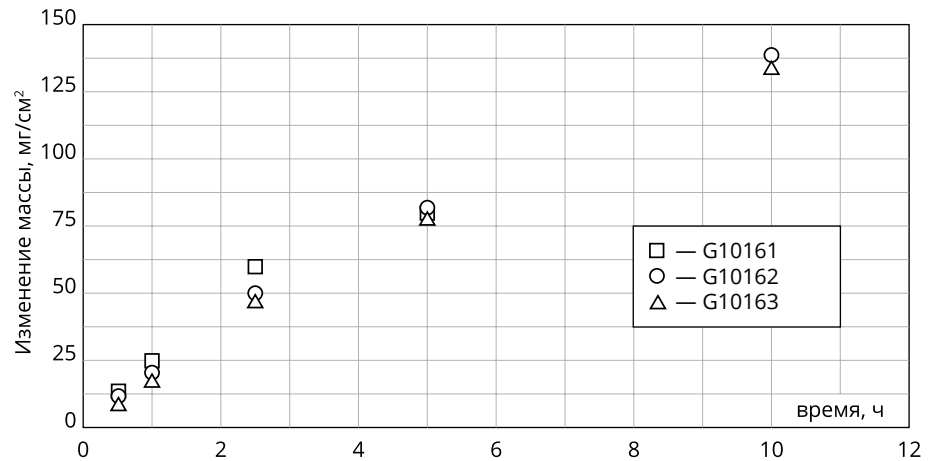


Рис. 1. Микроструктура композита с промежуточной матрицей Ti-Ti₂Ni. (а) Общий вид армирующих и титановых слоёв; (б) армирующий слой; (с) микроструктура промежуточной матрицы Ti-Ti₂Ni; (д) слой карбида титана (4), окружающий углеволокно (3).

Fig. 1. The microstructure of a composite with the intermedium Ti-Ti₂Ni matrix. (a) The general view of reinforcing and titanium layers; (b) the reinforcing layer; (d) titanium carbide interphase (4) on the fibre (3) intermedium-matrix boundary.

Рис. 2. Зависимость прироста массы образцов композита от времени выдержки при температуре 800°C на спокойном воздухе.

Fig. 2. Mass change of composite specimens versus time of keeping them at a temperature of 800°C in air at normal atmospheric pressure.



армирующего слоя составляет менее 1/2 от общего объёма; во-вторых, структура армирующего слоя характеризуется не вполне однородным распределением волокон, при этом кластеризации углеволокон не наблюдается; в-третьих, структура промежуточной матрицы после кристаллизации и использовании части титана на образование слоя карбида титана вокруг волокна оказывается неоднородной; в-четвёртых, толщина слоя карбида титана не превышает 300 нм.

Интересными представляются предварительные эксперименты по изменению структуры композитов в результате высокотемпературных нагревов. Понимая, что температура 800°C превышает допустимую, по соображениям окисления, для титановых сплавов рабочую температуру при нормальном атмосферном давлении, авторы про-

вели эксперименты при этой запредельной температуре с двумя целями. Во-первых, было необходимо убедиться в том, что даже при столь высокой температуре углеволокно, выходящее на торец образца не улетает в виде оксидов. Во-вторых, важными должны быть наблюдения изменений структуры армирующего слоя в результате воздействия нагревов до указанной температуры.

Изменение массы образцов в течение нагрева, представленное на Рис. 2, указывающее на рост массы, является косвенным свидетельством сохранности углеволокна в окислительной атмосфере. Прирост массы, как и следовало ожидать на основании многочисленных опубликованных данных по окислению титана и титановых сплавов, определяется ростом оксидного слоя на поверхности образца (Рис. 3). Микроструктура арми-

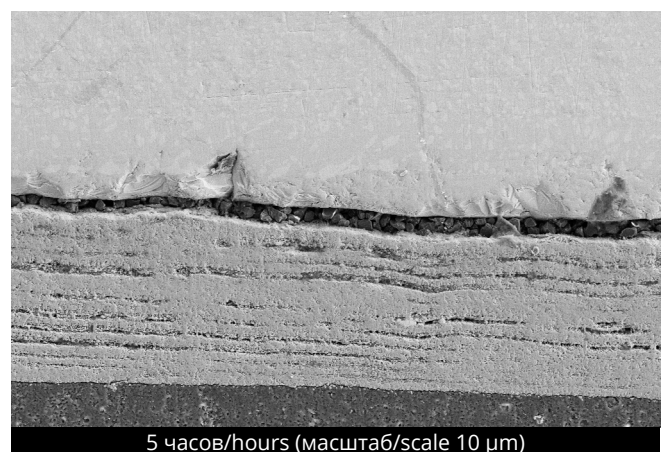
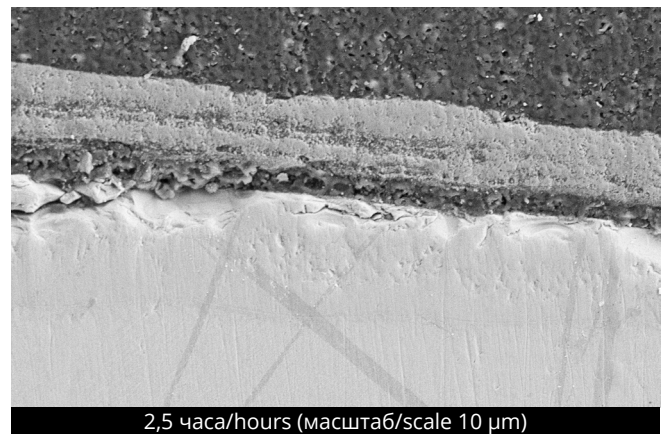
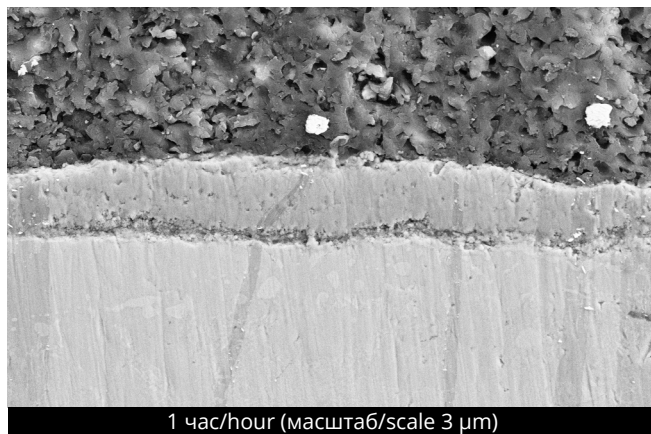
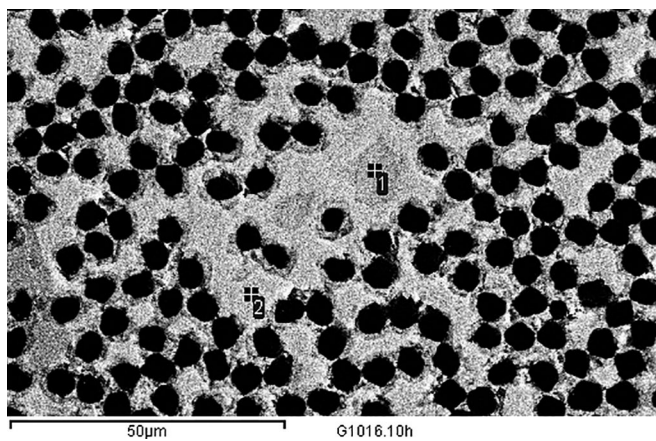


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии оксидных слоёв на поверхности композита после выдержки образцов при температуре 800°C на спокойном воздухе и временах от 1 до 5 часов.

Fig. 3. SEM-micrographs of the oxide layers on the composite surface after keeping the specimens at a temperature of 800°C in air at normal atmospheric pressure at times from 1 to 5 hours.



Spectrum	In stats.	C	Ti	Ni
1	Yes	61.72	36.06	2.22
2	Yes	69.53	21.10	9.37

Рис. 4. Микроструктура армирующего слоя образца после выдержки в течение 10 час при температуре 800°C.

Fig. 4. The microstructure of the reinforcing layer of a specimen after heating for 10 hours at 800°C.

рующего слоя после выдержки в течение 10 час при температуре 800°C (Рис. 4) не претерпевает существенных изменений, слой состоит из угле-волокну, окруженного карбидом титана, титана и интерметаллида Ti_2Ni .

Эти эксперименты дают основание надеяться, что предельная рабочая температура композита с точки зрения стабильности его структуры будет определяться соответствующими характеристиками сплава, используемого в качестве матрицы. По-видимому, специально разработанные сплавы могут работать при температурах, не превышающих 700°C [4].

3. Прочность и трещиностойкость

Образцы с размерами $\sim 65 \times 15 \times 5$ мм³ подвергались механическим испытаниям согласно схемам, приведенным на Рис. 5. Кривая деформирования образца при нагружении в направлении армирования (Рис. 6) демонстрирует поведение нехрупкого материала. Этому соответствует и достаточно

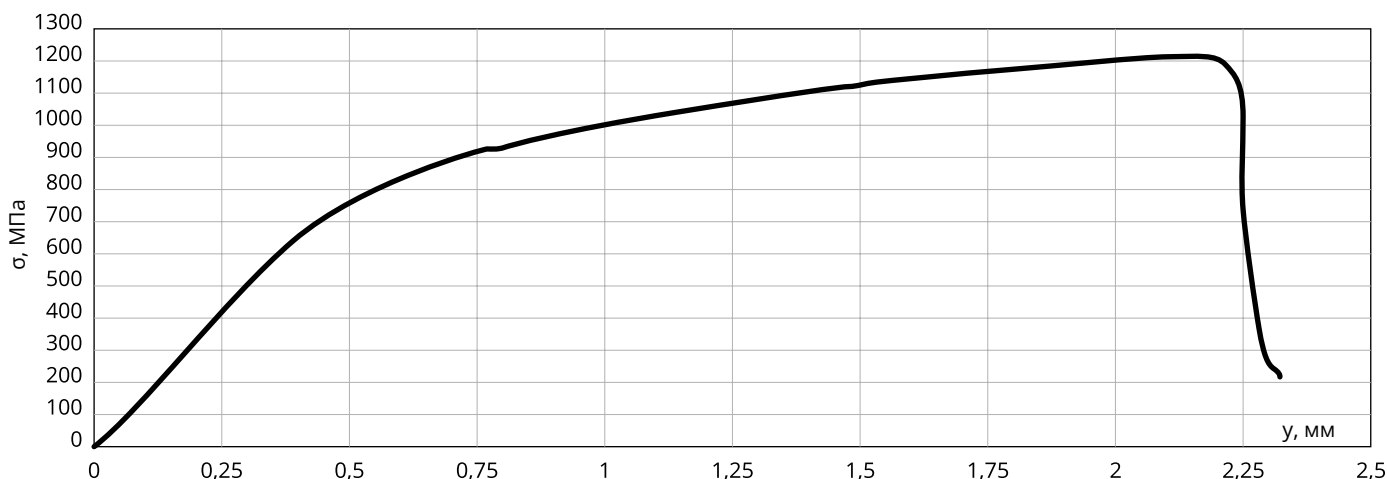


Рис. 6. Кривая напряжение-перемещение в центре образца угле-титанового композита в испытаниях на изгиб с перерезывающей силой (схема нагружения σ_1^* на Рис. 5).

Fig. 6. Load/displacement curve obtained in 3-point bending (scheme σ_1^* in Fig. 5).

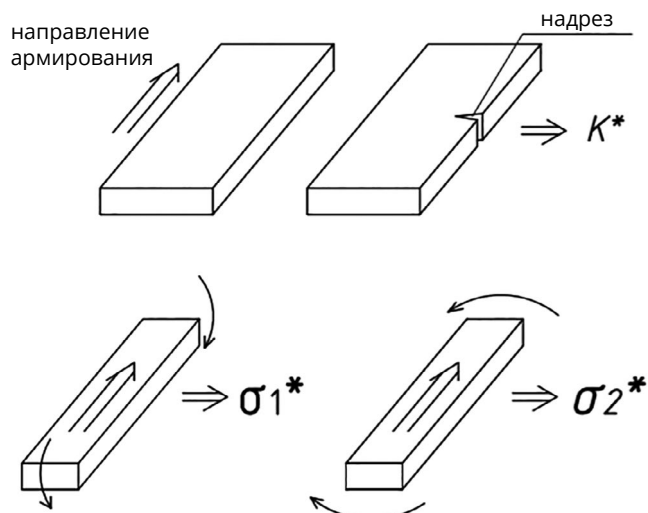


Рис. 5. Схемы механических испытаний образцов композита.

Таблица 2. Средние величины прочности и критического коэффициента интенсивности напряжений образцов, испытанных по схемам, приведенным на Рис. 5.

Table 2. Mean values of strength and critical stress intensity factor of the specimens tested according to the schemes in Fig. 5.

$\sigma_1^*/\text{МПа}$	1095
$\sigma_2^*/\text{МПа}$	770
$K^*/\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	23,6

высокая величина коэффициента интенсивности напряжений (Таблица 2) и вид поверхности разрушения образцов (Рис. 7).

В Таблице 2 представлены величины прочности в направлении армирования и в трансверсальном направлении, равные 1095 и 770 МПа, соответственно. Факт относительно малой анизотропии характеристик прочности следует отметить особо,

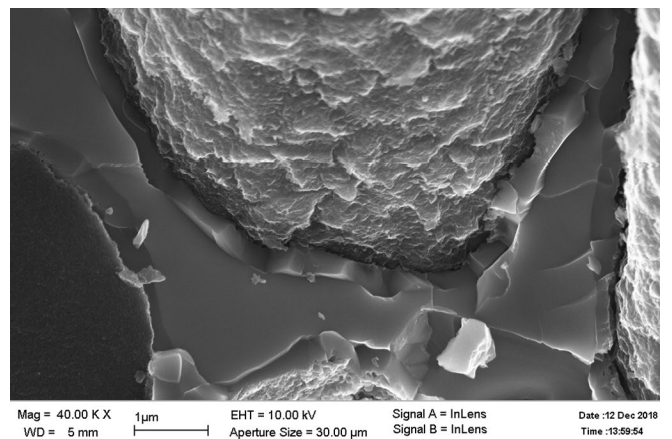
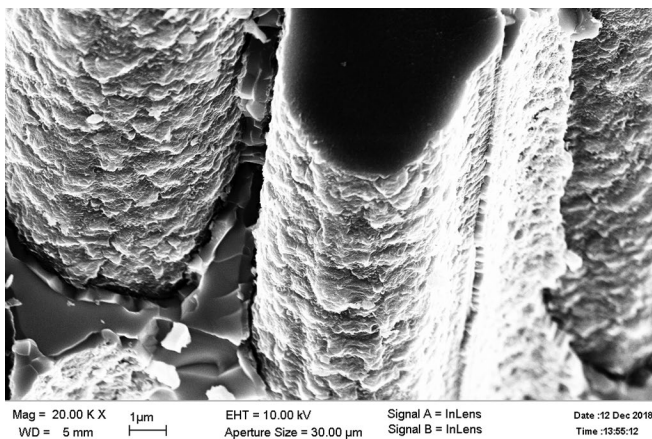
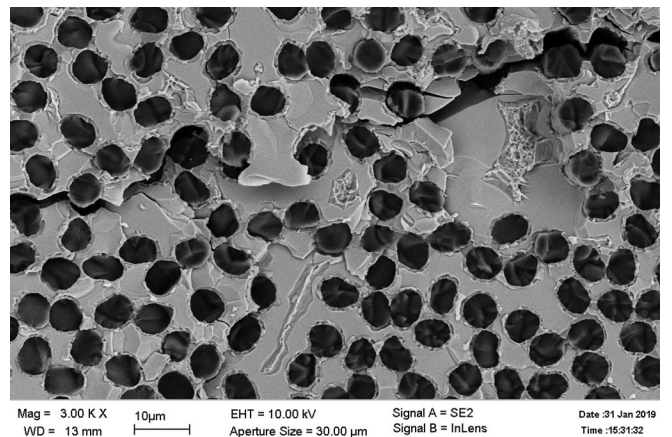
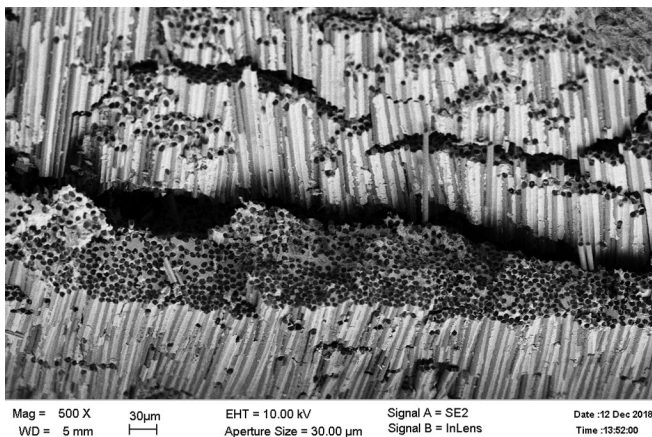
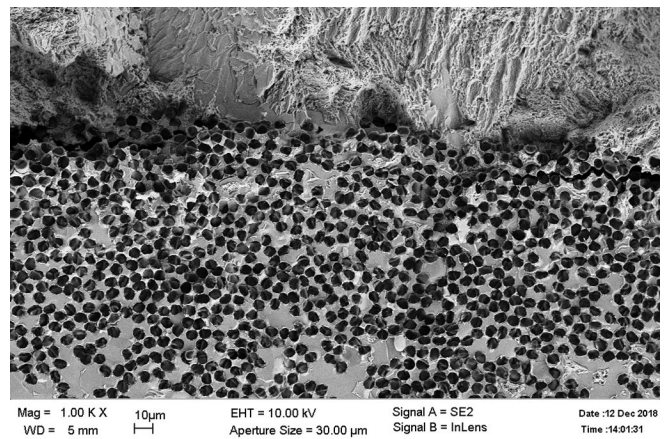
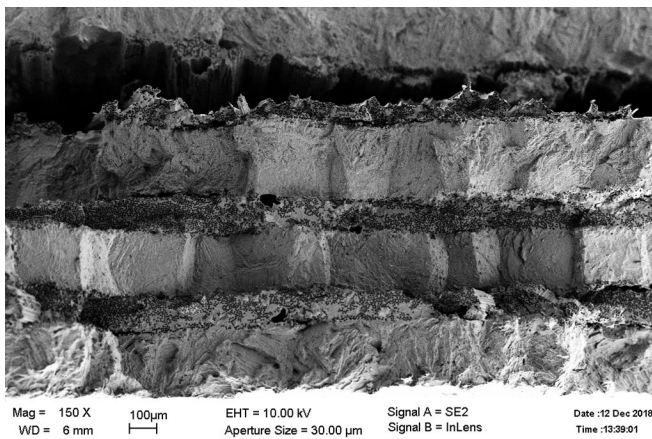


Рис. 7. СЭМ-микрофотографии поверхности разрушения композита.
Fig. 7. SEM-micrographs of the fracture surface of a composite.

поскольку, во-первых, это характерно для всех композитов с металлической матрицей [5], и, во-вторых, это определяет существенное превосходство разработанных композитов с металлической матрицей перед угле-пластиковыми, для которых отношение этих величин может достигать 1:50 [6].

Существенной особенностью угле-титановых композитов является их «гибкость». Как было показано ранее [1], структура композитов может быть построена таким образом, что значительная объемная доля карбида титана с модулем Юнга около 510 ГПа вносит существенный вклад в характеристики упругости композита, модуль Юнга композита достигает при этом величины, характерной для железа (см. Таблицу 1). Малая толщина

карбидного слоя в рассматриваемых в настоящей статье композитах (около 300 нм) не вносит заметного вклада в характеристики упругости композита. Модуль Юнга в направлении армирования образцов в рассматриваемом случае составляет 130–140 ГПа.

Следует заметить, что полученные результаты нельзя считать предельными: как следует из анализа микроструктуры композита, она содержит много параметров, определяющих и свойства армирующего слоя, и композита в целом. Конкретная цель по характеристикам (прочность, трещиностойкость, упругие модули) требует оптимизации структуры для достижения необходимого баланса характеристик.

4. Выводы

1. Формирование угле-титановых композитов по твёрдо- жидкофазной схеме с использованием относительно легкоплавкой промежуточной матрицы позволяет получать эффективные иерархические структуры, которые выбором материала промежуточной матрицы и режимов получения могут легко подстраиваться под конкретные условия применения композитов. Композиты могут характеризоваться как высокими характеристиками жёсткости, так и высокой прочностью.
2. В текущих экспериментах прочность в направлении композита с неоптимизированной структурой и низкопрочной матрицей технически чистого титана превышает 1000 МПа, прочность в трансверсальном направлении превышает 750 МПа. Оптимизация структуры и использование в качестве матрицы высокопрочных титановых сплавов существенно повысит указанные характеристики.
3. Выдержка композитных образцов при температуре 800°C в течение 10 часов не приводит к существенным изменениям структуры армирующего слоя, что указывает возможность использования такого типа композитов при температурах, определяемых сопротивлением окислению сплавов, применяемых в качестве матрицы.

Работа выполняется при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 19-08-00804.

Библиографический Список / References

1. Mileiko ST, Rudnev AM, Gelachov MV., Low cost PM route for titanium matrix carbon fibre composites, *Powder Metallurgy* 39 (1996) 97-99.
2. C. Even, C. Arvieu, J.M. Quenisset, Powder route processing of carbon fibres reinforced titanium matrix composites, *Composites Science and Technology* 68 (2008) 1273-1281.
3. Mileiko, S.T., Rudnev, A.M., and Gelachov, M.V., Carbon-fibre/titanium-silicide-interphase/titanium-matrix composites - fabrication, structure and mechanical properties, *Composites Science and Technology*, 55 (1995) 255-260.
4. S. Tkachenko, O. Datskevich, K. Dvorak, Z. Spetz, L. Kulak, L. Celko, Isothermal oxidation behavior of experimental Ti-Al-Si alloys at 700°C in air, *Journal of Alloys and Compounds* 694 (2017) 1098-1108.
5. S.T. Mileiko, *Metal and Ceramic Based Composites*, Elsevier, Amsterdam, 1997
6. http://www.torayca.com/en/lineup/product/gt_z600.html

Сведения об авторах

С. Т. Милейко — д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Тел./факс: +7 (496) 522-24-93, e-mail: mileiko@issp.ac.ru

С. Н. Галышев — научный сотрудник, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., тел.: +7 (999) 989-63-35, e-mail: galyshev@issp.ac.ru

А. А. Колчин — вед. инженер, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., тел.: +7 (903) 018-37-26, e-mail: kolchin@issp.ac.ru

В. В. Кедров — д.х.н., профессор, вед. научный сотрудник, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Московской обл., тел.: +7 (496) 522-84-46, kedrov@issp.ac.ru

О. Ф. Шахлевич — инженер, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., тел.: +7 (496) 522-83-76, e-mail: olga_shh@issp.ac.ru

М. Ю. Никонович — мнс, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., тел.: +7 (915) 005-02-74, e-mail: maksyd.nika@gmail.com

Н. А. Прокопенко — вед. инженер, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., тел.: +7 (496) 522-84-38, e-mail: nelly@issp.ac.ru