СИНЕРГИЗМ В КОМПОЗИТАХ

С.Т. Милейко

Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Россия

Известное определение композита, даваемое оксфордским словарём, - как неоднородной смеси соединённых между собой двух или более фаз, - не акцентирует внимание на одном из важнейших свойств композита, возникающим в результате должным образом конструирования композита. Более того, превалирующее положение в приложениях последних десятилетий лишь одного семейства композитов – углепластиков – заставило научную и технологическую общественность сфокусироваться на одном только примере синергизма в композитах, на трещиностойкости углепластиков- высокопрочных композитах благодаря высокой прочности волокна. Цель настоящей статьи – привлечь внимание исследователей к целому ряду синергетических эффектов, наблюдаемых как в композитах с пластичной металлической матрицей, так и в композитах с хрупкой матрицей. В частности, показано, что взаимное влияние волокна и матрицы в композите может существенно изменить свойства компонентов; учёт этих изменений позволяет оптимизировать как структуру композита, так и технологию его получения. Армирование тугоплавкой матрицы волокнами должного хим. состава может на порядки уменьшить скорость окисления матрицы. Взаимодействие хрупких компонентов в композите определяет нечувствительность композитов типа хрупкое-хрупкое к дефектам.

Ключевые слова: композиты, синергизм, прочность, трещиностойкость, сопротивление окислению.

SYNERGY IN COMPOSITES

Institute of Solid State Physics of RAS, Chernogolovka Moscow distr., Russia

A well-known definition of composite as «a heterogeneous mixture of two or more homogeneous phases which have been bonded together» (Oxford dictionary) does not stress at an important property of the composite aroused as a result of appropriate mixing phases in composites. Moreover, an overwhelming growth of applications in the last decades of just one family of the composites - a family of carbon fibre reinforced plastics - makes people to focus on just one example of synergy in composites that is fracture toughness of the FRP, which are inherently strong due to the fibre. A purpose of the present paper is to draw attention to a number of the synergy effects arising in both ductile-metal matrix composites and brittle-matrix composites. In particular, it is shown that fibre/matrix interactions in a composite can affect essentially properties of the components. The composite microstructure and fabrication technology of composite elements can be optimized provided the effects mentioned are taken into account. Reinforcing refractory-metal matrix with a fibre of an appropriate chemical composition can yield a decrease by orders of the magnitudes in oxidation rate of the matrix. An interaction of brittle components in brittle-fibre/brittle-matrix composites determines damage tolerance of the composites.

Keywords: Composites, synergy, strength, fracture toughness, oxidation resistance

1. Введение

Авторы ранних работ обычно оценивали прочность композита, следуя так называемому правилу смесей и используя в качестве исходных параметров полученные в испытаниях отдельных волокон и матриц их величины прочности. Такой подход давал приемлемые результаты, однако с расширением семейства композитов «правило смесей» начало давать сбои. Оказалось, что взаимодействие волокна и матрицы может существенно изменить их свойства по сравнению со свойствами, ими демонстрируемые в «самостоятельных» действиях и измеренными в их испытаниях «по - отдельности». Эта

синергетика приводит как к коррекции оценок прочности композита, так и к важным технологическим выводам.

Следующий синергетический эффект связан с взаимодействием между хрупким волокном и пластичной матрицей в зоне разрушения перед макротрещиной, ведущим к увеличению трещиностойкости композита по сравнению с трещиностойкостью матрицы.

Кооперативные действия хрупких компонентов в композите без «слабых» интерфаз или пористости матрицы также формируют трещиностойкость материала.

Наконец, взаимодействие тугоплавких металлических компонентов композита со специального типа оксидными или силицидными компонентами может существенно тормозить окисление тугоплавкого композита, при этом высокая крипостойкость композита сохраняется.

В статье приведенные выше утверждения иллюстрируются результатами, полученными в лаборатории автора. Опубликованные ранее результаты излагаются кратко, новые и ранее не опубликованные - более подробно.

2. Влияние волокна на структуру и механические свойства матрицы

Рассмотрим этот аспект синергизма на примере бороалюминиевого композита (волокно бора – матрица алюминиевого сплава), который был одним из первых практически важных композитов с металлической матрицей. В то же время он представляет собой весьма полезную модель для изучения связей в цепочке *технология - структура - механические свойства*.

2.1. Структура и прочность бороалюминия

Основная часть ранних публикаций по структуре бороалюминия фокусировалась на границе раздела волокна бора и чистой алюминиевой матрицы. Исследовались зависимости толщины слоя боридов алюминия от времени и температуры роста слоя. Параболическая зависимость устраивала и радовала всех. Наиболее детальное исследование последовательности событий на границе раздела проведено Холлом с соавторами [1] с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгено-структурного анализа. Установившаяся структура границы состоит из AlB₂ (главным образом), AlB₁₀ и AlB₁₂. Реакции на границе раздела бора и матрицы, содержащей магний, изучена Кимом с соавторами [2], установившими в результате термодинамического анализа, что в области границы раздела могут возникать в результате отжига при температуре 575 °C следующие соединения (в порядке возрастания стабильности): AlB₂-MgB₂-AlB₁₂-BN-AlN-MgB₄-B₂O₃-Al₂MgO₄. Из этого следует важный вывод: если сплав матрицы содержит магний (а это обычный легирующий элемент алюминиевых сплавов), то бор, растворяющийся в алюминии в ничтожных количествах, немедленно взаимодействует с магнием, образуя либо борид магния, либо сложные соединения, содержащие Al, Mg и B. Матрица при этом освобождается от растворённого бора, давая возможность его новым порциям оказаться в матрице в поисках магния.

Анализ процесса проведен в [3]. Процесс диффузии бора в алюминии и образование боридов подобен хорошо изученному процессу внутреннего окисления [4]. В этом процессе кислород, диффундируя с поверхности образца сплава, состоящего из основы и элемента, имеющего большее сродство к кислороду, нежели основной элемент, формирует мелкодисперсные оксидные частицы. Бор ведёт себя подобно кислороду, формируя частицы боридов. Условия для протекания этого процесса ясны [4]: должно быть

 $c_B^S D_B >> c_{Mg} D_{Mg}$, где c_B^S - концентрация бора на поверхности раздела сплава и источника бора, c_{Mg} - концентрация магния в твердом растворе, D_B и D_{Mg} - коэффициенты диффузии бора и магния, соответственно.

В простейшем случае, когда $c_B^S \ll c_{Mg}$ и абсолютная величина свободной энергии образования борида $Mg_{\alpha}B_{\beta}$ велика (случай бороалюминиевого композита), концентрация бора и магния в сплаве в окрестности волокна должна быть такой, как это схематически показано на Рис. 1

Можно показать [3], что фронт борирования весьма острый, т.е. толщина фронта мала, и скорость фронта даёт зависимость



Puc. 1. Схема распределения концентрации бора в сплаве Al-Mg в окрестности границы раздела волокна и матрицы A schematic of boron concentration in Al-Mg alloy in a vicinity of the fibre/matrix interface

 $\frac{dx_f}{dt} = D_B \frac{\alpha}{\beta} \frac{c_B^S}{c_{M_g}} \frac{1}{x_f},$

и в осесимметричном случае

$$\frac{dr_f}{dt} = D_B \frac{\alpha}{\beta} \frac{c_B^S}{c_{M_g}} \frac{1}{r_f ln\left(\frac{r_f}{R}\right)},$$

где R – радиус волокна бора, величина постоянная в рассматриваемом случае. Очевидно также, что чем больше величина $|-\Delta G|$ для конкретного борида, тем меньше размеры боридных частиц.

Формирование зон, насыщенных боридами и характеризующихся повышенной прочностью и повышенной же хрупкостью, приводит к росту прочности бороалюминия в результате роста вклада изменяющейся матрицы в прочность композита. Однако смыкание дисперсионно-упрочнённых хрупких зон приводит к срыву монотонно растущей зависимости прочности от времени отжига в результате образования хрупких мостиков между волокнами (Рис. 2)

2.2. Технология бороалюминиевых элементов конструкций

Рассмотренный механизм формирования структуры композита определяет пути оптимизации технологии. Исходная технологическая схема бороалюминия состоит в горячем прессовании заготовки, в которой прекурсором матрицы является либо фольга, либо плазменно-напыленный сплав, при этом температура и давление – около 500 °C и 500 атм, соответственно. Рост дисперсионно-упрочненных зон (особенно в случае плазменно напыленного прекурсора), проходит неоднородно из-за неоднородного поля контакта волокно-матрица, запускающего процесс диффузии бора в матрицу (Рис. 3).

Это приводит к «преждевременному» образованию хрупких мостиков и к провалу прочности композита, как это показано на Рис. 2. Второй недостаток такой технологической схемы проявляется в технологии производства элементов конструкций, таких как трубы и оболочки. Поскольку в процессе прессования



Рис. 2. Зависимость прочности бороалюминиевого композита с матрицей, содержащей магний, от температуры отжига (время отжига постоянно и равно 0.5 ч)

Strength of a boron/aluminum composite with the matrix containing magnesium versus heat treatment temperature. Heat treatment time is 0.5 h



Puc. 3. Неоднородный рост хрупких зон в окрестности волокна бора Non-homogeneous growth of the brittle zones in a vicinity of a born fibre

изменяется кривизна поверхности заготовки, использование жёсткого штампа невозможно и необходимо использовать давление либо жидкости, либо газа, передавая его на заготовку через пластичную металлическую перегородку, подлежащую затем удалению. Нетоксичные жидкости с температурой воспламенения выше 500 °C отсутствуют, поэтому в упомянутой технологии применяется газ со всеми вытекающими из этого последствиями в сфере безопасности и дороговизны надёжного газостатического оборудования. В то же время, из приведенного выше анализа процесса формирования структуры бороалюминия следует более эффективная двух-стадийная схема технологии [5].

На первой стадии при относительно низкой температуре (~350 °C), при которой надёжно работают кремнийорганические жидкости, производится компактирование заготовки при высоком давлении, около 1000 атм., определяющим ползучесть элементов прекурсора матрицы с достаточно большой скоростью. Диффузией бора в матрицу при этом можно пренебречь. Результат этой стадии – заготовка с границей раздела волокна и матрицы, подготовленной для организации диффузии бора и формирования вокруг волокон концентрических зон упрочнённой боридами хрупкой матрицы. Этот процесс запускается на вгорой стадии повышением температуры до 500 – 550 °C и сбросом давления до малых величин, около 10 атм., с заменой рабочего тела с жидкости на газ. Схематически это процесс показан на Рис. 4. При временах < t_3 растущие хрупкие зоны не смыкаются, идёт рост прочности композита, достигает максимума и падает, реагируя на смыкающиеся хрупкие зоны (Рис. 5). Заметим, что зависимость на Рис. 2 получена также после проведения первой стадии технологии.



Рис. 4. Схематическое представление роста содержащих бориды концентрических зон вокруг волокна на второй стадии технологического процесса

Schematic of the growth of concentric zones containing borides around the fibres at the second stage of the technological process

Таким образом, двух-стадийная технология бороалюминия, разработанная на основе понимания процессов формирования структуры композита, позволяет, во-первых, повысить прочность материала в результате оптимизации процесса, и во-вторых, существенно упростить технологию получения композитных элементов. Несомненно, эта идеология применима и к другим композитам.

3. Матрица влияет на свойства волокна

По-видимому, наиболее значительный эффект такого рода наблюдается в структурах высокотемпературных композитов, основанных на оксидных волокнах, получаемых методом внутренней кристаллизации [6]. Поверхность таких волокон – сильно дефектная из-за особенностей их получения. Поэтому величины прочности волокон, полученные их испытаниями вне композита, - невелики. Однако, если расплав матрицы в технологическом процессе получения композита смачивает материал волокна, эффективная прочность волокна



Puc. 5. Прочность бороалюминиевого композита (сплав матрицы содержит 1% Mg) в зависимости от времени второй стадии технологического процесса, идущей при температуре 520 °C Strength of a boron/aluminum composite with a matrix alloy containing 1% Mg versus time of the second stage of the technological process going at a temperature of 520 °C.

возрастает в 3 – 5 раз в результате залечивания поверхностных дефектов. Аналогичный эффект наблюдается и в отношении дефектов, возникающих в волокне в результате поверхностных реакций с расплавом матрицы – это относится уже не только к волокнам, получаемым методом внутренней кристаллизации [7,8].

4. Взаимодействие хрупкого волокна и металлической матрицы – трещиностойкость композита

Этот случай синергизма относится к металлическим сплавам и композитам с металлической матрицей. Наиболее эффективный путь повышения прочности металлических сплавав, основанный на торможении дислокационных движений и связанной с этим пластичности, приводит к тупику: с ростом прочности падает трещиностойкость, и это ограничивает применение высокопрочных сплавов в ответственных конструкциях. Тонкая подстройка структуры сплавов позволяет частично компенсировать эту тенденцию, направляя сплав в верхнюю зону корреляции между прочностью и трещиностойкостью (Рис. 6), однако эти возможности ограничены.



Puc. 6. Корреляция между прочностью и трещиностойкостью сталей и титановых сплавов [9] A correlation between the strength and fracture toughness of steels and titanium alloys [9]

Вторая причина, которая ограничивает возможности металлов в качестве основы конструкционных материалов, - относительно низкая величина удельного модуля упругости, постоянная для всех металлов (за исключением бериллия, - не вполне желательного металла по медицинским соображениям, и ниобия, характеризующегося провалом указанной величины). В этом смысле графит, бор, оксиды, карбиды и прочие соединения - основа керамики, намного предпочтительнее, но их прямое использование в конструкциях существенно ограничивает присущая им хрупкость. Но использование хрупких волокон в металлической матрице вызывает вопрос о трещиностойкости композитов. Этот вопрос впервые был поднят в работе Келли и Купера, измерявших работу разрушения в экспериментах на модельном композите с вольфрамовым волокном и медной матрицей [10]. Вольфрам моделировал хрупкое волокно. Полученный результат был легко объясним: работа разрушения падала с ростом объёмного содержания хрупкого волокна. В первых же опытах, проведенных командой автора настоящего обзора, измерявшей трещиностойкость бороалюминия в зависимости от содержания хрупкого волокна бора [11], был обнаружен обратный результат: в некотором интервале объёмных содержаний хрупкого волокна в пластичной матрице наблюдался рост трещиностойкости (Рис. 7).



Рис. 7. Зависимость критического коэффициента интенсивности бороалюминиевых композитов от содержания волокна

Critical stress intensity factor of boron/aluminium composites versus fibre volume fraction

Причина такого, в то время – неожиданного поведения, отличного от поведения вольфрам-медного композита в опытах Келли и Купера, состоит в отличии свойств волокон. Вольфрамовая проволока, будучи хрупкой, является весьма однородной по длине, не имеет достаточно грубых дефектов; поэтому разрушение волокна в композите происходит в плоскости макротрещины, в области максимальных растягивающих напряжений. Это очевидным образом уменьшает объём пластически деформированной матрицы и ведёт к уменьшению трещиностойкости. Волокна бора неоднородны по длине, поэтому в зоне концентрации напряжений перед кончиком трещины находят слабые точки в волокне вдали от плоскости исходной трещины, и волокно может многократно дробиться (Рис. 8), «размазывая» зону разрушения, при этом суммарная величина поглощения упругой энергии пластической деформацией матрицы может превышать соответствующую величину для материала матрицы, не содержащей хрупких волокон [12]. Заметим, что вклад в величину критического коэффициента интенсивности напряжений вносит и рост модуля Юнга композита с ростом содержания в нём высокомодульного волокна.



Puc. 8. Множественные разрушения волокон в окрестности поверхности разрушения бороалюминиевого композита. Исходная макротрещина-надрез расположена в правой части образца Multiply fibre breakage near crack surface in boron/aluminium composite. The original macrocrack-notch is located on the right side of the specimen

Важный вывод из сказанного: эффект повышения трещиностойкости композита вместе с ростом его прочности (и упругих характеристик) существенно отличает композиты с металлической матрицей от металлических сплавов, для которых достижение желательного баланса прочность-трещиностойкость (см. Рис. 6) является труднопреодолимой проблемой.

5. Взаимодействие хрупких компонентов в композите определяет нечувствительность композитов типа хрупкое-хрупкое к дефектам

Взаимодействие трещины со «слабыми» поверхностями проявляется в неоднородных структурах различными способами и с разнообразными структурными последствиями, могущими вести к полезному эффекту – торможению трещины, повышению трещиностойкости (как в рассмотренном выше случае композитов с металлической матрицей), так и к формированию квази-пластического поведения композитов с хрупкими компонентами. Этот случай представляет особый интерес, он стал предметом исследований и разработок во множестве исследовательских центров, начиная с работ Роже Налэ начала 80-х годов [13]. Обычная схема введения «слабой» поверхности в структуру композита – нанесение соответствующего материала в качестве покрытия на волокно.

В случае, например, оксид-оксидных композитов на непрерывное поликристаллическое волокно обычно наносится сильно анизотропный оксид – гексаалюминат кальция $6Al_2O_3$ ·CaO [14]. С применением метода внутренней кристаллизации (MBK), представляющего собой кристаллизацию расплава волокна в каналах металлической (как правило – молибденовой) матрицы, возникает возможность получать композитные волокна, состоящие из высокопрочной основы (например, сапфира) и «слабых» включений (например, - гексаалюмината кальция). Эта возможность реализована в [15]. Рост критического коэффициента интенсивности напряжений от величины ~9 МПа·м^{1/2} для чистой матрицы (хрупкой в результате рекристаллизации, прошедшей в технологическом процессе MBK, молибден) до~ 20-25МПа·м^{1/2} для должным образом кристаллизованных из смеси Al_2O_3 -CaO волокон, содержащих гексаалюминат кальция, определяется множественными расслоениями структуры перед кончиком надреза – трещины, как показано на Рис. 9.



Рис. 9. Цепочка расслоений (чёрные полосы) перед надрезом в композите с составными $(Al_2O_3-6Al_2O_3\cdot CaO)$ волокнами (тёмные полосы) и хрупкой молибденовой матрицей. Линейный размер микрофотографии 3.82 мм A chain of the delaminations (black strips) at the tip of notch in a composite specimen containing $Al_2O_3\cdot CaO$ composite fibres (dark bands) and brittle molybdenum matrix. Linear dimension of the micrograph is 3.82 mm

Измерения критического коэффициента интенсивности напряжений производятся на образцах, схематически показанных на Рис. 10, в испытаниях на изгиб, приближенных к стандарту ASTM-399, разработанному для металлических сплавов. Характер разрушения композита, иллюстрированный на микрофотографии Рис. 9, показывает, что применение этого стандарта весьма условно. Тем не менее, в отсутствие иного, он применяется вместе с предлагаемой им аппроксимацией:

$$K^* = \frac{3QLc^{1/2}}{2h^2w} \left[1.96 - 2.75\frac{c}{h} + 13.66\left(\frac{c}{h}\right)^2 - 23.98\left(\frac{c}{h}\right)^3 + 25.22\left(\frac{c}{h}\right)^4 \right]$$

где L – расстояние между опорами, c – длина надреза, h – высота образца, w – ширина образца. Размеры образцов в настоящей работе: $L \approx 60$ mm, $h \approx 15$ mm, $w \approx 5$ mm, $c \approx (0.4-0.5)h$. В силу упомянутой выше условности применения приведенной формулы, в качестве величины Q берётся максимум нагрузки.

В текущей серии экспериментов, во-первых, измеряются величины трещиностойкости композитов с хрупкой молибденовой матрицей и различными новыми оксидными волокнами и, во-вторых, измеряется прочность образцов без надреза, полученных по схеме Рис. 10 (справа) – с целью получения отношения величины прочности надрезанного и сплошного образцов. Величина прочности надрезанного образца получается при этом в испытаниях образца на Рис. 10 (слева) в пренебрежении концентрацией напряжений в нетто-сечении. Ниже излагаются результаты текущих экспериментов, более полная информация будет дана в отдельных публикациях.

В Табл. 1 приводятся результаты измерений трещиностойкойкости ряда композитов с новыми оксидными волокнами и хрупкой молибденовой матрицей (К*_{м₀}≈ 9 МПа•м^{1/2}). Эти данные требуют комментариев. Во-первых, в таблице, за исключением строк 1 и 2, даётся лишь состав исходной смеси порошков. В строках 4-7 - эта смесь была нацелена на получение эвтектических волокон YAP-YAG (YAlO₃-Y₃Al₅O₁₂). В



Puc. 10. Образец для измерения критического коэффициента интенсивности напряжений (слева). Схема разрезки основного образца для получения шести малых образцов для определения прочности композита (справа) A specimen for measuring critical stress intensity factor (left). Schematic of cutting the specimen to make six smaller specimens for measuring composite strength (right)

строках 8-10 - смесь сложных оксидов алюминия, иттрия и кальция; реальный состав исходной смеси после синтеза путём отжига на воздухе по данным рентгеноструктурного анализа содержит следующий ряд сложных оксидов: $Al_5Y_3O_{12}$ - Y_2O_3 - $YAlO_3$ - Al_2O_3 - $Al_2Y_4O_9$ - $CaAl_4O_7$. Образцы с перовскитом YAP получались из переплавленной смеси порошков стехиометрического состава. Строка 3 содержит информацию о композите с волокнами, близкими к эвтектическому составу муллит- ZrO_2 , о структуре которых можно судить по микрофотографии на Рис. 11. Разнообразие структур волокна связано, по-видимому, с особенностями кристаллизации расплава в условиях MBK. Кроме того, следует иметь в виду, что здесь представлены результаты первого эксперимента. Тем не менее, поведение композита с такими волокнами (см. ниже, Рис. 12) даёт основания для оптимизма в отношении перспектив такого типа волокон.

Наиболее значимый результат представлен на Рис. 12– корреляция между измеренным критическим коэффициентом интенсивности напряжения и отношением величины прочности надрезанного и сплошного образцов очевидна. Следует говорить не о зависимости, а лишь о корреляции, поскольку самоё определе-

Таблица 1

	Состав исходной смеси порошков оксидов	Скорость кристаллизации	К*
	масс %	мм/мин	МПа.м ^{1/2}
1	YAlO ₃	10	18.8
2	YAlO3	50	21.6
3	0.23Al ₂ O ₃ -0.10SiO ₂ -0.67ZrO ₂	250	21.3
4	0.45Al2O3-55%Y2O3	10	12.5
5		50	17.3
6		50	26.7
7		250	12.2
8	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -CaO: 0.7279-0.2320-0.04	10	22.1
9		50	22.2
10		50	25.4

Трещиностойкойкость композитов с новыми оксидными волокнами и хрупкой молибденовой матрицей



*Puc. 11. Типичные микроструктуры волокон, по составу близких к эвтектике муллит-ZrO*₂. *Typical microstructures of fibres close to mullite - ZrO*, *eutectic.*



Puc. 12. Отношением величин прочности надрезанного StengthN и сплошного Stength0 образцов в зависимости от критического коэффициента интенсивности напряжения The ratio if the values of notchet specimens to those of un-notched ones versus fracture toughness

ние *K*^{*} не является в данном случае вполне определённым. Важно заметить, что композиты с новыми оксидными волокнами и хрупкой матрицей ведут себя подобно металлическим сплавам: надрез образца лишь незначительно снижает прочность материала – в отдельных случаях это снижение составляет 10 – 20%.

6. Сопротивление окислению молибденовой матрицы в составе композита

Необходимость включения молибдена в состав жаропрочных и жаростойких сплавов с трещиностойкостью, достаточной для его использования в ответственных конструкциях тепловых машин, таких как газотурбинные авиационные двигатели, диктуется острой необходимостью повышения эффективности таких машин, с одной стороны, и практическим исчерпанием возможности повышения рабочих температур никелевых суперсплавов, во многом определявших и определяющих лицо, упомянутых двигателей. Это положение иллюстрируется на Рис. 13, данные об удельном расходе топлива газотурбинных двигателей взяты из книги [16]. Это стимулирует программу Beyond Nickel-Based Superalloys [17], нацеленную на разработку молибденового сплава с рабочей температурой 1300 °C. Эти сплавы должны прийти на замену ниобиевым сплавам, более чем 25-летняя история разработки которых завершается созданием материалов для рабочих температур около 1200 °C [18,19].





The history of nickel superalloys and decreasing specific fuel consumption of aviation gas turbine engines

Вообще говоря, разработка любого жаропрочного материала нацелена, прежде всего, на достижение должного баланса трёх основных характеристик крипостойкость (жаропрочность) – трещиностойкость – жаростойкость (сопротивление окислению). Остальные, многочисленные характеристики материала, необходимые для его сертификации, являются в той или иной степени производными от указанных.

По крипостойкости композиты с молибденовой матрицей и оксидными волокнами существенно превосходят молибденовые сплавы, разрабатываемые в настоящее время [20]. Это связано с тем, что сопротивление ползучести композита определяется, главным образом, прочностью волокна [7].

Трещиностойкость композита с металлической матрицей и хрупким волокном, как показано выше, не является лимитирующим фактором в силу особенностей формирования зоны разрушения перед кончиком трещины. Более того, композиты с молибденом в хрупком состоянии в качестве матрицы могут быть достаточно трещиностойкими (см. предыдущий раздел). В то же время, трещиностойкость современных молибденовых сплавов, достаточно жаростойких, остаётся на уровне величин, характерных для керамики, 10 - 12 МПа.м^{1/2} [21].

Сопротивление окислению молибдена в качестве матрицы до недавнего времени оставалось нерешённым вопросом. Однако, и эту задачу представляется возможным решить, основываясь на синергетических возможностях. Оказывается, выбор оксидных волокон должного химического состава делает молибден в композите в большой степени защищённым от катастрофического окисления вплоть до температур, по крайней мере, до 1300 °C [20,22]. Волокно, в составе которого имеется моибдат-образующий элемент (Y, Er, Tb и т.п.), определяя высокую крипостойкость композита и, во взаимодействии с матрицей, - высокую трещиностойкость, - взаимодействуя с оксидом молибдена, возникающим на поверхности молибдена, формирует молибдатную плёнку, которая защищает молибден от катастрофического окисления. Один пример такого рода дан на Рис. 14, более подробная информация – в [20,22].



Рис. 14. Кинетика окисления при 700°С трёх композитов с молибденовой матрицей и оксидными волокнами, содержащими редкоземельные элементы, в сравнении с поведением чистого молибдена, данные по которому получены при пониженном парциальном давлении кислорода и опубликованы в [23]

Oxidation kinetics at 700 °C of three Mo-matrix composites with oxide fibres containing rare earth elements and that of unreinforced molybdenum. The data for molybdenum are taken from Ref. [23], they have been obtained at a low partial oxygen pressure

Дальнейшее развитие этой идеи – в композитах с молибденовой матрицей и силицидными волокнами. Первые эксперименты [24] обнаружили высокую крипостойкость таких композитов при температурах до 1400 °C. Текущие корректировки состава силицидов дают композиты с кратковременной прочностью при 1400 °C, достигающей величин около 600 МПа, что означает ожидание длительной прочности на базе 1000 ч около 150 – 200 МПа.

7. Выводы

1. Взаимное влияние волокна и матрицы в композите может существенно изменить свойства компонентов; учёт этих изменений позволяет оптимизировать как структуру композита, так и технологию его получения.

2. Взаимодействие хрупких компонентов в композите определяет нечувствительность композитов типа хрупкое-хрупкое к дефектам. Новые оксидные волокна открывают новые возможности в разработке квази-пластичных композитов с хрупкими компонентами.

3. Армирование тугоплавкой матрицы волокнами должного хим. состава может на порядки уменьшить скорость окисления матрицы.

4. Рассмотренные подходы к анализу **формирования и разрушения** композитных структурах позволяют утверждать, что расширенная совокупность таких подходов формирует направление в науке о конструкционных композитах, которое следует называть технологической механикой композитов.

Автор благодарен всем работавшим и работающим с ним коллегам, как ушедшим от нас, и прежде всего, - А.В. Серебрякову, А.А. Хвостункову, В.И. Казьмину, Л.С. Кожевникову, В.П. Грязнову, так и ныне здравствующим, и прежде всего – А.Я. Мицкевичу, Н.А. Прокопенко, Н.И. Новохатской, А.А. Колчину, В.А. Чумичёву, синергетическое взаимодействие с которыми в ближайшие десятилетия позволит порадовать композитное сообщество новыми интересными результатами. Новые результаты в этой статье получены при поддержке РФФИ (проекты 14-08-01254 и 15-03-05415).

Библиографический список

1. Hall,I., Kyono,T., and Diwanji,A., On the fibre/matrix interface in boron/aluminium metal matrix composites, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 1743 – 1748

2. Kim,W.H., Koczak,M.J., and Lawly,A., Interface reaction and characterization in B/Al composites, In: *Proc. of the 1978 Intern. Conf. on Compos. Mater.* edited by B.Noton et al (Met. Soc. of AIME, New York, 1978) 487 - 505.

3. Mileiko, S.T., Sarkissyan, N.S., Serebryakov, A.V., and Trifonov, S.V., Structure and properties of boron-aluminium composites, *Comp. Sci. & Tech.*, **50** (1994) 423-430.

4. Darken, L.S., Diffusion in metals accompanied by phase change, Trans. AIME 150 (1942) 156 - 171.

5. Способ изготовления изделий из волокнистых композиционных материалов с металлической матрицей (Патент SU 1331097). Авторы: Милейко С.Т., Грязнов В.П., Сулейманов Ф.Х., Милейко Н.С., Михеев В.И. (на основе АС СССР от ~1985 г)

6. Mileiko, S.T., Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites, Compos. Sci. and Technol., 65 (2005) 2500-2513

7. Mileiko, S.T., Oxide-fibre/Ni-based matrix composites – III: A creep model and analysis of experimental data, *Compos. Sci. and Technol.*, **62** (2002) 195-204.

8. Mileiko, S.T., N.S.Sarkissyan, A.A.Kolchin, V.M.Kiiko, Oxide fibres in a Ni-based matrix – do they degrade or become stronger? *Journal of Materials: Design and Applications*, **218** (2004b) No L3, 193-200.

9. С.Т. Милейко, Композиты и наноструктуры, Композиты и Наноструктуры, 2009, №1, 6-37

10. <u>G.A. Cooper</u>, <u>A. Kelly</u>, Tensile properties of fibre-reinforced metals: Fracture mechanics, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **15**, #4, (1967) 279–297.

11. С.Т. Милейко, Н.М. Сорокин, А.М. Цирлин, Распространение трещины в боро-алюминиевом композите, *Механика Композитных Материалов*, 1976, № 6б 1010-1017. 12. Mileiko,S.T. and Suleimanov,F.Kh., A model of fatigue failure of metal matrix composites, Mechanica Compositnych Materialov, No 3 (1983) 427-434 (in Russian)

13. Naslain R., Fibrous ceramic-ceramic composite materials processing and properties, *J. de Physique*, 47 (1986) C-1-703 - C-1-715.

14. M.K. Cinibulk, Hexaluminates as a cleavable fiber–matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility *J European Ceram Soc* **20** (2000) 569-582.

15. S.T. Mileiko, A.A. Kolchin, V.M. Kiiko, N.I. Novokhatskaya, S.S. Manokhin, Composite oxide fibres grown by internal crystallisation method, Submitted to *Materials & Design*, 2015.

16. А. В. Логунов, Ю. Н. Шмотин, Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин, Москва, Наука и технологии, 2013.

17. M. Heilmaier, M. Krüger, H. Saage, J. Rösler, D. Mukherji, U. Glatzel, R. Völkl, R. Hüttner, G. Eggeler, Ch. Somsen, and T. Depka, Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys. *J. Metals*, **61**(7), 2009, p 61-67.

18.US Patent 7,704,335 published April 27, 2010.

19.Grammenos I, Tsakiropoulos P. Study of the role of Hf, Mo and W additions in the microstructure of Nb-20Si silicide based alloys. *Intermetallics*. 2011;**19:** 1612-1621.

20. С.Т. Милейко и Н.И. Новохатская, Об одной возможности построения жаропрочных жаростойких композитов с тугоплавкой металлической матрицей, *Композиты и наноструктуры*, 2012, № 4, 5-14.

21. J.A. Lemberg, M.R. Middlemas, T. Weingärtner, B. Gludovatz, J.K. Cochran, and R.O. Ritchie, On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt.%) alloys at ambient to elevated (1300oC) temperatures. *Intermetallics*, **20**(11), 2012, p 141-154.

22. Mileiko, S. T.; Novokhatskaya, N. I., <u>High temperature oxide-fibre/molybdenum-matrix composites of</u> <u>improved oxidation resistance</u>, *Journal of Materials Engineering and Performance* **24** (2015) 2836-284

23. 19 N.I. Morgunova, B.A. Klypin, V.A. Boyarshinov, L.A. Tarakanov, and Yu.A. Manegin, Molybdenum alloys. Moscow, Metallurgia (1975), in Russian.

24. Милейко, С.Т., Н.И. Новохатская, А.М. Столин, П.М. Бажин, Получение силицид-молибденовых композитов методом внутренней кристаллизации, *Композиты и Наноструктуры*, 2014, **6**, № 4, 185-197

REFERENCES

1. Hall,I., Kyono,T., and Diwanji,A., On the fibre/matrix interface in boron/aluminium metal matrix composites, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 1743 – 1748

2. Kim,W.H., Koczak,M.J., and Lawly,A., Interface reaction and characterization in B/Al composites, In: *Proc. of the 1978 Intern. Conf. on Compos. Mater.* edited by B.Noton et al (Met. Soc. of AIME, New York, 1978) 487 - 505.

3. Mileiko,S.T., Sarkissyan,N.S., Serebryakov,A.V., and Trifonov,S.V., Structure and properties of boron-aluminium composites, *Comp. Sci. & Tech.*, **50** (1994) 423-430.

4. Darken, L.S., Diffusion in metals accompanied by phase change, Trans. AIME 150 (1942) 156 - 171

5. Gryaznov VP, Suleymanov FH, Mileiko NS, Mikheev, Sposob izgotovleniya izdeliy iz voloknistyih kompozitsionnyih materialov s metallicheskoy matritsey (Patent SU 1331097) [A method of making products from fiber composite materials with a metallic matrix (SU Patent 1331097)]. (based on AS USSR from ~ 1985) (in Russian).

6. Mileiko, S.T., Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites, Compos. Sci. and Technol., 65 (2005) 2500-2513.

7. Mileiko, S.T., Oxide-fibre/Ni-based matrix composites – III: A creep model and analysis of experimental data, Compos. Sci. and Technol., **62** (2002) 195-204.

8. Mileiko, S.T., N.S.Sarkissyan, A.A.Kolchin, V.M.Kiiko, Oxide fibres in a Ni-based matrix – do they degrade or become stronger? *Journal of Materials: Design and Applications*, **218** (2004b) No L3, 193-200.

9. S.T. Mileyko, Composites and Nanostructures, *Kompozityi i Nanostrukturyi - Composites and Nanostructures*, 2009, <u>no1</u>, pp 6-37 (in Russian).

10. <u>G.A. Cooper</u>, <u>A. Kelly</u>, Tensile properties of fibre-reinforced metals: Fracture mechanics, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **15**, #4, (1967) 279–297.

11. S.T. Mileyko, N.M. Sorokin, A.M. Tsirlin, Propagation of the crack boro-aluminum composite, *Mehanika Kompozitnyih Materialov - Mechanics of Composite Materials*, 1976, <u>no 6b</u>, pp.1010-1017.

12. Mileiko,S.T. and Suleimanov,F.Kh., A model of fatigue failure of metal matrix composites, Mechanica Compositnych Materialov, No 3 (1983) 427-434 (in Russian).

13. Naslain R., Fibrous ceramic-ceramic composite materials processing and properties, *J. de Physique*, 47 (1986) C-1-703 - C-1-715.

14. M.K. Cinibulk, Hexaluminates as a cleavable fiber–matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility *J European Ceram Soc* **20** (2000) 569-582.

15. S.T. Mileiko, A.A. Kolchin, V.M. Kiiko, N.I. Novokhatskaya, S.S. Manokhin, Composite oxide fibres grown by internal crystallisation method, Submitted to *Materials & Design*, 2015.

16. A. V. Logunov, Yu. N. Shmotin, *Sovremennyie zharoprochnyie nikelevyie splavyi dlya diskov gazovyih turbin* [Modern nickel superalloys for gas turbine disks], Moscow, Nauka i tehnologii, 2013(in Russian).

17. M. Heilmaier, M. Krüger, H. Saage, J. Rösler, D. Mukherji, U. Glatzel, R. Völkl, R. Hüttner, G. Eggeler, Ch. Somsen, and T. Depka, Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys. *J. Metals*, **61**(7), 2009, p 61-67.

18. US Patent 7,704,335 published April 27, 2010.

19. Grammenos I, Tsakiropoulos P. Study of the role of Hf, Mo and W additions in the microstructure of Nb-20Si silicide based alloys. *Intermetallics*. 2011;**19:** 1612-1621.

20. S.T. Mileyko i N.I. Novohatskaya, On a possibility of building a high-temperature heat-resistant composites with refractory metal matrix, *Kompozityi i nanostrukturyi - Composites and nanostructures*, 2012, <u>no 4</u>, pp. 5-14.(in Russian).

21. J.A. Lemberg, M.R. Middlemas, T. Weingärtner, B. Gludovatz, J.K. Cochran, and R.O. Ritchie, On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt.%) alloys at ambient to elevated (1300oC) temperatures. *Intermetallics*, **20**(11), 2012, p 141-154.

22. Mileiko, S. T.; Novokhatskaya, N. I., <u>High temperature oxide-fibre/molybdenum-matrix composites of improved</u> oxidation resistance, *Journal of Materials Engineering and Performance* **24** (2015) 2836-284

23. N.I. Morgunova, B.A. Klypin, V.A. Boyarshinov, L.A. Tarakanov, and Yu.A. Manegin, Molybdenum alloys. Moscow, Metallurgia (1975), in Russian.

24. Mileyko, S.T., N.I. Novohatskaya, A.M. Stolin, P.M. Bazhin, Production of molybdenum silicide-composites by internal crystallization, *Kompozityi i Nanostrukturyi - Composites and Nanostructures*, 2014, 6, no 4, pp.185-197 (in Russian).