

# НОВЫЕ КОМПОЗИТЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ В ИНСТИТУТЕ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РАН

С. Т. Милейко

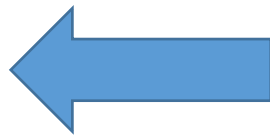
*Институт физики твердого тела РАН*

*Настоящее и будущее композитов. Технологии производства и переработки  
высокотехнологичных материалов, Москва, 21-10-2020*

Тони Келли, работая с модельными композитами с металлической матрицей в начале-середине 60-х годов, породил современное композитоведение



**В то же время Bill Watt со товарищи в RAE Farnborough изобрели способ получения углеволокна из полимерной нити**



**Родившись, КММ далее ушли в тень в результате всеобъемлющего, агрессивно-полезного распространения углепластиков, обязанных своим рождением**

**Возникшему после работ Келли пониманию в научных, инженерных в правительственных кругах России советского периода её Истории и, конечно же, стран по ту сторону железного занавеса, - пониманию необходимости замены в наиболее развитых и важных для общества областях техники (авиационной, ракетно-космической и др.) достигающих своего предельного уровня металлических сплавов принципиально новыми материалами, могущими обеспечить качественный скачок характеристик техники.**

**Родившись, КММ далее ушли в тень в результате всеобъемлющего, агрессивно-полезного распространения углепластиков, обязанных своим рождением,**

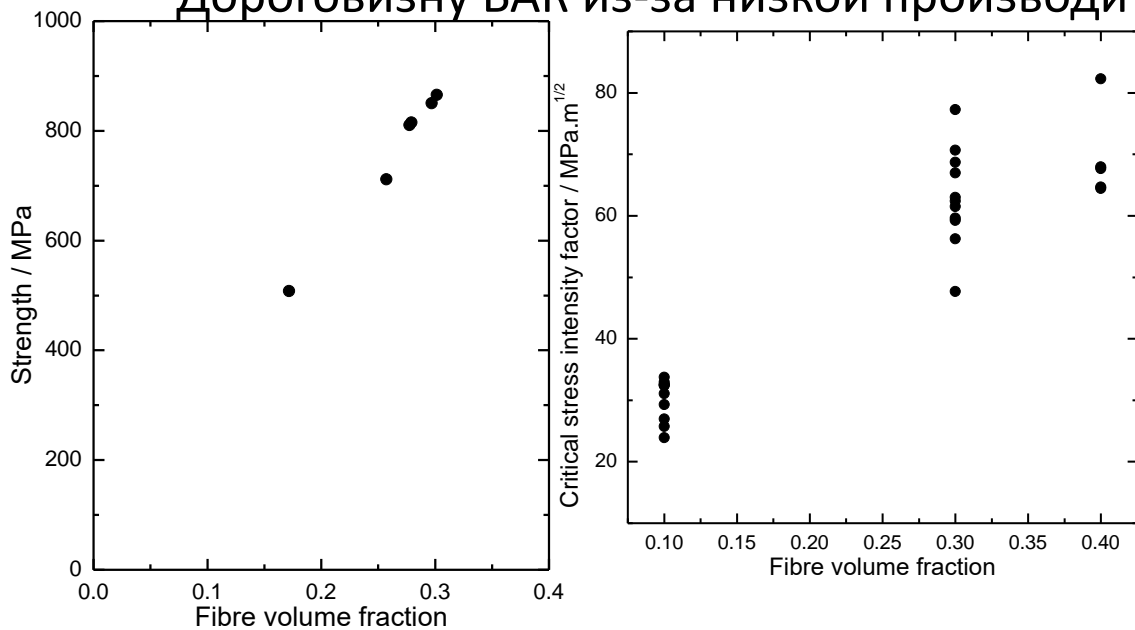
**Возникшему после работ Келли пониманию в научных, инженерных в правительственных кругах России советского периода её Истории и, конечно же, стран по ту сторону железного занавеса, - пониманию необходимости замены в наиболее развитых и важных для общества областях техники (авиационной, ракетно-космической и др.) достигающих своего предельного уровня металлических сплавов принципиально новыми материалами, могущими обеспечить качественный скачок характеристик техники.**



**А. Т. Туманов**

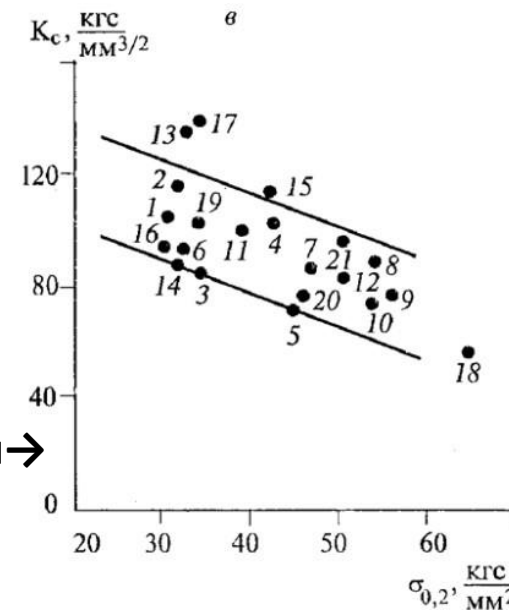
# Разработки боро-алюминиевого композита (БАК) и БАК-элементов конструкций в 70-е годы показали:

- Эффективность КММ в высоконагруженных конструкциях: элементы высоко-орбитальных космических аппаратов, глубоководных аппаратов и др.
  - Прочность при растяжении 1000 – 1250 МПа
  - Модуль Юнга в направлении армирования > 200 ГПа
  - Высокая трещиностойкость
  - Плотность 2.7 г/см<sup>3</sup>
- Дороговизну БАК из-за низкой производительности технологии получения волокна бора



← БАК

Алюминиевые сплавы →



С.Т. Милейко, Н.М. Сорокин, А.М. Цирлин, *Механика Композитных Материалов*, 1976, 1010-1017

С.Т. Милейко и Сулейманов Ф.Х., *Механика композитных материалов*, 1981 421 – 425

S.T. Mileiko, *Composites Part B* **116** (2017) 1-6



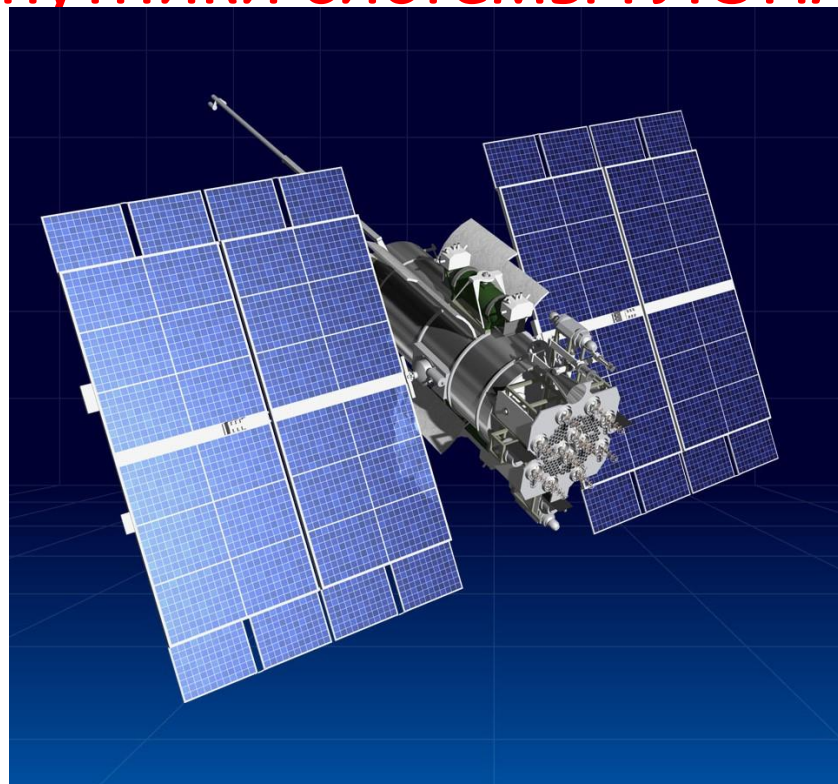
# Разработки БАК-элементов конструкций в 70-е годы:



# Первые спутники системы ГЛОНАСС (начало 80-х)



К.Г. Смирнов-Васильев



М.В. Решетнёв

<https://www.iss-reshetnev.ru/spacecraft/spacecraft-navigation/glonass>

**НПО Прикладной механики → ИФТТ АН СССР → ЦНИИМВ → ПО Полёт → НПО Прикладной механики**

**+ Буран + Глубоководные аппараты**

Как побороть недостаток (дороговизна) применительно к КММ для нормальных и повышенных температур?

Ответ напрашивается: использовать углеволокно...

Но твёрдо-фазная схема, эффективная для волокна бора диаметром  $\sim 140$  мкм, для непрерывного углеволокна не проходит: угле-нить состоит из «филаментов» диаметром 5 – 10 мкм.

**Жидкофазная технологическая схема в лоб:**

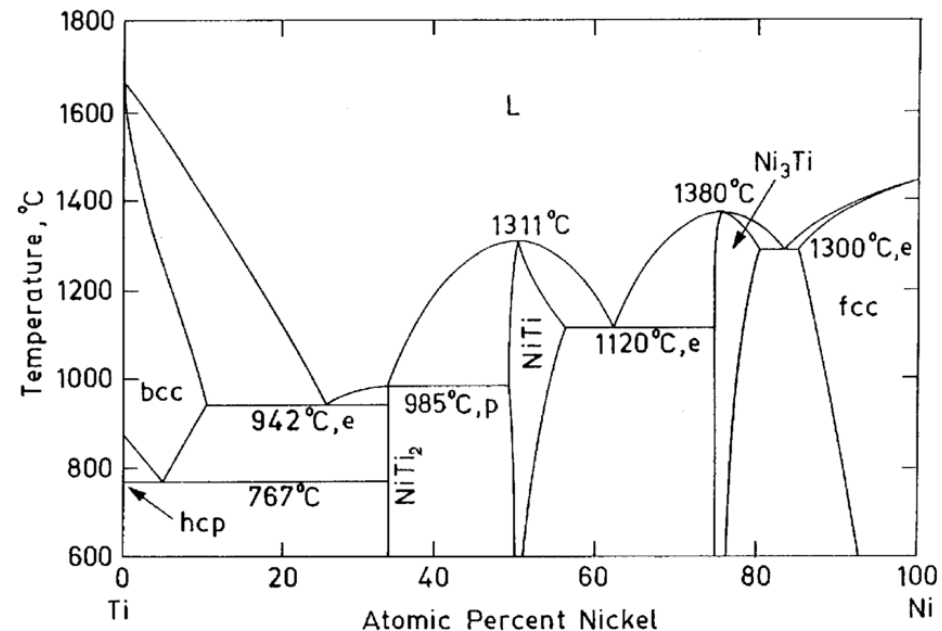
**Al-матрица: формирование карбида алюминия на поверхности волокна**

**Ti-матрица: при температуре плавления титана  $> 1600^\circ\text{C}$  волокно за доли секунды превратится в TiC**

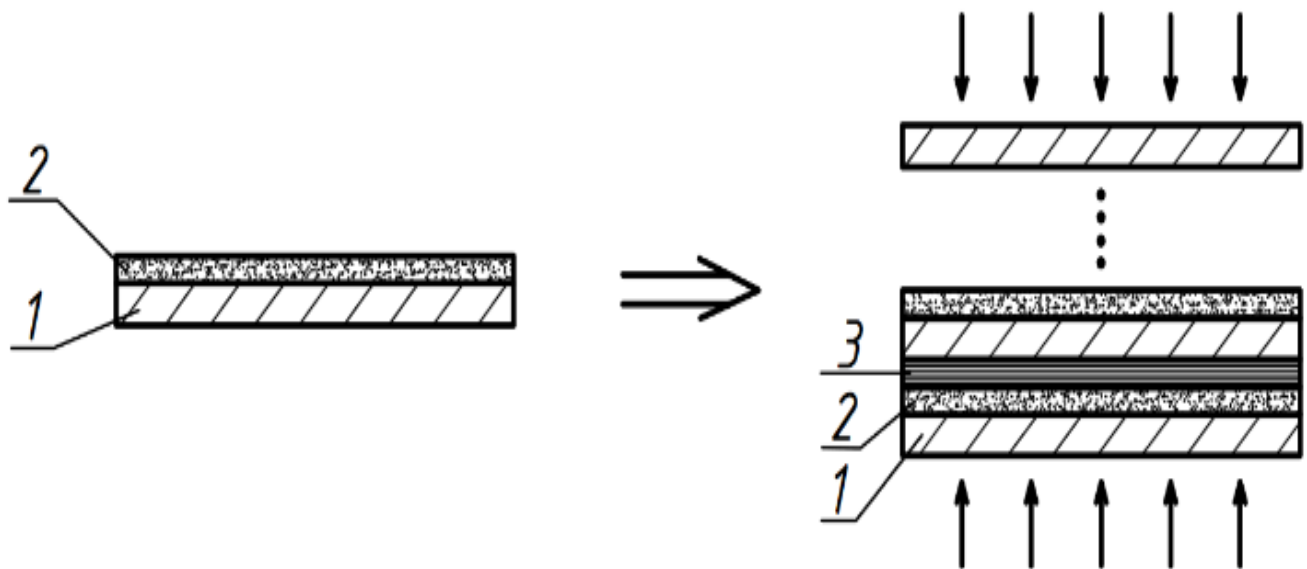


# Угле-титановые композиты

# Угле-титановый композит с промежуточной матрицей



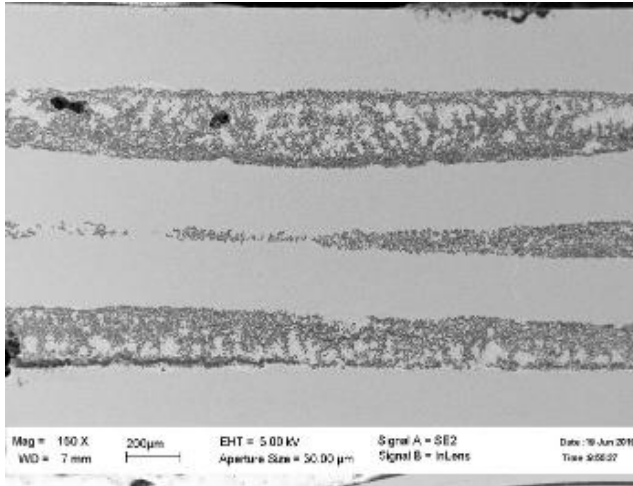
Вариант технологии (Патент ИФТТ RU [2 731 699](#))



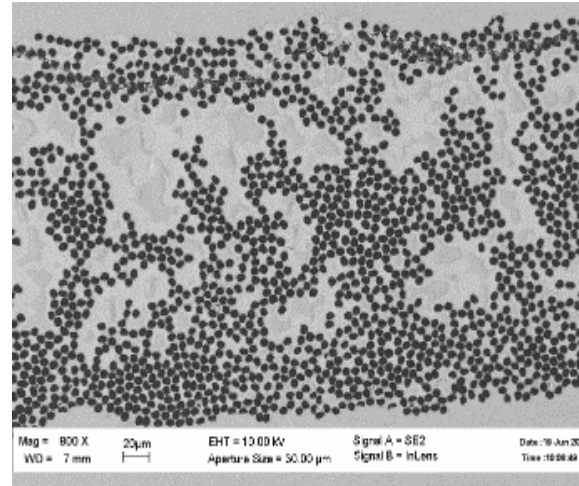
- 1: Слой основной титановой матрицы;
- 2: Слой, генерирующий промежуточную матрицу (например, Ti-Ni);
- 3: Слой углеволокна.

$$T \approx 1000^{\circ}\text{C}, t \approx 1 \text{ мин } q \approx 0.1 \text{ кгс/см}^2$$

# Угле-титановый композит с промежуточной матрицей: микроструктура (пример)



Общий вид



Армирующий слой

Параметры структуры:

Характеристики волокна и матрицы

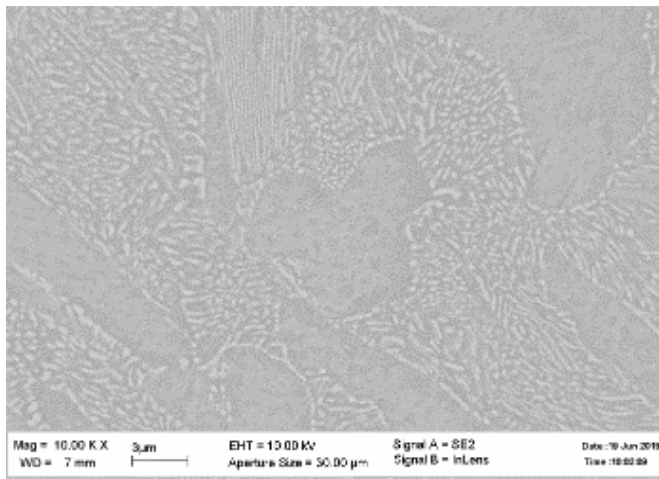
Объёмное содержание армирующего слоя

Объёмное содержание волокна в армирующем слое

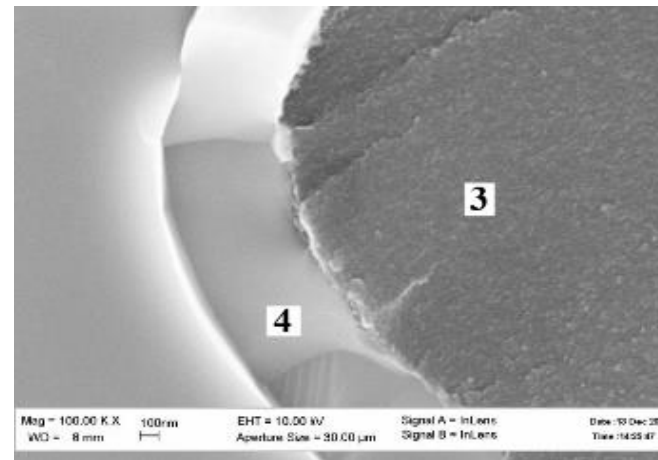
Состав матрицы в армирующем слое

Толщина слоя карбида титана

Прочность границ раздела (их 3 !)



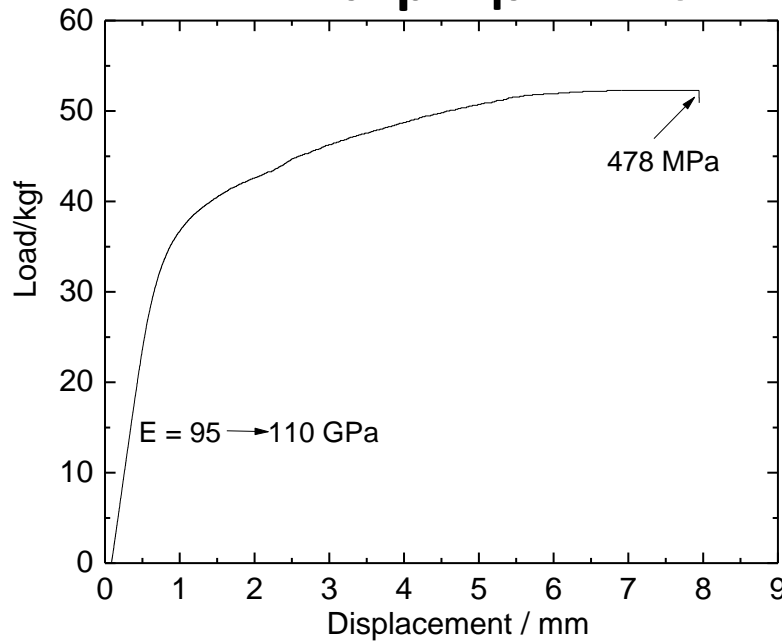
Промежуточная матрица  $Ti+Ti_2Ni$



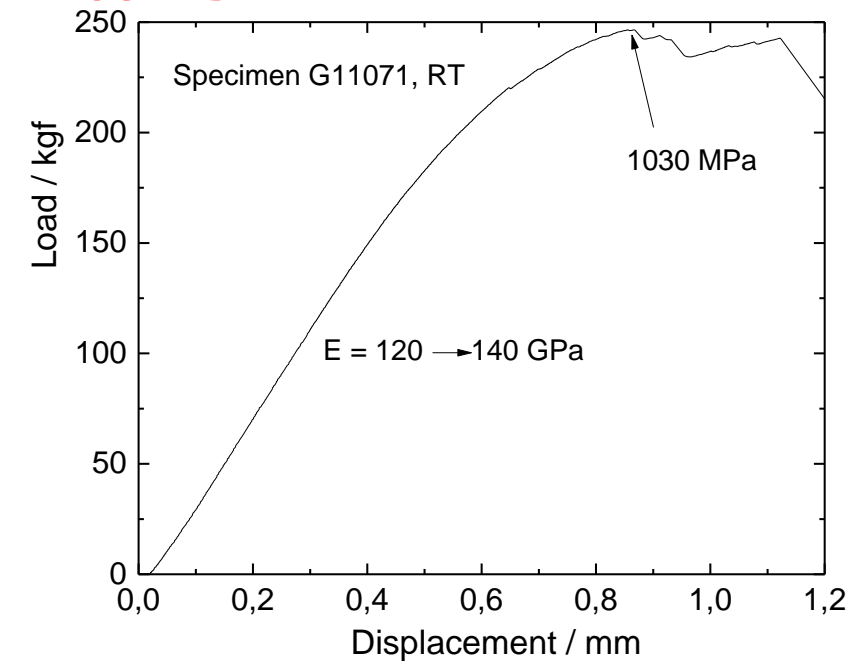
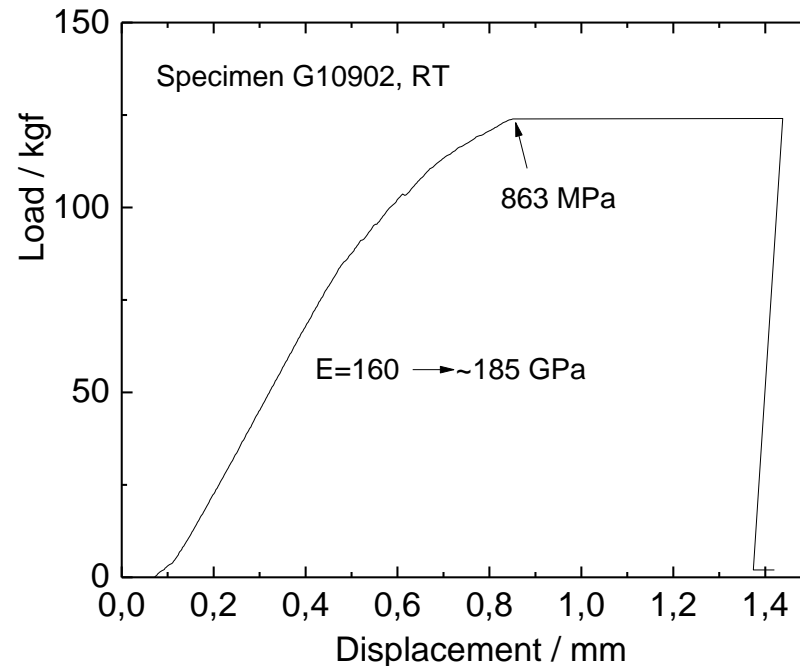
Волокно

# Угле-титановый композит с промежуточной матрицей: Механические свойства (Серия экспериментов с основной матрицей BT1-0)

## Матрица BT1-0



## Композиты



Принципиальные отличия угле-титана от углепластиков:

1. Предельная температура до  $500^{\circ}\text{C}$ , замена титана на никель –  $\sim 700^{\circ}\text{C}$
2. Малая анизотропия механических характеристик
3. Высокая трещиностойкость
4. «Гибкость» структуры: возможность подстройки под конкретные применения

«Гибкость» структуры:

Есть низко-прочные структуры (500 МПа) с высоким модулем Юнга (210 ГПа) и плотностью 3.22 г/см<sup>3</sup>

Трещиностойкость композитов:

$$K^* = 20 \dots 40 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$$

Замена ВТ1-0 на высокопрочные сплавы даст композиты с прочностью до 2000 МПа



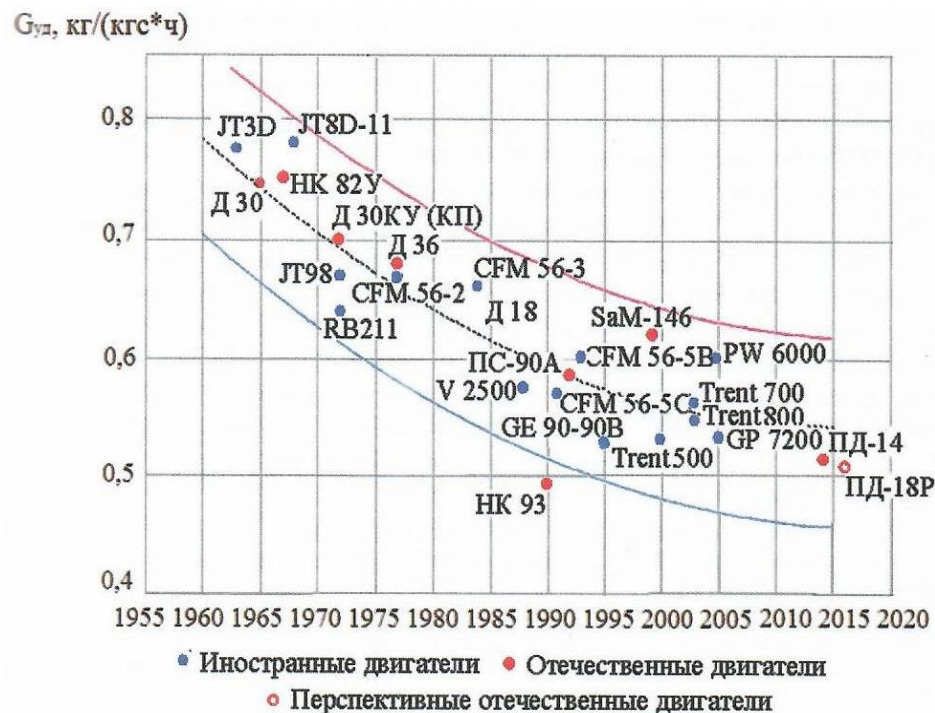
# Возможные применения угле-титана (вместо выводов)

- Лопатки компрессора низкого давления авиационного газотурбинного двигателя (**удельные величины прочности, модуля, малая анизотропия**): уменьшение веса, увеличение удельной тяги
- Корпуса глубоководных аппаратов (**удельный модуль!**): уменьшение веса
- Обшивка сверхзвуковых и гиперзвуковых ЛА (**температура!**): уменьшение веса
- Силовые элементы ЛА - шпангоуты, стрингера и др (**трещиностойкость**)
- Замена углепластиков в некоторых конструкциях ЛА (**малая анизотропия**)
- И др...

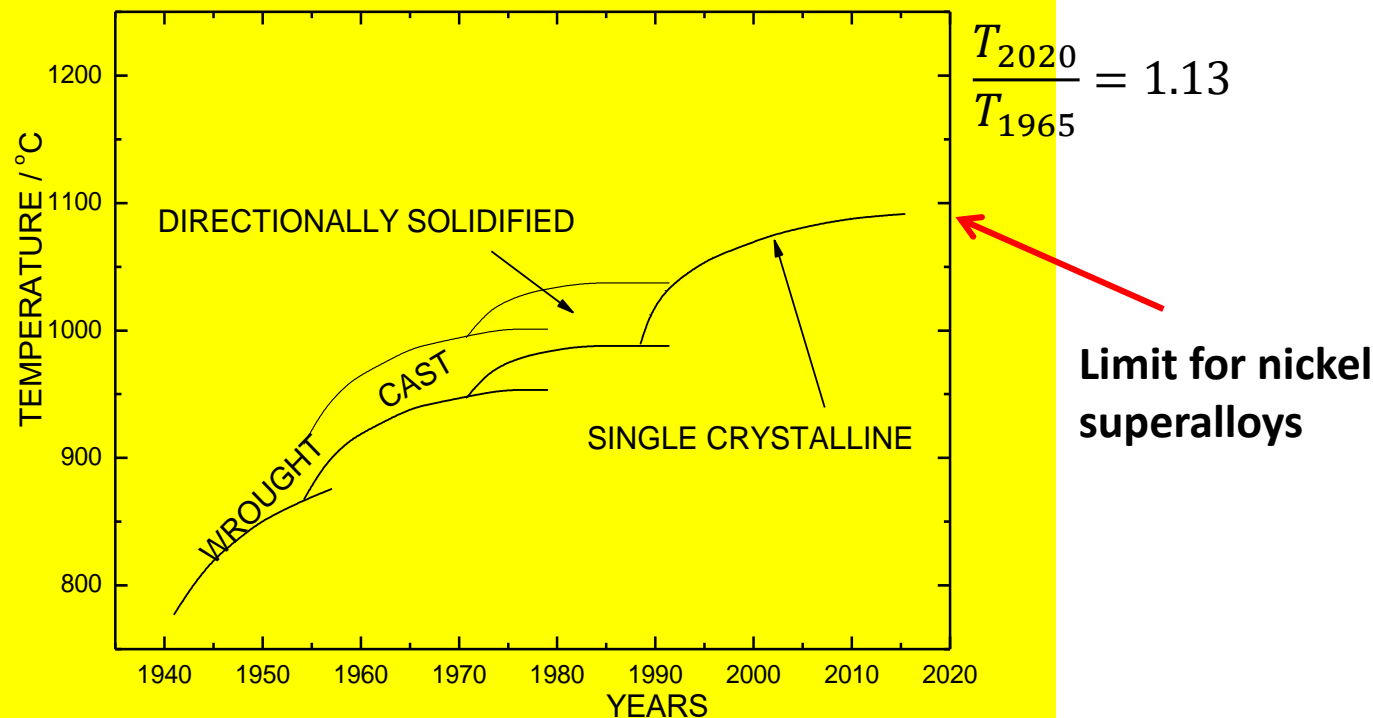
# Ультра-высокотемпературные оксид-молибденовые композиты

# Зачем?

$$\frac{G_{2020}}{G_{1965}} = 1.45$$



А.В. Логунов, Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин, Рыбинск, 2017



Программа Beyond Nickel Superalloys нацелена на разработку молибденовых сплавов с  $T = 1300^\circ\text{C}$  (работают около 15 исследовательских групп)

**Наши оксид-молибденовые композиты нацелены на  $1400^\circ\text{C}$  (одна группа пока)**

Оксид-ВЭС можно нацелить на  $1500^\circ\text{C}$

**Довести  $G_{уд}$  до  $\sim 0.4 \text{ кг}/\text{кгс}\cdot\text{час}$ , снизить выброс вредных веществ в атмосферу**

# Молибденовые сплавы и оксид-молибденовые композиты:

## ❑ Molybdenum alloys in the Mo-Si-B system

### ❑ Плюс:

- ❑ **Сопротивление окислению** (Berczik D. Oxidation resistant molybdenum alloy, US Patent 5,693,156 December 2, 1997)

### ❑ Минусы

- ❑ **Конфликт прочность – трещиностойкость** (S.T. Mileiko, *Metal and Ceramic Based Composites*, Elsevier, Amsterdam, 1997; R.O. Ritchie, **The conflicts between strength and toughness**, *Nature Materials*, **10** (2011) 817-822)
- ❑ **Низкая крипостойкость**

## ❑ Композиты с молибденовой матрицей

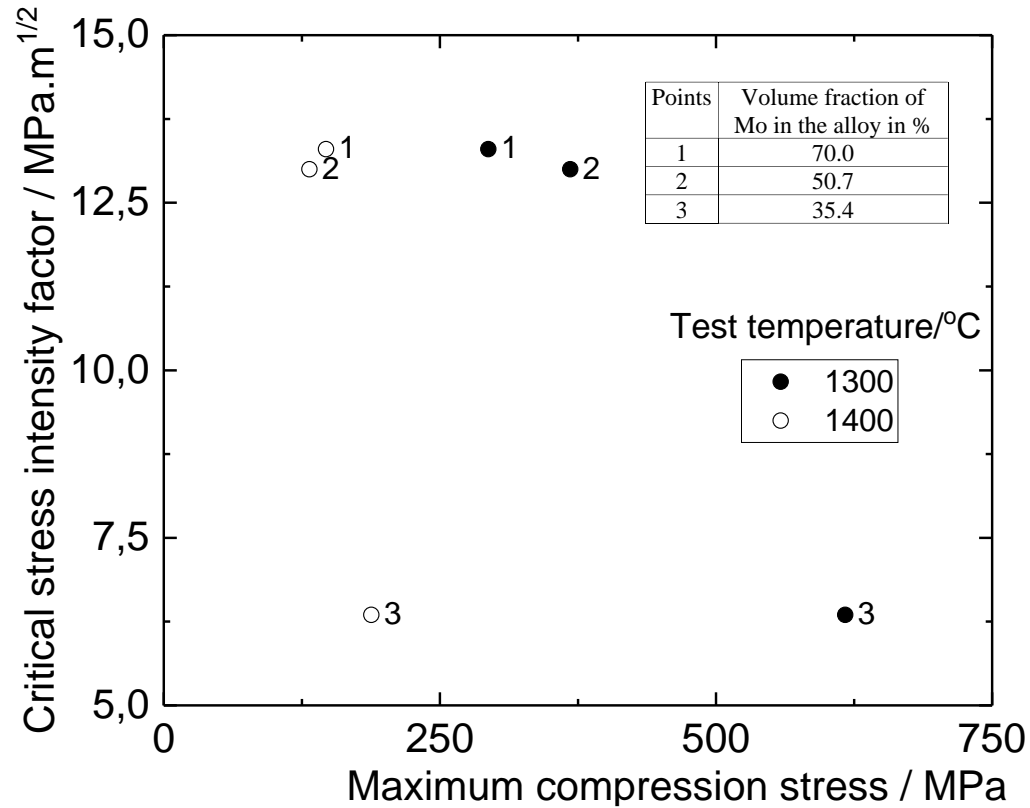
### ❑ Плюсы

- ❑ Трещиностойкость растёт вместе с ростом прочности
- ❑ Потенциально высокая крипостойкость (есть монокристаллические оксиды, крипостойкие до 1600°C)
- ❑ Относительная простота технологической схемы

### ❑ Минусы

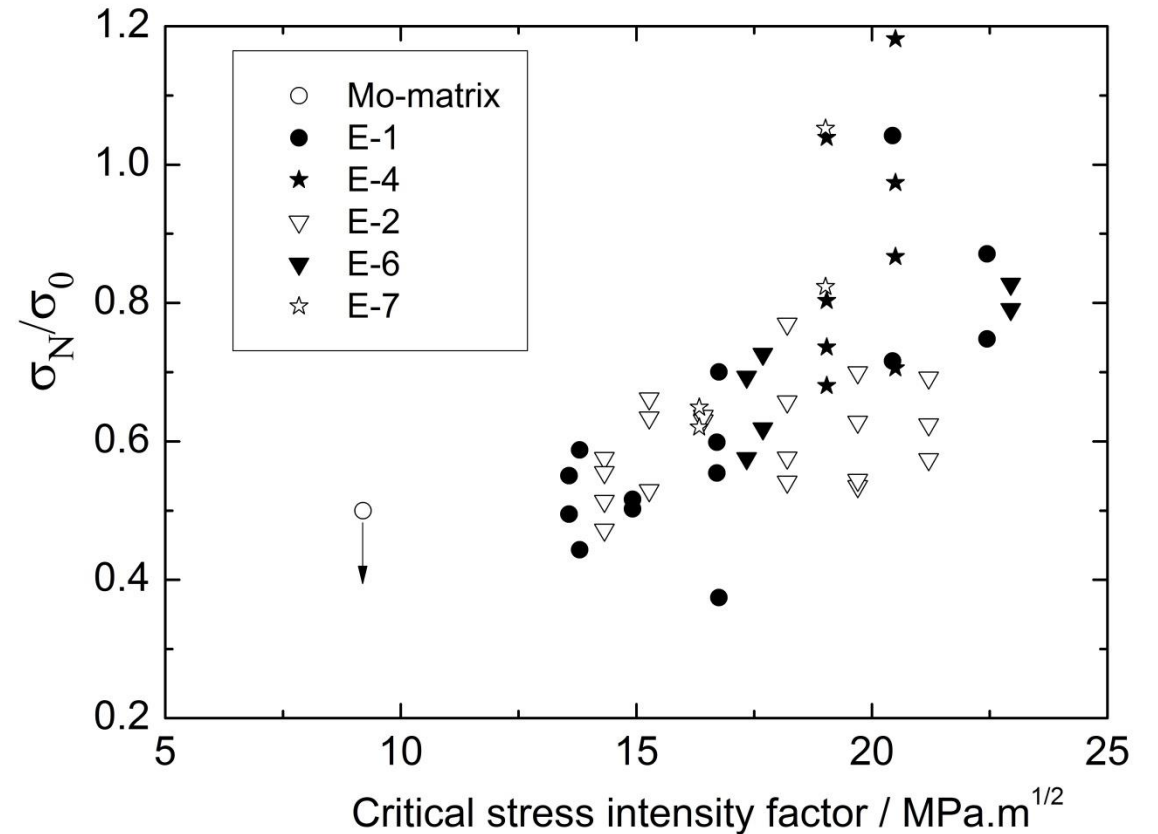
- ❑ Меньшее сопротивление окислению (матрица – чистый молибден)
- ❑ Относительно низкая крипостойкость (матрица – чистый молибден)

## Молибденовые сплавы ⇔



Krüger M, Jain P, Kumar K S, Heilmaier M 2014  
*Intermetallics* **48** 10

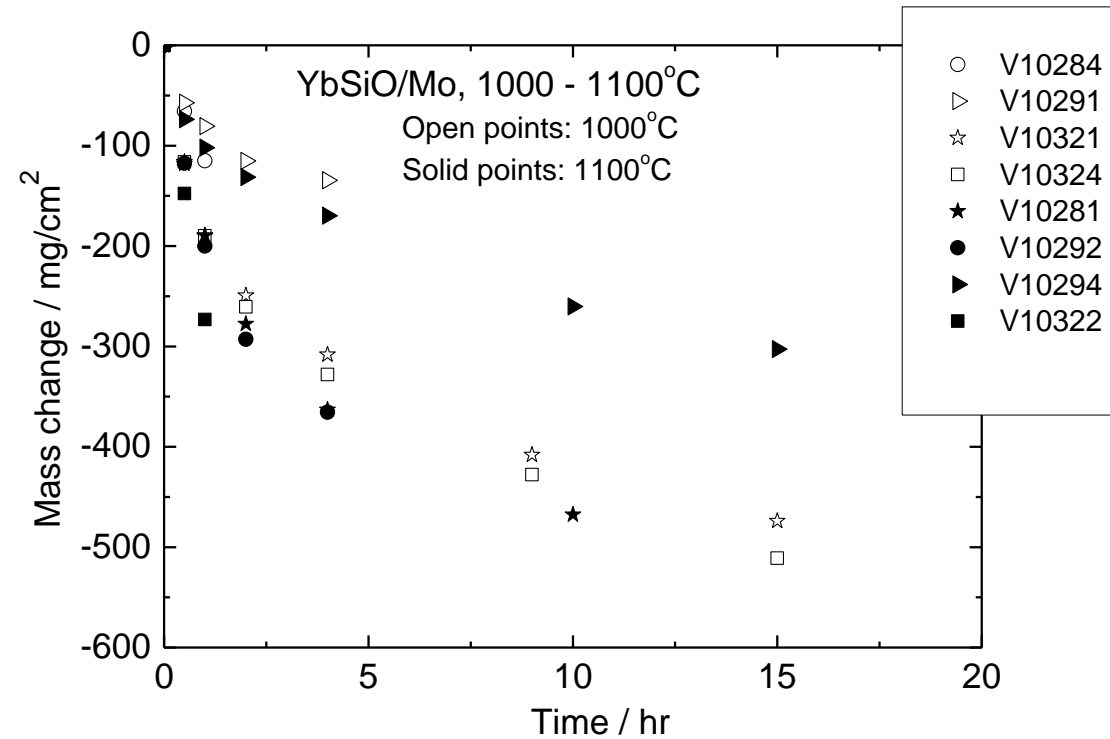
## Композиты оксид-чистый молибден



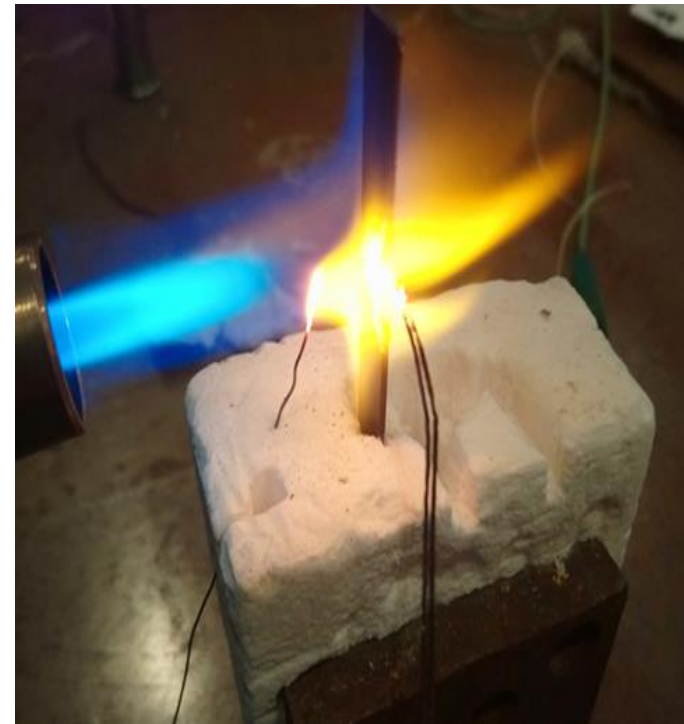
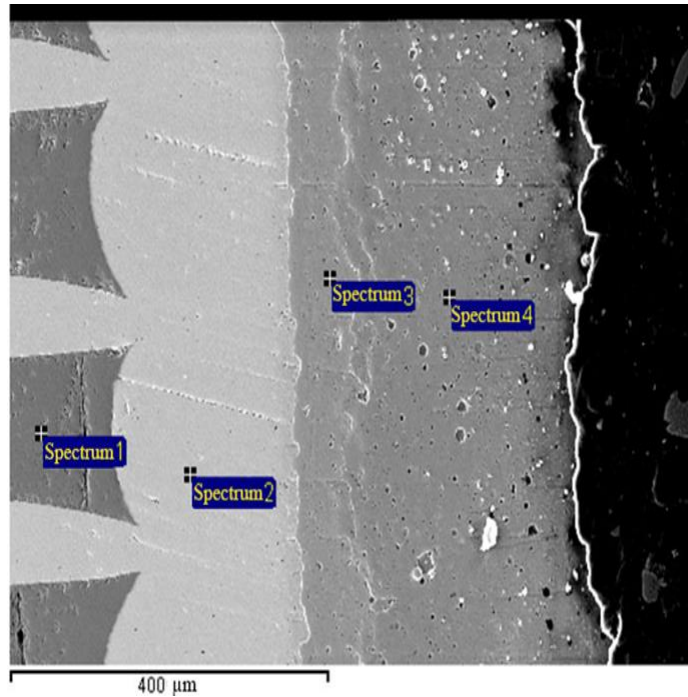
Mileiko ST, Chumichev VA, [Mullite-zirconia-fibre/molybdenum-matrix composites: Strength and damage tolerance](#), *Composites Part A*, 2018, 112,365-370



# Сопротивление окислению: Композиты оксид-чистый молибден










Ion-plasma method is used to coat YAP/Mo composites by yttrium molybdates  
 $Y_2Mo_3O_{12}$ ,  $Y_2MoO_6$ ,  $Y_6MoO_{12}$ , (Э.Л. Варданян, УГАТУ)

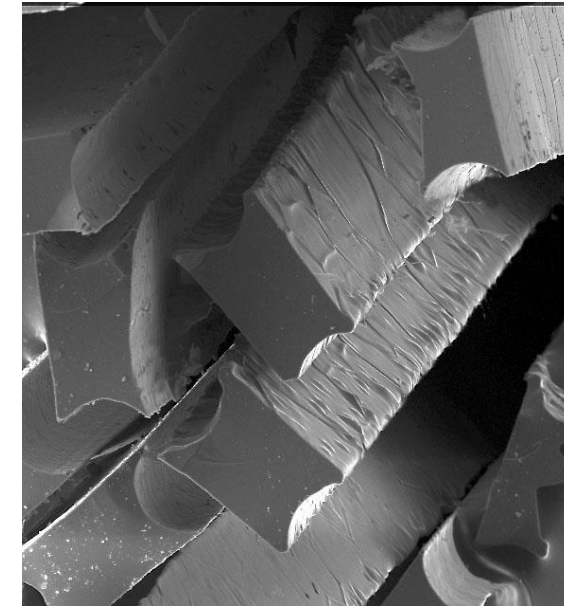
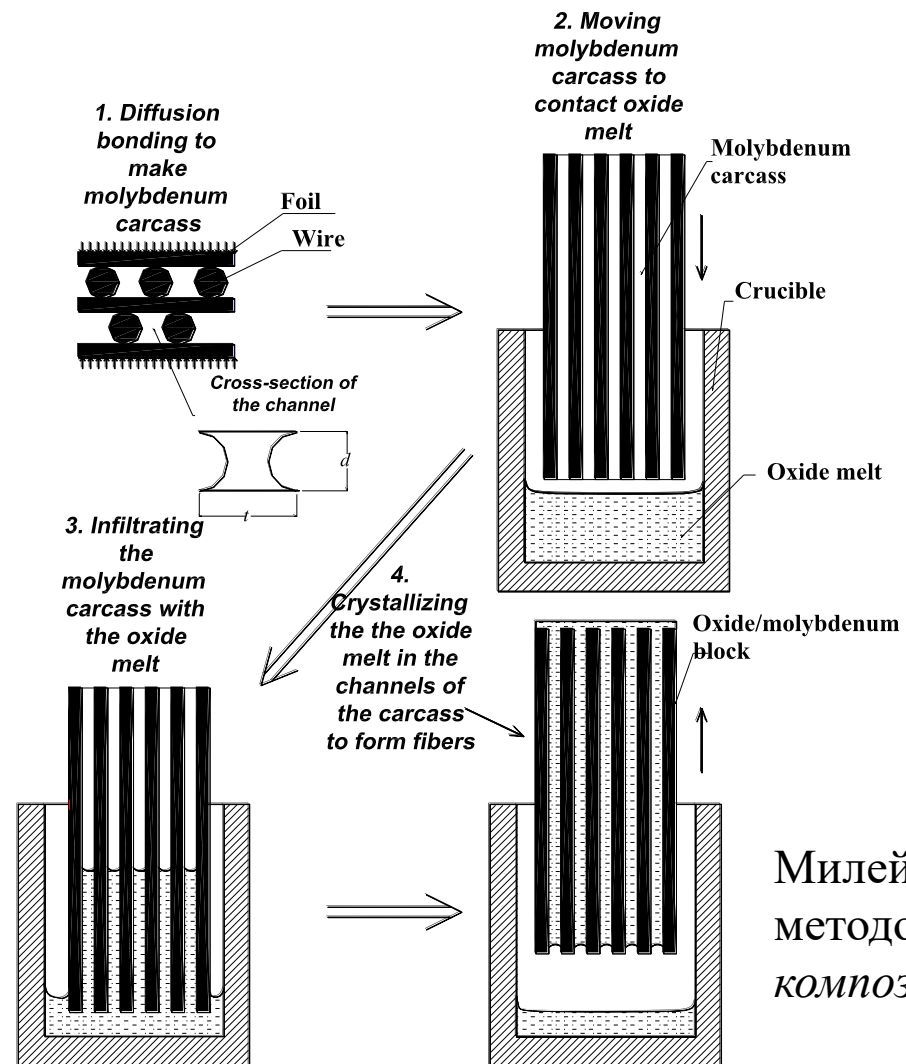


Testing the coated specimens  
in the flame of propane-butane torch  
(Б. Мыктыбеков, ЦИАМ)

Results of testing YAP/Mo composite specimens coated by three types of yttrium molybdates in the flame of a propane-butane torch.

Coatings→		$Y_2Mo_3O_{12}$		$Y_2MoO_6$		$Y_6MoO_{12}$	
	Original	Front surface	Rear surface	Front surface	Rear surface	Front surface	Rear surface
View of the coated composite specimens →							
	Temperature/°C→	1350	1100	1240	1000	1430	1180
Time/sec→	0	305		100		170	

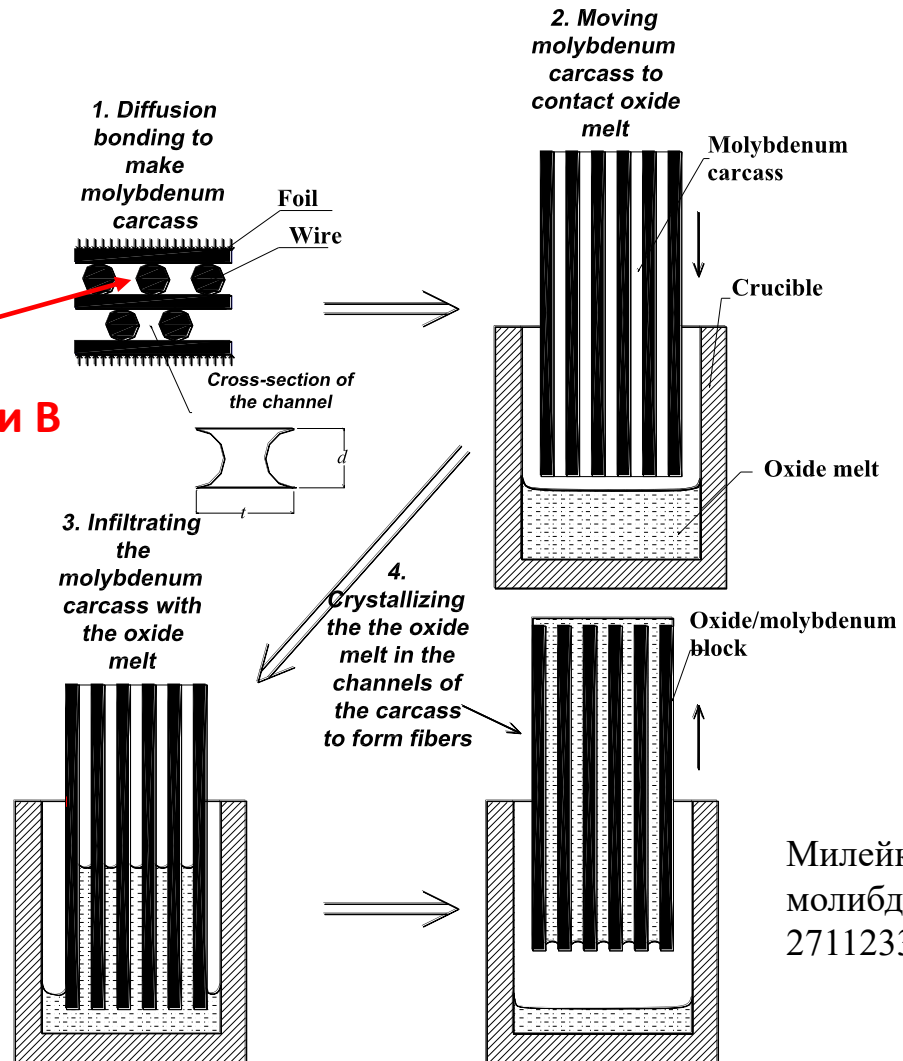
# Схема метода внутренней кристаллизации



Милейко С.Т. и Казьмин В.И. Получение композитов методом внутренней кристаллизации, *Механика композитных материалов*, 1991, №5, 898-908

# Модификация схемы внутренней кристаллизации:

Шликер, содержащий Si и В

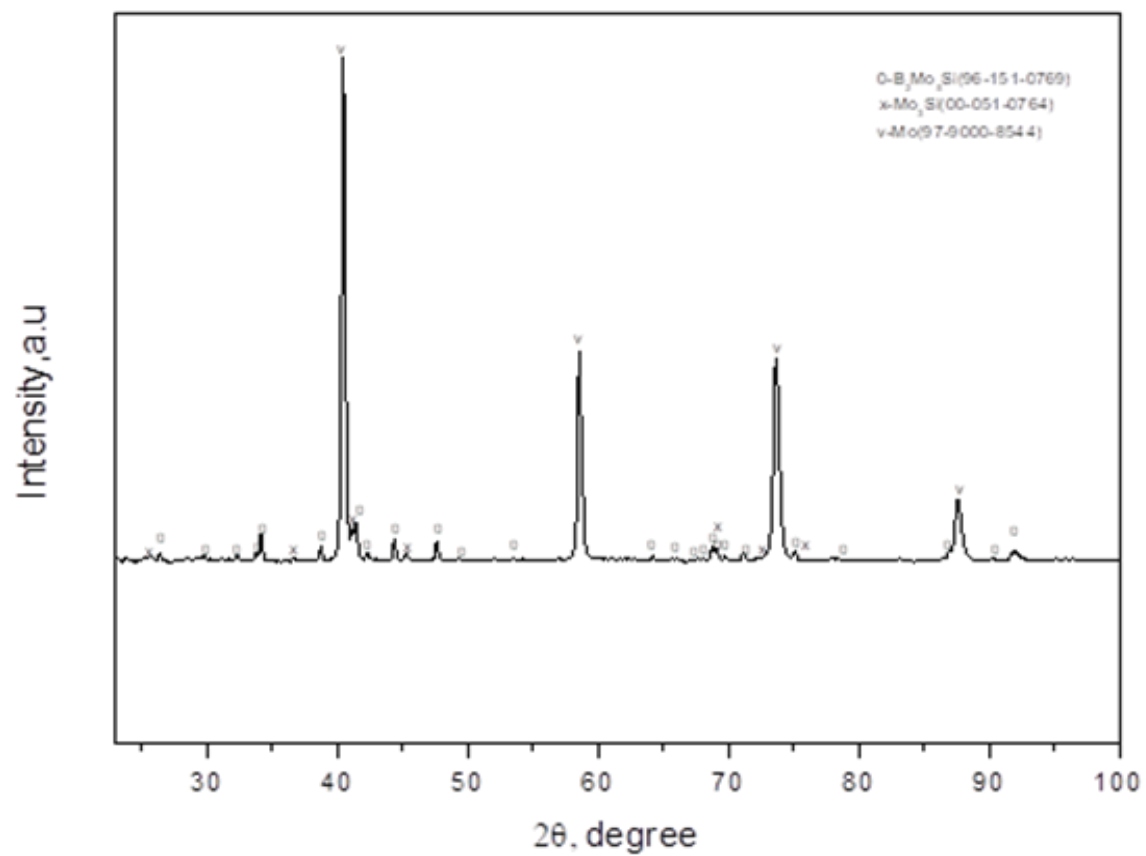


+ нагрев до ~ 2000oC

Милейко СТ, Колчин АА и др. Высокотемпературные композиты с молибденовой матрицей и способ их получения, Патент РФ № 27112333, Приоритет 29 марта 2019

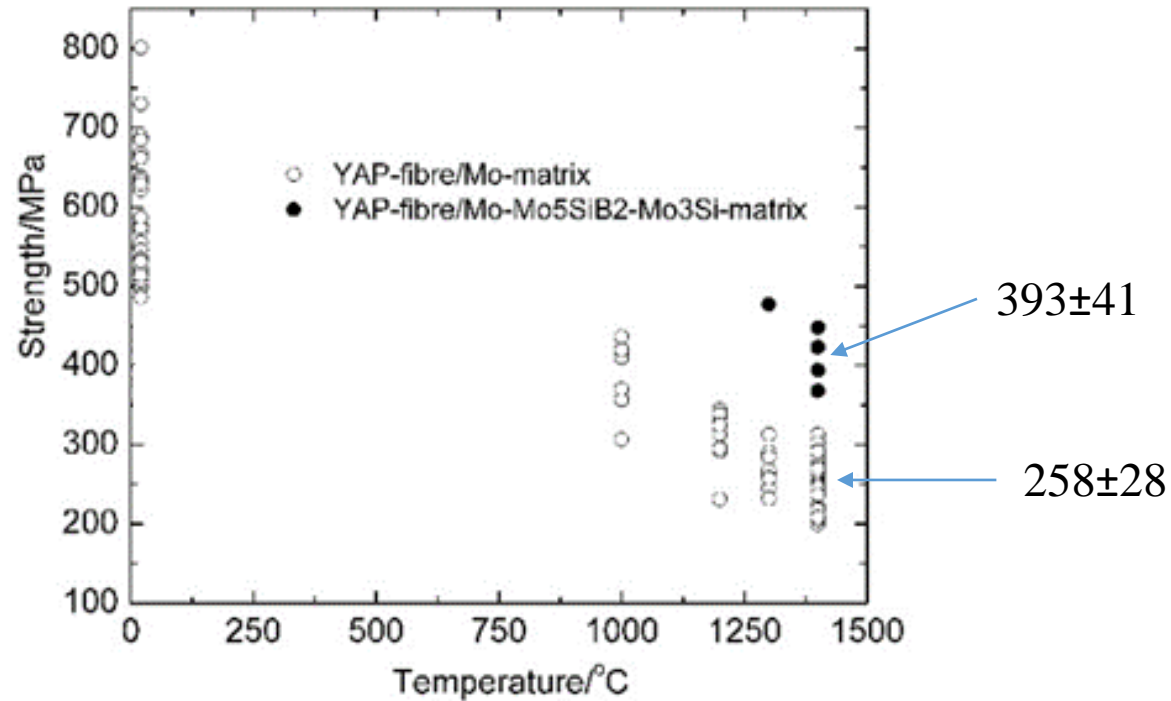


## Phase composition of the matrix, slurry # 4 (MoSi<sub>2</sub>+BN)



**Состав матрицы близок к сплавам системы Mo-Si-B, разрабатываемым в многочисленных зарубежных лабораториях**

## Прочность оксид-молибденовых композитов



## Крипостойкость

**Композит: Stress to cause 1% creep strain for 100 h = 85 – 90 МПа при температуре 1300°C**  
**Для современных Мо-сплавов эта величина < 50 МПа при температуре 1250°C**

## Трещиностойкость композитов с матрицей молибденового сплава: 2-ая серия экспериментов

Номер образца	L	h	w	c	Q	K*
	мм				кгс	МПа·м <sup>1/2</sup>
Z0080	52	14.17	3.95	6.56	208	<b>37.8</b>
Z0077	52	14.84	4.24	7.09	166.5	<b>27.5</b>
Z0075	52	14.85	4.26	7.33	98.3	17.0
Z0072	52	14.95	3.85	7.31	173.3	<b>32.3</b>
Z0071	40	14.1	4.49	4.20	205	16.2
Z0070	40	15.17	4.36	5.72	491	<b>44.0</b>

## Полученные и прирученные нами в последние два года оксид-молибденовые композиты

1. Демонстрируют механические характеристики, существенно превышающие характеристики молибденовых сплавов
2. Имеют важную особенность волоконных композитов: возможность создания структур, прочность и трещиностойкость которых растут одновременно
3. Характеризуются разбросом характеристик: результат нестабильности лабораторной технологии

**Сегодня мы видим пути существенного совершенствования лабораторной технологии и перехода к промышленной технологии получения турбинной лопатки, работающей при температуре 1400°C**

## Общий вывод:

Композиты с полимерной матрицей (прежде всего, углепластики) обеспечили качественный скачок характеристик во многих жизненно-важных областях, прежде всего в авиационной и ракетно-космической технике. В настоящее время эти композиты приближаются по «возрасту» к «зрелым» металлическим сплавам. Их возможности близки к исчерпанию.

## Общий вывод:

Композиты с полимерной матрицей (прежде всего, углепластики) обеспечили качественный скачок характеристик во многих жизненно-важных областях, прежде всего в авиационной и ракетно-космической технике. В настоящее время эти композиты приближаются по «возрасту» к «зрелым» металлическим сплавам. Их возможности близки к исчерпанию.

Композиты с металлической матрицей вышли из «пионерского возраста», но ещё не достигли зрелости. Повзрослев, они обеспечат новый, ещё более значимый скачок характеристик машин, прежде всего – вооружения и военной техники.



## Общий вывод:

Композиты с полимерной матрицей (прежде всего, углепластики) обеспечили качественный скачок характеристик во многих жизненно-важных областях, прежде всего в авиационной и ракетно-космической технике. В настоящее время эти композиты приближаются по «возрасту» к «зрелым» металлическим сплавам. Их возможности близки к исчерпанию.

Композиты с металлической матрицей вышли из «пионерского возраста», но ещё не достигли зрелости. Повзрослев, они обеспечат новый, ещё более значимый скачок характеристик машин, прежде всего – вооружения и военной техники.

Что это означает?

## Моя команда



НА Прокопенко



АА Колчин



ктн СН Галышев



ВА Чумичёв



И.Л. Петухов



О.В. Петрова

## Моя команда



НА Прокопенко



АА Колчин



кtn СН Галышев



ВА Чумичёв



И.Л. Петухов



О.В. Петрова



ОФ Шахлевич



Т.Г. Акоподжян  
ИСМАН РАН



дхн ВВ Кедров



кtn VM Прокопенко  
ИСМАН РАН



кtn ЭЛ Варданян  
УГАТУ



кtn Б Мактыбеков  
ЦИАМ

## и «примкнувшие»

Работа выполняется в рамках проектов РНФ 16-19-10624П и РФФИ 19-08-00804