

УДК 669.018.95

*А.Ю. Изотова¹, О.И. Гришина¹, А.А. Шавнев¹***КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА,
АРМИРОВАННЫЕ ВОЛОКНАМИ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-5-5

Титан и титановые сплавы являются очень привлекательными материалами для перспективных сфер применения благодаря их свойствам: низкой плотности, высоким механическим свойствам и коррозионной стойкости. Дальнейшее совершенствование необходимо для повышения их конкурентоспособности по сравнению с высокопрочными сталями или Ni-сплавами.

Одним из способов совершенствования титановых сплавов является их применение в качестве матрицы для композиционных материалов (КМ), армированных волокнами, которые обладают очень хорошими механическими свойствами, но издержки их производства довольно часто больше, чем у стандартных материалов. Однако стоит отметить, что при этом использование данных материалов в конструкциях самолетов (реактивный двигатель и фюзеляж) и применение в автомобильной промышленности растут быстрыми темпами.

Ключевые слова: *металлический композиционный материал, волокна бора, волокна карбида кремния, интерметаллид титана, титановый сплав.*

Titan and titanium alloys are very attractive materials for perspective fields of application due to their properties: low density, high mechanical properties, corrosion resistance. Further improvement is necessary to increase their competitiveness compared to high-strength steels or Ni-alloys.

One of the ways to enhance titanium alloys is to use them as a matrix in fiber-reinforced composites. Fiber-reinforced titanium matrix composites have very good mechanical properties, but costs of their production are often higher, than production of standart materials. However usege of these materials in aircraft manufacturing (jet engines and fuselage) and automotive industry is growing rapidly.

Keywords: *a metal composite material, boron fiber, silicon carbide fiber, an intermetallic compound of titanium, titanium alloy.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12.1. «Металлические композиционные материалы (МКМ), армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Одной из ключевых проблем создания перспективной авиационной техники являются разработка и внедрение новых газотурбинных двигателей (ГТД), обладающих высоким уровнем тяги, весовым и эксплуатационным совершенством, уменьшенной номенклатурой деталей при обеспечении более высокого ресурса, надежности и экономичности [1–8], совершенствование лётно-тактических характеристик самолетов и снижение их радиолокационной заметности [9, 10].

В последнее время происходят существенные перемены в стратегии создания и применения материалов [11]. Благодаря композиционным материалам (КМ) стал возможен новый качественный скачок в увеличении мощности двигателей, уменьшении массы машин и конструкций и повышении весовой эффективности транспортных средств и авиационно-космических аппаратов.

Металлические композиционные материалы (МКМ) можно разделить на следующие основные группы: прерывно-армированные, обычно называемые дисперсноупрочненными, и непрерывно-армированные (волокнисто-армированные) (рис. 1).



Рис. 1. Схематичное изображение типов металлических композиционных материалов (МКМ)

Армированные волокнами металлы – особый и сложный класс материалов. Они представляют собой наиболее обширную и разнообразную по составу группу КМ, для которой теоретические представления и практическая реализация, несмотря на очень значительные технологические трудности, развиваются наиболее существенно [12]. Это объясняется тем, что в КМ этого типа удастся реализовать наиболее высокие прочностные и термические характеристики, так как именно использование волокон дает наибольший упрочняющий эффект.

Основная функция волокон состоит в том, чтобы перенести большую часть прикладываемой нагрузки на КМ и таким образом обеспечить прочность. Максимальная прочность и жесткость, например, достигаются тогда, когда все волокна ориентированы по направлению приложенной нагрузки, и наоборот – прочность КМ гораздо ниже, если волокна ориентированы перпендикулярно приложенной нагрузке или если они распределены в материале хаотично. Однако прочность и анизотропию можно контролировать выбором волокон и их ориентированной упаковкой.

Практика показала, что путем подбора состава и свойств компонентов КМ можно обеспечить получение практически любых изделий с заранее заданным сочетанием эксплуатационных и технологических свойств [13].

К материалу матрицы КМ предъявляются следующие требования: значительное сопротивление окислению и высокая прочность при комнатной температуре. Между материалом волокон и матрицей не должно происходить химического взаимодействия при повышенных температурах [14].

При применении титановых сплавов в КМ открываются значительные возможности совершенствования технологических процессов и изделий. Титан и его сплавы имеют два основных преимущества по сравнению с другими конструкционными металлами, а именно: высокую удельную прочность (т. е. прочность, отнесенную к плотности) и отличную коррозионную стойкость в самых суровых атмосферных условиях, а также в ряде сильных химических реагентов. В некоторых областях применения немаловажное значение имеют и другие свойства титана – например, немагнитность,

высокая температура плавления, малый температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), биологическая инертность и т. д. Титановые сплавы имеют относительно низкую плотность (4500 кг/м^3) и обладают высокой прочностью. Но материалы не всегда обладают таким сочетанием свойств, которое требуется для деталей.

Если сравнивать механические и эксплуатационные свойства КМ на основе титановой матрицы и свойства традиционных титановых сплавов, то по ряду параметров КМ существенно их превосходят – имеют повышенную жесткость, высокое сопротивление ползучести и усталостному разрушению, а также обладают высокой износостойкостью.

Интенсивное развитие конструкционных КМ началось в 1960-х гг., когда благодаря успехам химической технологии появились высокопрочные и высокомодульные (обладающие высоким модулем упругости) волокна: борные, углеродные, карбидокремниевые, оксидные, органические волокна, нитевидные монокристаллы и др.

За последние десятилетия достигнут значительный прогресс в области разработки волокон, рассчитанных на применение при высоких температурах. При этом используются в основном керамические и оксидные волокна. Наряду с ними широкое применение находят также металлические волокна (проволоки) из сплавов и благородных металлов.

В табл. 1 приведены данные о свойствах наиболее употребляемых волокон [12].

Таблица 1

Свойства армирующих волокон [12]

Тип волокна	Температура плавления или размягчения, °С	Плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости, ГПа	Типичная толщина, мкм
Непрерывные стеклянные волокна					
Е-стекло	700	2,55	350	73,5	10
S-стекло	840	2,50	455	88,2	10
4Н-1	900	2,66	511	101,2	–
SiO ₂	1660	2,19	595	33,2	35
Поликристаллические волокна					
Al ₂ O ₃	2040	3,15	210	175	–
ZrO ₂	2650	4,84	210	350	–
Углерод/графит	3650	1,50	245	210	5
BN	2980	1,90	140	91	7
Металлические волокна					
W	3400	19,4	406	413	13
Mo	2620	10,2	224	364	25
Rene 41	1350	8,26	203	168	25
Сталь	1400	7,74	420	203	13
Be	1280	1,83	129	245	127
Керамические «усы»*					
Al ₂ O ₃	2040	3,96	2100	434	3–10
BeO	2570	2,85	1330	350	10–30
B ₄ C	2450	2,54	1400	490	–
SiC	2690	3,18	2100	490	1–3
Графит	3650	1,66	1991	425	–
Металлические «усы»					
Cr	1890	7,20	903	245	–
Cu	1083	8,92	299	126	–
Fe	1540	7,83	1330	203	–
Ni	1455	8,98	392	217	–

* «Усы» – иглообразные нитевидные высокопрочные монокристаллы.

Высокая прочность волокон объясняется их малым диаметром, так как вероятность того, что волокно содержит дефекты, способные вызвать хрупкое разрушение, падает с уменьшением поперечного сечения волокна. Нитевидные монокристаллы (или «усы»), имеющие практически совершенную, бездефектную структуру, обладают прочностью, близкой к теоретической. Для реализации в КМ свойств волокон служит матрица, которая объединяет все компоненты КМ, защищает волокна от внешнего воздействия, способствует равномерному распределению нагрузки между отдельными волокнами и позволяет создавать детали требуемой формы и размеров.

Композиционные материалы на основе титановой матрицы изготавливают при довольно высоких температурах (800–1000°C). Наиболее распространенными упрочнителями для титановой матрицы являются волокна молибдена, бериллия, бора, оксида алюминия, карбида кремния.

Композиционные материалы на основе титановой матрицы

В качестве упрочнителей титана и его сплавов применяют металлические волокна из молибдена, вольфрама, бериллия и др. Например, КМ системы Ti–Mo получают методом динамического горячего прессования заготовок типа «сэндвич» в вакуумированных контейнерах. Такое армирование позволяет повысить длительную прочность по сравнению с матрицей и сохранить прочность при высоких температурах. Одним из недостатков КМ системы Ti–Mo является высокая плотность, что снижает удельную прочность этих материалов. В КМ системы Ti–Be взаимодействие при температуре <700°C отсутствует. Выше этой температуры возможно образование хрупкого интерметаллида, при этом прочность волокон практически не изменяется. В табл. 2 приведены свойства КМ на основе титановой матрицы, армированной бериллиевой проволокой.

Таблица 2

Свойства композиционных материалов (КМ) с матрицей системы Ti–6Al–4V, армированных бериллиевой проволокой [12]

Способ получения КМ	Проволока из Be			Композиционный материал		
	состав	диаметр, мм	σ_b , МПа	содержание волокна, %	σ_b , МПа	модуль упругости, ГПа
Горячее вакуумное прессование: проволока+лист проволока+фольга	Химически чистая	1,5	650	50	700	195
	То же	1,5	650	50	810	212
	Металл+0,2% BeO	0,5	980	43	940	184
Совместная экструзия+ прокатка	То же	0,95	600	38	810	172
Совместная экструзия	–«–	0,95	600	0	770	183

Композиционный материал системы Ti–B

Поскольку волокна бора хрупкие, то для получения компактных композиций чаще всего используют диффузионную сварку в вакууме (рис. 2). Длительная выдержка КМ системы Ti–B при температурах >800°C под давлением приводит к образованию хрупких боридов титана, разупрочняющих композит.

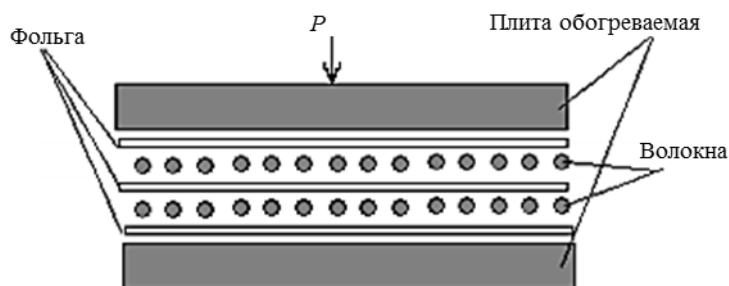


Рис. 2. Схема получения металлического композиционного материала (МКМ) с помощью диффузионной сварки

Первые работы отечественных ученых по получению КМ системы Ti–V были проведены еще в 70-х годах прошлого века. Технология диффузионной сварки под давлением в вакуумном пакете принята в качестве метода получения КМ (на основе титана), состоящего из чередующихся слоев бора и титана. В качестве исходных материалов для изготовления образцов КМ системы Ti–V служили борное волокно диаметром 85–100 мкм, намотанное на шпули, и фольга из титановых сплавов марок BT15 и BT23 толщиной 50 мкм в виде пластин. В результате проделанной работы получить качественный образец КМ не удалось.

В связи с этим борные волокна без покрытий практически не применяют для упрочнения КМ на основе титановой матрицы. Для этих целей применяют волокно «борсик». Следует отметить, что из-за весьма высокого уровня прочности современных титановых сплавов и сравнительно малой плотности эффект от упрочнения их борными волокнами не очень велик. В настоящее время КМ системы Ti–V, полученный методом диффузионной сварки при температуре 800–880°C, имеет $\sigma_b=900$ МПа при объемной доле волокон 0,36.

Композиционный материал системы Ti–Al₂O₃

Соединение Al₂O₃ имеет близкие с титаном температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР), что решает проблему остаточных напряжений при обработке. Для уменьшения высокой стоимости КМ, армированных моноволокнами, проведены работы по получению КМ на основе титановой матрицы с более низкой ценой, наполненные жгутообразными волокнами оксида алюминия (рис. 3). Использовали волокна оксида алюминия со средним диаметром 12 мкм в форме жгутов. Для решения проблемы взаимодействия между волокнами и титановой матрицей, волокна покрывали различными материалами, среди которых лучше всех проявил себя Y₂O₃.



Рис. 3. Неупорядоченные волокна в системе Ti–Al₂O₃

Композиционный материал системы Ti–SiC

Первое упоминание о попытке изготовления КМ системы Ti–SiC относится также к середине 70-х годов прошлого века. На тот момент стали доступны первые SiC-волокна, произведенные фирмами Avco (США) и British Petrol (BP, Великобритания). Однако выяснилось, что на механические свойства композита значительное влияние оказывает реакция между волокном и матрицей. При этом взаимодействие титана с волокнами SiC меньше, чем с волокнами бора. С начала 80-х годов прошлого века для защиты от непосредственного контакта с титановой матрицей SiC-волокна покрывали дополнительным защитным слоем с высоким содержанием углерода. В результате для композитов впервые получили прочностные свойства, которые в первом приближении соответствовали теоретическим значениям по правилу смешения.

Материалы системы Ti–SiC имеют высокие значения предела ползучести при определении внеосевой прочности. В настоящее время при производстве данных КМ используются технологии магнетронного распыления и горячее изостатическое прессование (ГИП). Для предотвращения при повышенной температуре химического взаимодействия между волокном и матрицей используют защитные покрытия волокон и метод фазовой сегрегации. На рис. 4 представлена микроструктура армирующего волокна SiC в титановой матрице [14].

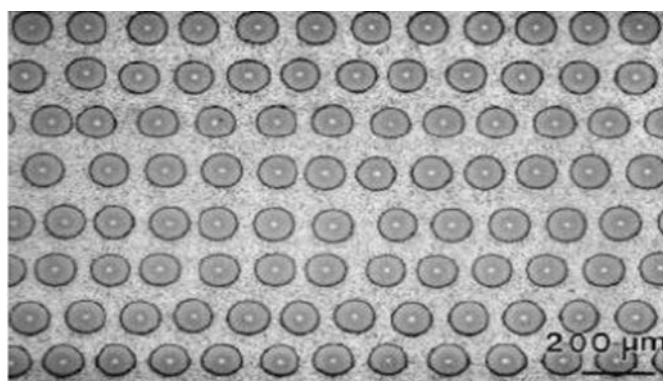


Рис. 4. Микроструктура волокон SiC в титановой матрице

После 40 лет разработок в области армирования титановых сплавов для сокращения зоны реакции между карбидом кремния и матрицей SiC-волокна были адаптированы для нанесения покрытий из пироуглерода. Во время воздействия повышенной температуры уменьшается толщина покрытия волокна, в то время как реакционный слой увеличивается.

В настоящее время зарубежными фирмами активно разрабатываются и внедряются в авиационные изделия КМ на основе титановой и интерметаллидной матриц, армированных непрерывными волокнами SiC [15].

Таким образом, для получения КМ на основе титановой матрицы с оптимальными свойствами допустима определенная степень взаимодействия компонентов, интенсивность которой регулируется подбором соответствующего состава матрицы, защитными покрытиями либо применением высокоскоростных и низкотемпературных методов изготовления.

При производстве КМ на основе титановой матрицы используют различные технологии, в том числе порошковые. При использовании порошковых технологий необходимо применять компактирование, которое включает холодное прессование и спекание, ГИП или прямую экструзию порошка. Холодное прессование является самым оптимальным по затратам методом, а ГИП отличается более высокой стоимостью, однако

обеспечивает значительно меньшую пористость. Эффективность данного метода повышается по мере увеличения обрабатываемой партии.

В зависимости от особенностей свойств материалов разработано значительное количество различных технологических приемов, позволяющих изготавливать достаточно широкую номенклатуру изделий. Данных о таких процессах в научно-технической литературе достаточно мало, так как для этого необходимы длительные дорогостоящие исследования, которые обеспечивают ускоренное развитие наукоемких оборонных отраслей, таких как аэрокосмическая, производство вооружений, средств обороны и защиты [12].

Следует отметить, что при создании перспективных ГТД на рабочие температуры до 500–700°C необходимость разработки КМ на основе титановых сплавов приобретает особую значимость. В течение последних лет наблюдается растущий интерес к КМ на основе интерметаллидов титана, таких как TiAl или Ti₃Al, благодаря сочетанию низкой плотности и высоких прочностных характеристик при повышенных температурах (>600°C), хорошей стойкости к окислению и ползучести [15, 16].

Использование КМ на основе титановой, в том числе интерметаллидной, матрицы в лопатках компрессора низкого и высокого давления позволяет снизить массу лопаток на 30% по сравнению с неупрочненными титановыми сплавами и никелевыми суперсплавами (табл. 3) [15, 17–19].

Таблица 3

Сравнительные характеристики металлических композиционных материалов на основе титановой и интерметаллидной матрицы и никелевого суперсплава [15, 18]

Свойства	Значения свойств для		
	волокон на основе		Ni-суперсплава
	Ti-SiC	TiAl-SiC	
Плотность, г/см ³	4,04	4,18	8,3
Модуль упругости, ГПа, в направлении:			
продольном	200	242	207
поперечном	145	200	207
Максимальная рабочая температура, °C	538	760	1090

Композиционные материалы на основе титановой матрицы являются перспективными материалами для авиакосмической техники и находят применение в новых конструкциях реактивных двигателей, где возникает необходимость в материалах, выдерживающих температуру эксплуатации до 800°C.

Таким образом, в настоящее время развитие этих материалов для создания новых ГТД является наиболее перспективным. Однако сдерживающим фактором на пути к широкому применению таких материалов является сложный технологический цикл производства [20], а следовательно, высокая цена. Следует отметить, что в настоящее время в связи с повышенной заинтересованностью в новых перспективных материалах для авиакосмической отрасли, способных работать при повышенных температурах и в агрессивных средах, а также благодаря современным технологиям производства имеются все основания для широкого применения разрабатываемых КМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
3. Каблов Е.Н. Разработки ВИАМ для газотурбинных двигателей и установок // Крылья Родины. 2010. №4. С. 31–33.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высоконагруженных деталей газотурбинных двигателей // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 13–19.
5. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2017).
6. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
7. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
8. Шмотин Ю.Н., Старков Р.Ю., Данилов Д.В., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Новые материалы для перспективного двигателя ОАО «НПО „Сатурн”» // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 6–8.
9. Дорошенко Н.И., Чурсова Л.В. Эволюция материалов для лопастей вертолетов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 16–18.
10. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.03.2017).
11. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Изотова А.Ю. Перспективы разработки новых титановых сплавов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 60–67.
12. Кербер М.Л. Композиционные материалы // Соросовский образовательный журнал. 1999. №5. С. 33–41.
13. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
14. Новые материалы / под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002. С. 194–226.
15. Гришина О.И., Кочетов В.Н., Шавнев А.А., Серпова В.М. Аспекты применения высокопрочных и высокомодульных волокнистых металлических композиционных материалов авиационного назначения (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №10. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.04.2017).
16. Nochovnaya N., Izotova A., Alexeev E., Ivanov V. Opportunities of increase of mechanical properties of the deformed semifinished products from Ti–Al–Nb system alloys // Ti 2011 – Proceeding of the 12th World Conference on Titanium. 2012. P. 1383–1386.
17. National Research Council Advanced Fibers for High-Temperature Ceramic Composites: Advanced Materials for the Twenty-First Century. Washington D.C.: Nat. Academy Press, 1998. P. 37–38.
18. Vienna University of Technology, Institute of Materials Science and Technology: [офиц. сайт]. URL: <http://www.mmc-assess.tuwien.ac.at> (дата обращения: 27.03.2017).
19. Шалин Р.Е., Ильченко В.М. Титановые сплавы в авиационном приборостроении // Информационный портал www.titanmet.ru [Электронный ресурс]. URL: <http://www.titanmet.ru/literatura/1995-1-2-7.html> (дата обращения: 27.03.2017).
20. Ночовная Н.А., Алексеев Е.Б., Изотова А.Ю., Новак А.В. Пожаробезопасные титановые сплавы и особенности их применения // Титан. 2012. №4 (38). С. 42–46.