

На правах рукописи

ТОЛСТУН Александр Николаевич

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
ОКСИД-ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ**

Специальность 05.16.06 – “Порошковая металлургия
и композиционные материалы”

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физики твердого тела РАН.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Милейко Сергей Тихонович

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор
Костиков Валерий Иванович

доктор технических наук, профессор
Поварова Кира Борисовна

Ведущая организация: ГНЦ РФ ФГУП “Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И.Баранова”

Защита состоится 3 марта 2010 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.02 при Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) по адресу 119991, Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан ____ декабря 2009 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук,
профессор



А.Е. Шелест

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В течение последних десятилетий разработке высокотемпературных конструкционных материалов уделяется всё большее внимание. Повышение температуры эксплуатации энергетических установок желательно по двум основным причинам. Во-первых, возрастает коэффициент полезного действия и, следовательно, сокращается расход топлива. Во-вторых, уменьшается количество вредных продуктов сгорания, выбрасываемых в атмосферу, тем самым снижается отрицательное воздействие на окружающую среду.

По жаростойкости в окислительной атмосфере оксидная керамика превосходит материалы на основе безоксидных керамик. Однако, использование однородных керамик ограничено их высокотемпературной ползучестью и хрупкостью. Слабая граница волокно-матрица в композитах обеспечивает сопротивление распространению трещины. Очевидно, что армирование поликристаллических оксидных керамик оксидными монокристаллическими волокнами увеличит сопротивление ползучести (по сравнению с армированием поликристаллическими волокнами). Композиты с керамической матрицей, таким образом, необычно сочетают в себе характеристики, свойственные как хрупким (высокие жёсткость и сопротивление ползучести), так и пластичным материалам (высокая трещиностойкость). Это наряду со стойкостью оксидов к окислению обещает эффективное применение таких композитов в различных областях.

Монокристаллические волокна, получаемые в промышленных масштабах методом Edge-defined, Film-fed Growth (EFG), имеют весьма высокую стоимость, не позволяющую использовать их в конструкционных материалах. Поэтому разрабатываются альтернативные способы выращивания таких волокон. В этой работе исследуются монокристаллические оксидные волокна, полученные методом внутренней кристаллизации (МВК), и оксид-оксидные композиты на их основе.

Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых в ИФТТ РАН по теме “Оксидные волокна и конструкционные композиты на их основе” при финансовой поддержке РАН (программа Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок» проект 07-313), МНТЦ (проект 2456) и РФФИ (проекты 04-03-81030, 05-01-00802, 06-03-91376).

Цель работы – поиск возможностей существенного повышения механических свойств монокристаллических оксидных волокон и оксид-оксидных композитов, развитие и совершенствование процессов их получения. Для достижения цели в работе ставились следующие задачи:

- изучить дефектную структуру монокристаллических МВК-волокон и исследовать её влияние на прочность волокон, и на этой основе – усовершенствовать метод внутренней кристаллизации получения оксидных волокон;
- получить и исследовать волокна нового состава;
- получить оксид-оксидные композиты на основе МВК-волокон с оксидными прослойками и исследовать их микроструктуру;

- получить оксид-оксидные композиты на основе МВК-волокон с углеродной прослойкой и исследовать их высокотемпературную ползучесть;
- получить оксид-оксидные композиты на основе МВК-волокон новой структуры, обеспечивающей трещиностойкость композитов, и исследовать их высокотемпературную ползучесть.

Вклад автора в проведенное исследование состоит в постановке и анализе результатов экспериментов по изучению микроструктуры и механических характеристик волокон и композитов.

Научная новизна

1. Найдены характерные дефекты, снижающие прочность МВК-волокон: поры и реплика молибденового каркаса на поверхности волокон, а также сколы кромки волокна, вызванные термическими напряжениями.
2. Исследована кристаллизация муллита в условиях МВК. Волокна состоят из монокристаллического муллита и включений стеклофазы, располагающихся на периферии волокна. Муллит в волокне имеет мольное отношение $Al_2O_3:SiO_2$, близкое к 2, независимо от состава расплава (от 1,5 до 2,05). Если исходный расплав содержит примеси, то в процессе кристаллизации муллит "выталкивает" их в стеклофазу и таким образом самоочищается.
3. Впервые получены МВК-волокна эвтектики $Al_2O_3-GdAlO_3$; их микроструктура и свойства сопоставимы с таковыми у волокон, полученных другими методами, и у массивных образцов.
4. Показано, что ползучесть модельных сапфир-корундовых композитов с углеродной прослойкой при температуре 1200 °С хорошо описывается структурной механической моделью композита с ползущей матрицей и упругими хрупкими волокнами.

Практическая значимость

1. С модифицированием температурного режима МВК впервые получены достаточно совершенные, без эвтектических включений монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната (YAG). Это позволило вдвое увеличить их прочность.
2. МВК-волокна муллита, полученные из расплава с мольным отношением $Al_2O_3:SiO_2=2,05$, не содержат включений стеклофазы и характеризуются рекордными величинами сопротивления ползучести (до 770 МПа) при температуре 1400 °С и достаточно высокими при температурах до 1600 °С.
3. Адаптированы известные методы нанесения покрытий "слабых" оксидов применительно к МВК-волокнам. Сплошные покрытия наносятся на волокна из безводных прекурсоров. При горячем прессовании композитов сплошность сохраняется. Покрытия из гексаалюмината кальция предпочтительно наносить из полиалюмоксанового прекурсора. Избыток P_2O_5 в прекурсорке компенсирует потери фосфора в процессе получения монацитового покрытия и изготовления

композита; с увеличением температуры при нанесении и термообработке покрытие получается стехиометричным, равномерным и плотным.

4. Испытания YAG/YAG композитов с малой объёмной долей волокон (0,1) показали, что при достаточно больших напряжениях (55 и 30 МПа при температурах 1300 и 1400 °С, соответственно) режим ползучести оказывается благоприятным для практического использования (волокна деформируются упруго и не разрушаясь, напряжения в матрице релаксируют). Оценки, основанные на структурной механической модели ползучести, достоверно показывают, что с увеличением прочности волокон (достигнутом в рамках настоящей работы) и их объёмного содержания, эти напряжения могут быть увеличены до 450 и 250 МПа, соответственно.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: 15th International Conference on Composite Materials (Durban, South Africa, 2005); Молодежная конференция "Научные школы Черногловки – молодежи" (Черногловка, 2006); 5th International Conference on Mechanics & Materials in Design (Porto, Portugal, 2006); 2nd Directionally Solidified Eutectic Ceramics Workshop (Kyoto, Japan, 2006); XVII Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2007); 16th International Conference on Composite Materials (Kyoto, Japan, 2007); 6th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (New Delhi, India, 2007); 13th European Conference on Composite Materials (Stockholm, Sweden, 2008); V Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (Черногловка, 2008); XVI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черногловка, 2009); 17th International Conference on Composite Materials (Edinburgh, UK, 2009).

Содержание диссертации отражено в 5 статьях, и в трудах конференций.

Структура и объём диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Текст изложен на 118 страницах, включая 82 рисунка и 12 таблиц; список литературы состоит из 168 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** диссертации содержится обоснование актуальности исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава – литературный обзор, в котором анализировались свойства конструкционных оксидных керамик, методы получения монокристаллических оксидных волокон и способы увеличения трещиностойкости композитов. Из обзора следует, что высокое сопротивление ползучести монокристаллических волокон позволяет использовать их при температурах на сотни градусов выше, чем при использовании волокон поликристаллических. Метод внутренней кристаллизации (МКК), разработанный в ИАС ИФТТ РАН Милейко и Казьминим, позволяет, в отличие от других методов, получать монокристаллические оксидные волокна в количестве, достаточном для изготовления композитов. Структура композитов

должна обеспечивать необходимый уровень трещиностойкости, при этом композиты с прослойкой менее чувствительны к длительной эксплуатации при высоких температурах, чем композиты с пористой матрицей. Новые методы получения композитов из хрупких компонентов с микроструктурами, обеспечивающими нехрупкое разрушение, практически не подвержены необратимым изменениям, происходящим при высокой температуре.

Во **второй главе** описаны использованные в работе методики получения волокон и композитных образцов и методики исследования их структуры и свойств.

К первым относятся метод внутренней кристаллизации монокристаллических волокон (Рис. 1), золь-гель метод нанесения оксидных покрытий на волокна, метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) – для нанесения углеродного покрытия на волокна, горячее прессование в пресс-форме образцов композитов.

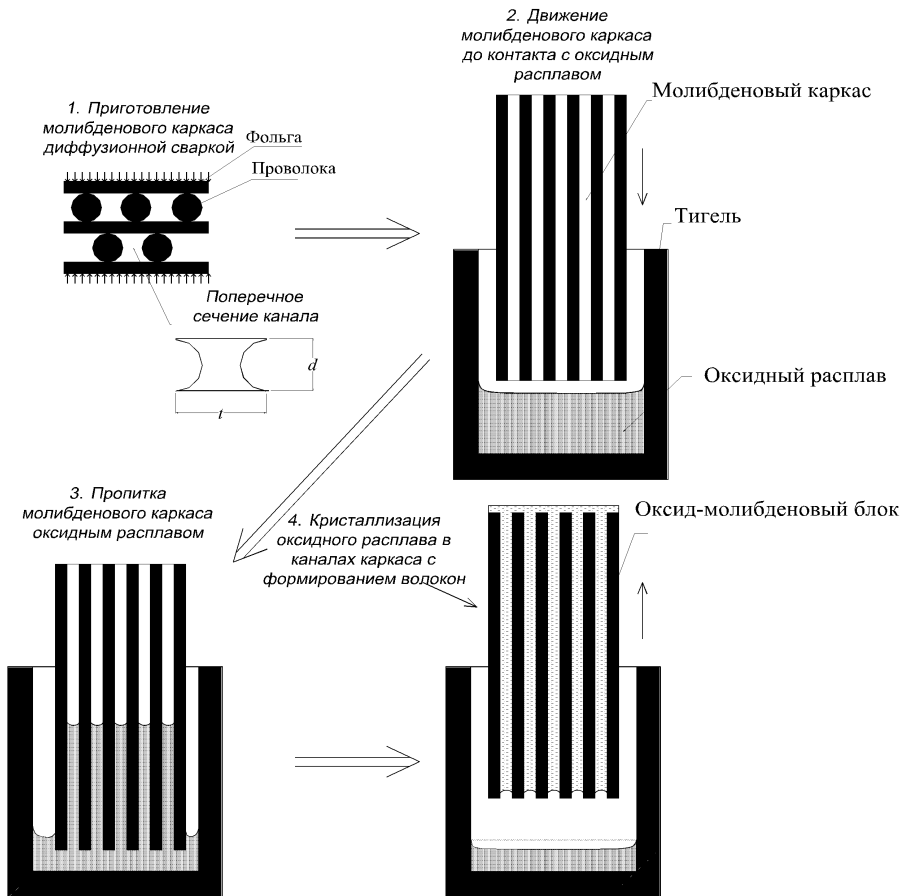


Рис. 1. Схема получения волокон методом внутренней кристаллизации¹.

¹ Mileiko S.T. Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites //Compos. Sci. Technol., 2005. - V.65. - №15-16. - P.2500-2513.

Микроструктуры волокон и композитов анализировались методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), определение состава производилось методом рентгеноспектрального микроанализа (MRSА). Прочность волокон при комнатной температуре определялась испытаниями на изгиб путём намотки на серию жёстких цилиндров с уменьшающимся радиусом. Для демонстрации возможности выдёргивания волокна из композита с прослойкой использовался метод push-out.

Основные испытания волокон и композитов проводились при высоких температурах. В связи со сложностью изготовления образцов для испытаний на растяжение применялась более простая в экспериментальном отношении методика испытания на изгиб. Последующая обработка позволяла из результатов испытаний на изгиб в условиях ползучести получать характеристики ползучести при растяжении. Обосновывается достоверность результатов, полученных по установившемуся участку кривой ползучести. Высокотемпературная прочность и ползучесть волокон определялась из результатов испытаний оксид-молибденовых блоков.

Интерпретация результатов испытаний композитных образцов на ползучесть требует привлечения соответствующих моделей. Согласно теории С.Т. Милейко², в случае композита с ползущей матрицей и изначально непрерывными волокнами можно наблюдать следующие четыре режима ползучести:

1. **E**: Волокна упруги и не разрушаемы.
2. **Br-NCr**: Волокна упруги и разрушаются хрупким образом.
3. **Cr**: Волокна подвержены ползучести, но не разрушаются.
4. **Br-Cr**: Волокна подвержены ползучести и хрупкому разрушению.

Схематически все режимы ползучести могут быть представлены в виде карты на плоскости температура – скорость деформации (Рис. 2, слева). Расчётные кривые ползучести представлены на Рис. 2, справа. Режим **E** является предпочтительным с точки зрения применения материала в конструкции.

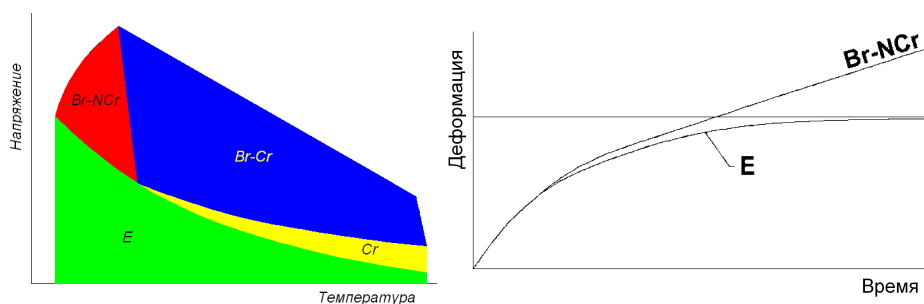


Рис. 2. Схематическая карта режимов ползучести композитов в условиях однородного напряжённого состояния (слева). Схематические кривые ползучести композита для режимов **E** и **Br-NCr** (справа).

² Mileiko S. T. Composites reinforced with single crystalline oxide fibres: experiments and modelling //J. Mater. Sci., 2006. - V.41. - № 20. - P.6708-6717.

В **третьей главе** приводятся результаты исследования структуры и свойств оксидных МВК-волокон. Развитие метода с целью улучшения механических свойств волокон на данном этапе требует изучения их дефектной структуры. Для изучения характерных дефектов МВК-волокон исследовались однородные волокна – иттрий-алюминиевого граната. Другим направлением исследований является получение волокон новых, в частности эвтектических, составов.

Волокна иттрий-алюминиевого граната. Иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) наряду с муллитом обладает наибольшим сопротивлением ползучести. Его изучение важно ещё и потому, что являясь сложным оксидом, он имеет типичные для таких соединений особенности при кристаллизации.

Рассмотрение обнаружило следующие дефекты волокон:

1. Реплика молибденовых фольги и проволоки на поверхностях и в углах волокна;
2. Поры на плоской, вогнутой поверхностях и в углах волокна;
3. Поры в объёме волокна;
4. Сколы кромки волокна.

Дефекты 1 и 2 – поверхностные, 3 и 4 – объёмные. На Рис. 3, слева видны угловая пора и скол кромки. Сколы кромки являются специфическим дефектом, свидетельствующим о значительных остаточных напряжениях, возникших при охлаждении в результате радиального температурного градиента. Этот дефект имеет большинство фрагментированных волокон. По-видимому, он является главной причиной относительно низкой прочности волокон при комнатной температуре. Поэтому отжиг волокон в однородном температурном поле при температурах ползучести материала, сопровождаемый релаксацией напряжений, с последующим медленным охлаждением приводит к существенному повышению прочности волокна (Рис. 3, справа).

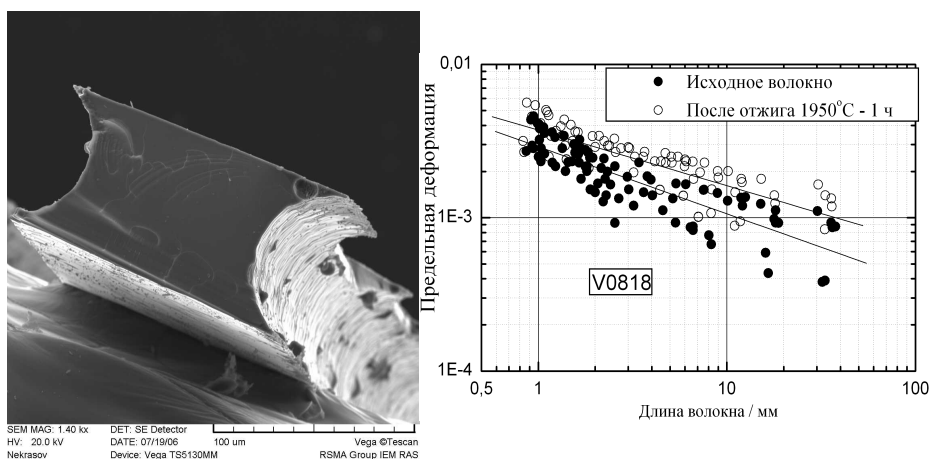


Рис. 3. Волокно с характерными дефектами (слева). Зависимость предельной деформации от длины волокна YAG в исходном состоянии и после отжига (справа).

Известно, что перегрев расплава, состоящего из оксидов иттрия и алюминия в отношении, соответствующем $Y_3Al_5O_{12}$, приводит к формированию перовскита $YAlO_3$. Расплав, обеднённый иттрием, кристаллизуется в виде эвтектики Al_2O_3 – $Y_3Al_5O_{12}$. Особенности МВК делают трудным уход от перегрева расплава, и это создает проблему получения однородных однофазных волокон YAG. Единственный способ уменьшения перегрева состоит в том, чтобы приблизиться к плавлению, увеличивая мощность, поставляемую нагревателями настолько медленно, насколько возможно, и начать вытягивание оксид-молибденового блока в холодную зону, как только каналы в блоке пропитаются расплавом. Волокно полученное с перегревом ~ 50 °С полностью состоит из перовскита и эвтектики. При перегреве ~ 25 °С включения располагаются на периферии волокон (в углах); такие включения могут служить концентраторами напряжений. Волокно полученное в отсутствие перегрева состоит полностью из граната.

Для изучения зависимости разрушающего напряжения от дефектов волокна YAG испытывались на изгиб с отметкой обрывов после наименьшего радиуса. После растворения клея и извлечения соответствующие пары фрагментов отжигались при 1000 °С для полного удаления клея и исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа. Рассмотренные волокна имели прочность σ_f^* от 37,2 до 729 МПа. Низкие величины прочности волокна, от $\sigma_f^* \sim 300$ МПа на длине 10 мм до ~ 1000 МПа на длине 1 мм означают, что волокна содержат грубые дефекты. Если средняя величина критического коэффициента интенсивности напряжений K^* для монокристалла YAG составляет 2 МПа*м^{1/2}, то порядок величины размера трещиноподобного дефекта $c \approx \left(\frac{K^*}{\sigma_f^*} \right)^2$ – микрон. Такие дефекты видны на поверхностях разрушения волокон, соответствующих различным разрушающим напряжениям.

Волокна муллита. Муллит ($mAl_2O_3 \cdot SiO_2$, $m = 1,5-2,05$) обладает наибольшим сопротивлением ползучести среди исследованных оксидов. Он имеет широкую область гомогенности и высокое давление насыщенного пара оксида кремния выше температуры плавления, этим осложняется получение монокристаллических волокон. Из расплава обычно кристаллизуется муллит состава $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Кристаллизация в условиях МВК простых оксидов, таких как сапфир, начинается со спонтанной кристаллизации расплава в холодной области оксид-молибденового блока, в результате которой образуется совокупность поликристаллических волокон в каналах. Далее кристаллы на границе твёрдого и жидкого оказываются затравками для столба расплава, определяя его будущую кристаллографическую ориентацию³.

При кристаллизации расплава состава $m < 2$ в канале вначале формируется некоторое число кристаллов муллита $m=2,05$ (тёмное поле на Рис. 4а), разделённых стеклофазой (светлое поле). При переходе к стадии установившегося роста жидкость, формирующая стеклофазу, перемещается к периферии волокна (Рис. 4б).

³ Mileiko S.T., Kazmin V.I. Crystallization of fibres inside a matrix: a new way of fabrication of composites //J. Mater. Sci., 1992. -V.27. - №8. - P.2165-2172.

С увеличением величины m , избыток оксида кремния в исходном материале убывает, уменьшается и площадь, занятая стеклофазой (Рис. 4в); в волокнах состава $m=2$ стеклофаза практически отсутствует. Содержание примесей в двух фазах показывает, что стеклофаза, затвердевающая при более низкой температуре, нежели температура кристаллизации муллита, втягивает в себя примеси из расплава, очищая кристалл муллита. Периферия волокна является наиболее холодной частью оксид-молибденового блока вследствие разницы в величинах теплопроводности молибдена и оксида.

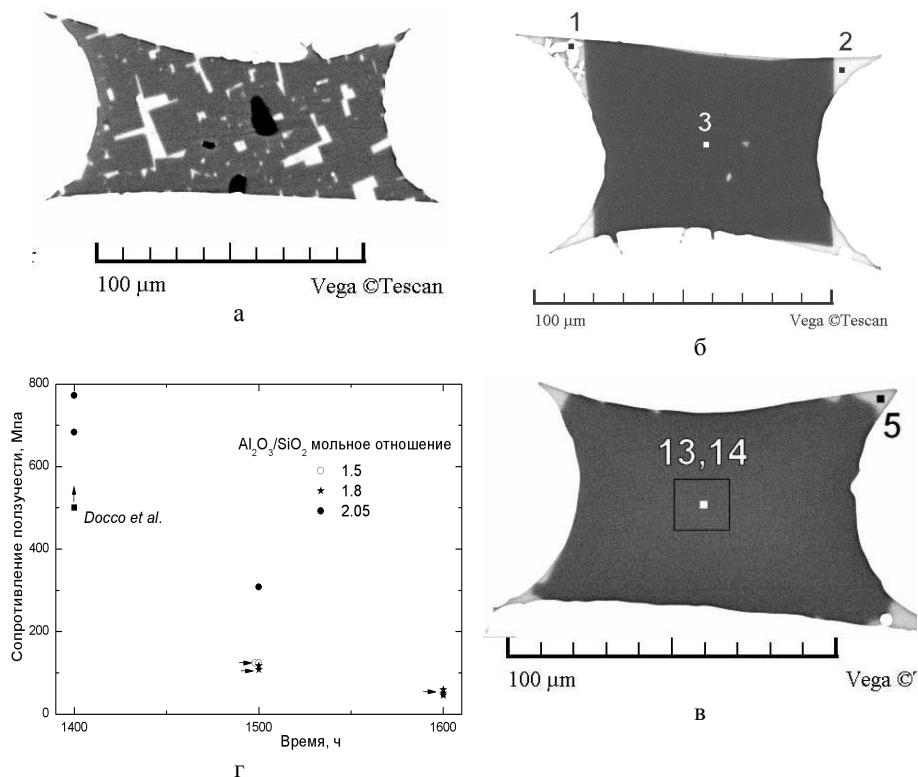


Рис. 4. Волокно ($m = 1,5$) в верхней части оксид-молибденового блока (а). Волокно ($m = 1,5$) в средней части блока (б). Волокно ($m = 1,8$) в средней части блока (в). Сопротивление ползучести муллитовых волокон, кристаллизованных из расплавов с различными мольными соотношениями $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (г).

Полученные величины сопротивления ползучести даются в зависимости от температуры испытания на Рис. 4г. Можно видеть, что данные по волокну не противоречат единственной экспериментальной оценке сопротивления ползучести монокристалла муллита (Docco et al⁴), полученной в условиях сжатия и состоящей в измерении длины образца до и после выдержки под нагрузкой. При температуре

⁴ Dokko P.C., Pask J.A., Mazdiyasi K.S. High-temperature mechanical properties of mullite under compression // J. Am. Ceram. Soc., 1977. - V.60. - № 3-4. - P.150-155.

1400 °С напряжение, вызывающее 1% деформации ползучести достигает 800 МПа, что, по-видимому, является наибольшей величиной сопротивления ползучести оксидных материалов из измеренных ранее. Сопротивление ползучести волокна падает при наличии включений стеклофазы, размягчающейся при температуре испытаний. Реально эта величина выше для волокон без стеклофазы.

Al₂O₃-GdAlO₃ эвтектические волокна. Направленно кристаллизованная эвтектика Al₂O₃-GdAlO₃ при температуре 1600 °С является пластичной. Преимуществом композитов с эвтектическими волокнами по сравнению с композитами на основе однородных волокон может оказаться большая гибкость в управлении структурой границы раздела волокна и матрицы и лучшие механические свойства эвтектических волокон.

Чтобы исключить влияние первичных кристаллов перовскита на кристаллизацию эвтектики, был выбран состав 77,8 % Al₂O₃ – 22,2 % Gd₂O₃ (мол.). Волокна получались со скоростью V=0,383, 1,67 и 5,00 мм/мин. На Рис. 5, слева в сечении волокна в фазовом контрасте светлое поле – GdAlO₃, темное – Al₂O₃. С возрастанием скорости кристаллизации увеличивается неоднородность структуры (образуются области с разным характерным размером), диаметр стержней GdAlO₃ уменьшается от примерно 5 мкм при скорости вытягивания 0,38 мм/мин до примерно 0,5 мкм при скорости 5 мм/мин, что согласуется с известными представлениями о формировании эвтектической структуры.

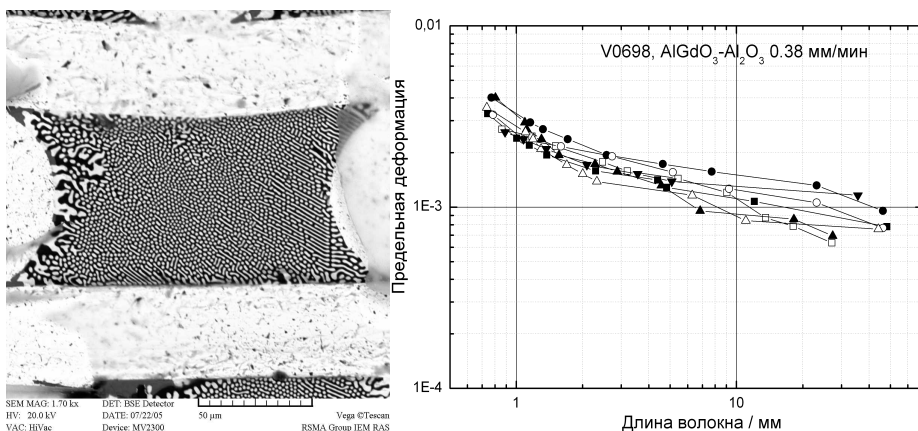


Рис. 5. Поперечное сечение образца (Al₂O₃-GdAlO₃)/Mo, V = 0,383 мм/мин. (слева).
Зависимости предельной деформации при изгибе эвтектического МВК-волокна Al₂O₃-GdAlO₃ (справа).

Средняя прочность при комнатной температуре эвтектического волокна (Рис. 5, справа) не зависит от скорости вытягивания. Исходя из значения E = 400 ГПа для эвтектики Al₂O₃-GdAlO₃, прочность на длине 1 мм равна 900 МПа, на длине 10 мм – 300 МПа, что существенно ниже прочности волокна сапфира. Однако, разброс прочности эвтектики меньше, чем разброс прочности сапфира: это определяется, по-видимому, меньшей чувствительностью эвтектической структуры к дефектам. Необходимо отметить, что испытанные волокна были получены в условиях, не

учитывающих результаты исследования дефектной структуры, поэтому прочность материала при комнатной температуре занижена.

Высокотемпературная прочность эвтектических волокон увеличивается с увеличением скорости вытягивания (Табл. 1), что вызвано, очевидно, уменьшением характерного размера структуры.

Сопrotивление ползучести (напряжение, вызывающее 1% деформации ползучести за 100 ч) полученных волокон $Al_2O_3-GdAlO_3$ приводятся на Рис. 6 в сравнении с характеристиками, опубликованными Милейко и Казьминым, достаточно хорошо изученных МВК-волокон эвтектики $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$. Волокна эвтектики $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ имеют наибольшее сопротивление ползучести, что определяется весьма высоким сопротивлением ползучести монокристаллического граната. Определённой зависимости сопротивления ползучести волокон эвтектики $Al_2O_3-GdAlO_3$ от скорости вытягивания не обнаружено.

Табл. 1. Результаты высокотемпературных испытаний на прочность при 1400 °С МВК-волокон эвтектики $Al_2O_3-GdAlO_3$.

V , мм/мин	σ_{pb} , МПа
0,383	637
1,67	697
5,00	907

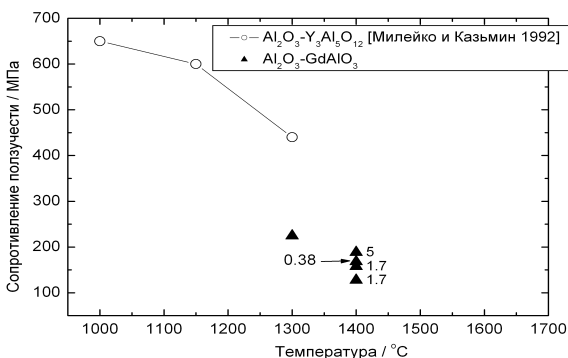


Рис. 6. Сопротивление ползучести некоторых оксидных эвтектических волокон.

В **четвёртой главе** приводятся результаты исследования нанесения покрытий "слабых" оксидов на МВК-волокна и микроструктур композитов с соответствующими прослойками.

Композиты с монацитово́й прослойкой. Наиболее исследуемый оксид для прослойки в композитах – монацит (ортофосфат лантана, $LaPO_4$), пластически деформирующийся при значительно меньших температурах, чем другие оксиды.

Получение монацитового покрытия золь-гель методом включало стадии приготовления раствора, его нанесение на волокна и термообработку волокон с покрытием. Золь ортофосфата лантана получался путем взаимодействия нитрата лантана с оксидом фосфора (V) в безводном этаноле, при этом количество P_2O_5 в два раза превышало необходимое для образования $LaPO_4$. Нанесение монацитового покрытия на монокристаллические сапфировые МВК-волокна осуществлялось погружением волокон в прекурсор. Промежуточный отжиг в печи в атмосфере воздуха осуществлялся при 600 °С или 900 °С в течение 30 с, число циклов – 10. Покрытие, полученное при 900 °С (в отличие от полученного при 600 °С), не имеет крупных трещин, плотнее и равномернее по толщине. Размер зерна (D) в обоих случаях не превышает 0,1 мкм. В химическом составе покрытий (Табл. 2),

наблюдается избыток фосфора, повышенная температура промежуточного отжига заметно изменила состав покрытия в сторону стехиометрии. Поскольку осаждаемый материал имеет нанокристаллическую структуру, давление пара кислородсодержащих соединений фосфора над ним (P_2O_5 , P_4O_{10} , P_4O_9 , P_4O_8), обусловленное процессами диссоциации, существенно превышает парциальное давление этих соединений над кристаллическим монацитом. Предварительные отжики на воздухе и процедура горячего прессования композитов требуют нанесения покрытия сверхстехиометрического по фосфору состава.

Табл. 2. Характеристики покрытий.

Условия	P/La	D, мкм
Отжиг при 600 °С	2,00	< 0,1
Отжиг при 900 °С	1,62	< 0,1
Отжиг при 600 °С + отжиг при 1300 °С	1,16	0,3–1,5
Отжиг при 900 °С + отжиг при 1300 °С	1,16	0,5–1,0

Для изучения влияния термообработки на состав и микроструктуру покрытия волокна подвергались отжигу на воздухе. Волокна помещались в разогретую до 1100 °С печь, затем температура поднималась до 1300 °С. После часовой выдержки волокна охлаждались вместе с печью. В покрытии, полученном при 600 °С, произошло укрупнение трещин, вследствие уплотнения покрытия. Размер зерна материала покрытия в обоих случаях увеличился более чем на порядок по сравнению с неотожжёнными образцами в результате вторичной (собирательной) рекристаллизации. Состав покрытия приблизился к стехиометрическому соотношению фосфора и лантана. Таким образом, покрытия, полученные с промежуточным отжигом при 900 °С, являются более предпочтительными.

Для получения образца композита использовались гранатовые волокна с монацитовым покрытием, полученным десятью циклами погружения-отжига при 900 °С, и отожжённые при 1300 °С на воздухе в течение 1,5 часов. В качестве матрицы использовался корундовый (Al_2O_3) порошок "Микролит ЦМ-332". Волокна и матрица послойно укладывались в графитовую пресс-форму. Горячее прессование проводилось при 1400 °С, в вакууме ~10 Па, под давлением 39 МПа в течение 1 ч.

На Рис. 7 показаны волокна с покрытием в композитном образце. В фазовом контрасте тёмное поле – корунд, серое – гранат, светлое – монацит. Химический состав прослойки – отношение P:La = 0,979 – практически соответствует соединению $LaPO_4$. Прослойка является сплошной по периметру волокон, её толщина изменяется в пределах от 0,5 мкм до 2 мкм. Прослойку в композите также можно увидеть, используя только рельефный контраст (область Рис. 7 (б) выделена квадратом на Рис. 7 (а)).

Композиты с прослойкой из гексаалюмината кальция. Гексаалюминат кальция ($CaAl_2O_9$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$, CA6), известный под минералогическим названием хибонит, исследуется в качестве материала прослойки в связи с пониженной прочностью вдоль некоторых кристаллографических плоскостей.

Покрытия из CA6 получались также золь-гель методом. Простая методика приготовления прекурсоров из нитратов позволила сравнить два растворителя – воду и этанол. Смесь гидратов нитрата кальция и нитрата алюминия, взятых в мольном соотношении 1:12, растворялась при постоянном перемешивании в соот-

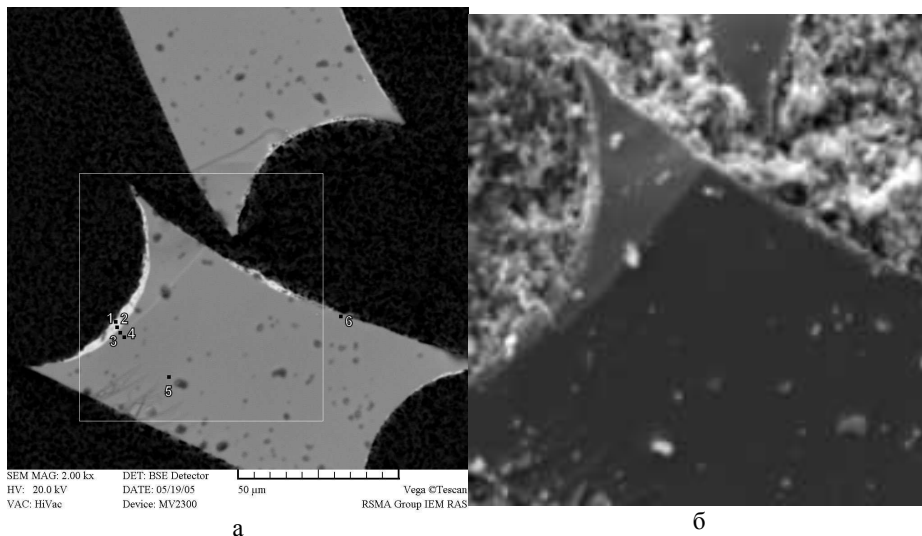


Рис. 7. Фрагмент поверхности разрушения композита. Фазовый (а) и рельефный (б) контраст.

ветствующем количестве воды или смеси этанола и 3–5 % об. дистиллированной воды для получения 10 %-х растворов. Для повышения смачиваемости оксидных волокон в водный раствор добавлялось ПАВ – олеиновый эфир ортофосфорной кислоты. Сапфировые волокна погружались на 1–3 с. в приготовленные растворы, сушили на воздухе 10–15 мин, затем отжигались в печи в атмосфере воздуха при 900 °С в течение 30 сек, циклы с последовательным нанесением покрытий и термообработкой повторялись 10 раз. Состав покрытия в обоих случаях соответствует СА6. Покрытие, полученное из этанолового прекурсора, более равномерно распределено по поверхности волокон, чем покрытие из прекурсора на основе воды, носящее островковый характер. Введение ПАВ в водный раствор не привело к существенному улучшению качества покрытия. Длительный высокотемпературный отжиг приводит к рекристаллизации покрытия, рост кристаллитов происходит перпендикулярно поверхности сапфирового волокна.

Использование элементоорганического полиалюмокальцийоксидного прекурсора позволяет получать материал с высочайшей степенью однородности (на атомном уровне). В 4-х горлую колбу, последовательно подавались этиловый спирт, нитрат алюминия и лимонная кислота. Затем добавлялись ацетат кальция и, после полного растворения, этиленгликоль. Реакционную массу прогревали в течение 4-х часов при 800 °С. Полученный прозрачный бесцветный раствор использовался в качестве прекурсора для нанесения покрытий на волокна. Покрытие наносилось на волокна YAG с промежуточным отжигом при 500 °С, 30 циклов. Оно равномерно распределено по длине волокна с характерным утолщением на середине. Состав покрытия – соотношение Al/Ca равно 12, соответствует $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Поперечное сечение МК-волокон не является круглым, оно состоит из плоских и вогнутых поверхностей, поэтому представляет интерес понять, влияет ли форма волокон на однородность покрытия. На Рис. 8 показано сравнительно равномерное

распределение покрытия как на плоской, так и на вогнутой поверхностях волокна. В фазовом контрасте серые области – YAG, темные – СА6.

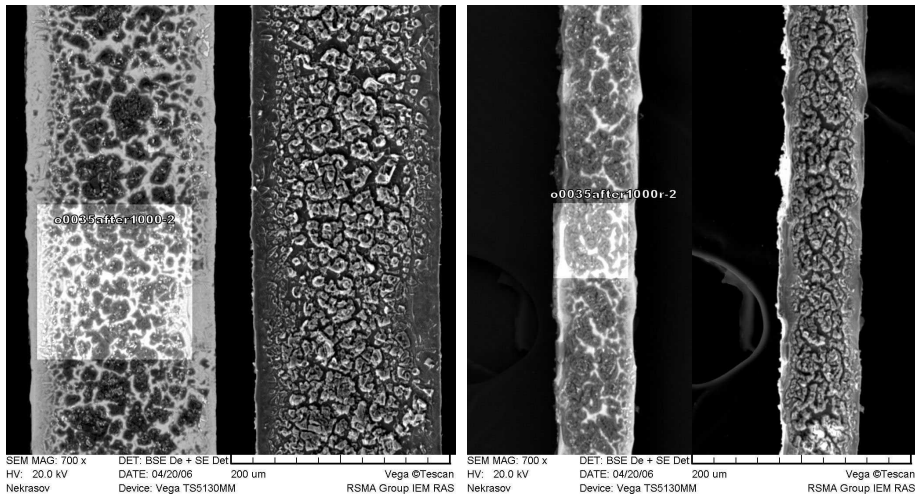


Рис. 8. Волокно с покрытием после отжига при 1000 °С на воздухе, плоская поверхность (слева). То же, вогнутая поверхность (справа).

Для изготовления образцов использовались волокна YAG с покрытием СА6, полученным из раствора полиалюмокальцийоксана в этаноле 30–35-ю циклами погружения и промежуточного отжига в атмосфере воздуха при 500–1000 °С в течение 3–15 мин. и отожжённые на воздухе при 1050–1200 °С в течение 0,5–1 часа. В качестве исходного материала матрицы образцов использовалась смесь оксидов алюминия и иттрия (при горячем прессовании композиционных образцов происходило реакционное спекание матрицы) и нанокристаллический YAG в виде мата. Волокна и матрица послойно укладывались в графитовую пресс-форму. Горячее прессование проводилось в вакууме ~10 Па в течение 1 часа при 1400–1450 °С (смесь) и 1350 °С (нано), 53–59 МПа. Из электронномикроскопических изображений и результатов микроанализа поверхностей разрушения образцов следует, что на границе волокно-матрица имеется непрерывная прослойка из СА6.

В **пятой главе** демонстрируются высокотемпературные возможности оксид-оксидных композитов с монокристаллическими волокнами.

Сапфир-корундовые композиты с углеродной прослойкой. Из-за окисления углерод не может использоваться в качестве материала прослойки при работе в воздушной среде, но, по своим свойствам и в силу простоты нанесения углеродного покрытия на волокна, является лучшим материалом для моделирования слабой границы в оксид-оксидных композитах. Композиты указанного типа рассматриваются как модельные по двум причинам: во-первых, они не могут работать в окислительной атмосфере, и, во-вторых, сопротивление ползучести сапфира недостаточно высоко при температурах выше 1300 °С.

Нанесение углеродного покрытия на сапфировые волокна (ось волокна совпадает с осью *c* тригонального кристалла) осуществлялось методом химического

осаждения из паровой фазы. Толщина покрытия на волокнах в образцах а2005, а2007 была 5 мкм, в а2034 – 1,5 мкм, в а2052 – 1 мкм. В качестве матрицы использовался корундовый порошок "Микролит ЦМ-332". Объемная доля волокон в образцах а2005, а2007 равна 0,26, в а2034 – 0,36. Горячее прессование композитных образцов проводилось при 1400 °С, в вакууме ~10 Па, под давлением 39 МПа в течение 1 ч. Испытание аналогичного образца методом push-out показало эффективность углеродной прослойки.

При температурах испытаний от 1200 °С композиты оказываются в режиме **Br-NCr**, в котором матрица подвержена ползучести, а волокна постепенно разрушаются, при этом длина отрезков волокна стремится к некоторой постоянной величине, которая определяет установившуюся ползучесть композита.

Из экспериментальной зависимости скорости установившегося прогиба в центре образца от нагрузки определяются величины n и σ_n в законе ползучести при растяжении и сжатии $\dot{\varepsilon} = \eta_n \left(\frac{\sigma}{\sigma_n} \right)^n$. Полученные величины для образцов, микроструктура которых даётся на Рис. 9, представлены в Табл. 3.

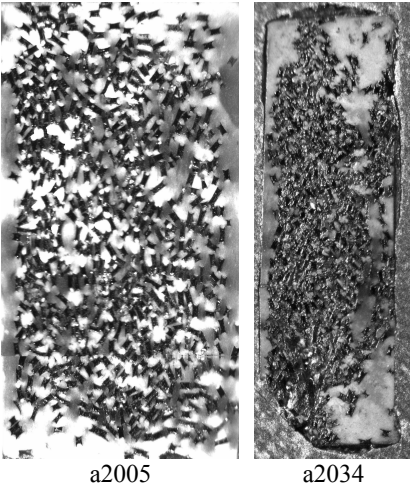


Табл. 3. Экспериментально определённые характеристики ползучести при 1200 °С образцов сапфир-пироуглерод-корунд.

Номер образца	n	Сопротивление ползучести, МПа
a2005	6,01	95
a2007	5,60	78
a2034*	5	67

* – испытания проводились при одной нагрузке в предположении указанного значения n .

← Рис. 9. Микроструктуры испытанных образцов.

Те же величины могут быть вычислены с использованием модели ползучести. Поскольку ползучестью сапфира с ориентацией оси c вдоль оси волокна при 1200 °С на базе 100 ч можно пренебречь, модель ползучести для режима **Br-NCr** может быть применена здесь в качестве первого приближения для оценки характеристик ползучести композитов. Для вычисления величин n и σ_n используется соотношение между скоростью установившейся ползучести $\dot{\varepsilon}$ композита, которая достигается в результате предельного дробления хрупкого волокна, и напряжением:

$$\sigma = \lambda \sigma_m \left[\left(\frac{\sigma_o^{(f)}}{\lambda \sigma_m} \right)^\beta \left(\frac{l_o}{d} \right) \right]^{\frac{m+1}{q}} \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\eta_m} \right)^{\frac{1}{q}} V_f + \sigma_m \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\eta_m} \right)^{\frac{1}{m}} V_m,$$

где β есть показатель степени в распределении Вейбулла для прочности волокна, $\sigma_o^{(f)}$ – средняя прочность волокна с характерным размером поперечного сечения d

$$\text{на длине } l_o, \quad q = m + \beta + m\beta \quad \text{и} \quad \lambda = \alpha \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{m}{2m+1} \right) \left[\left(\frac{2\sqrt{3}}{\pi} V_f \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^{\frac{1}{m}}.$$

Результаты расчёта представлены на графиках Рис. 10, на которых показана также среднее объёмное содержание волокна в образцах. Характеристики компонентов, принятые в расчёте: $\sigma_m = 30$ МПа, $m = 1$, $\beta = 3$, $l_o = 1$ мм, $d_o = 0,1$ мм, для величин $\sigma_o^{(f)}$ и a выбраны значения, показанные на Рис. 10. Заметим, что расчётное значение величины $n = 7$.

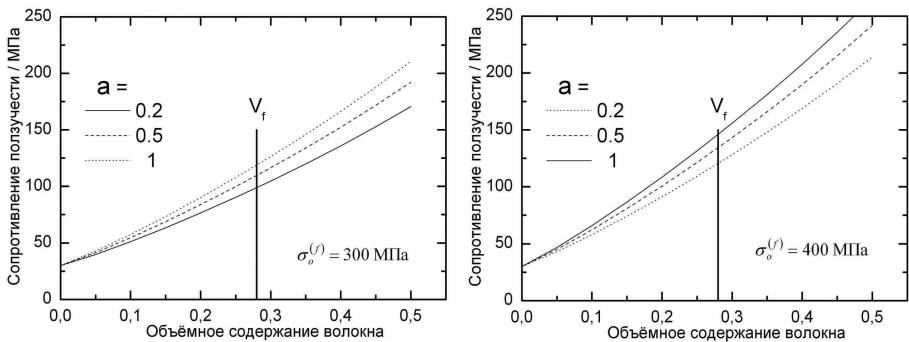


Рис. 10. Расчётные кривые зависимости сопротивления ползучести сапфир-корундовых композитов от объёмного содержания волокна.

Строгое сравнение расчетных и экспериментальных данных в настоящее время вряд ли возможно. Тем не менее, можно считать расчётные характеристики ползучести композитов достаточно хорошим приближением к экспериментально определяемым. Отклонение расчётных величин для образца a2034 объясняется, очевидно, сильной неоднородностью распределения волокон (Рис. 9).

Композиты YAG/YAG. Этот композит уже не является модельным; как будет показано ниже, сопротивление ползучести такого композита может быть довольно высокою до температур ~ 1400 °С. Образцы для испытаний имели специальную микроструктуру, обеспечивающую высокую трещиностойкость композита. Микроструктура в диссертации не раскрывается, поскольку подлежит патентованию.

Кривые ползучести поликристаллического YAG (матрицы) даны на Рис. 11. Энергия активации ползучести (Рис. 11, слева), рассчитанная в соответствии с уравнением Аррениуса, составила $Q=546$ кДж/моль, что соответствует механизму объёмной диффузии. Результаты испытаний композитов YAG/YAG приведены на Рис. 12. Величины максимальных напряжений, указанные в поле графиков, определены в предположении упругого распределения напряжений на каждой стадии нагружения.

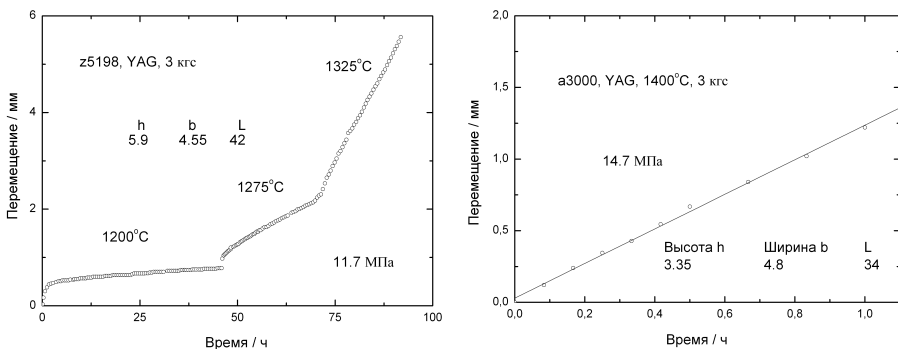


Рис. 11. Типичные кривые ползучести при изгибе поликристаллического YAG (матрицы). Образцы были получены в тех же условиях, что и композитные образцы, ползучесть которых отражена на Рис. 12.

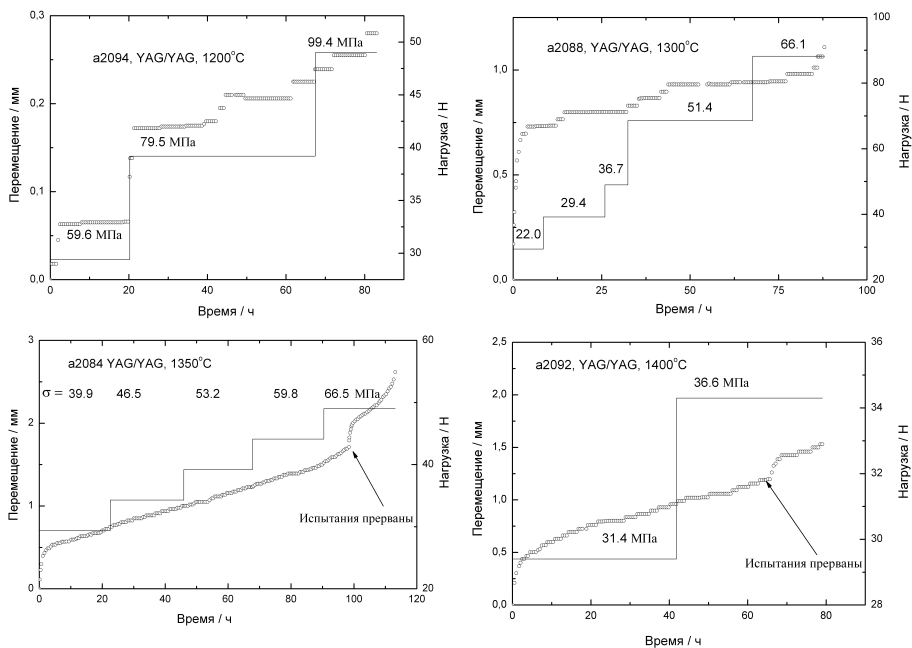


Рис. 12. Типичные кривые ползучести при изгибе образцов YAG/YAG с объёмным содержанием волокна 0,1.

Сравнивая эти две серии кривых, немедленно приходим к выводу, что введение даже малой объёмной доли волокон в матрицу, приводит к существенному увеличению сопротивления ползучести. Эти кривые приводят также к существенно более важному выводу о том, что приложенное напряжение, соответствующее ползучести образца в режиме E карты режимов ползучести композитов (Рис. 2, слева), может быть достаточно высоким, как показано на Рис. 12. Напомним, что в режиме E деформация ползучести композита есть, в действительности, упругая

деформация волокна, изменяющаяся со временем вследствие релаксации напряжений в матрице.

Поскольку сопротивление ползучести матрицы при температурах 1300–1400 °С пренебрежительно мало по сравнению с величинами прочности волокна и его сопротивлением ползучести, напряжение на волокне достаточно быстро достигает предельной величины $\sigma^{(l)} = \sigma / V_f$, где σ есть растягивающее напряжение на композите. Величины $\sigma^{(l)}$, следовательно, равны примерно 735 и 400 МПа для температур 1300 и 1400 °С, соответственно. Это очень грубая оценка, но она не противоречит данным по прочности волокон сапфира (высокотемпературная прочность волокон YAG не определялась).

Это означает, что имеется реальная возможность получить композит YAG/YAG, ползущий в режиме Е (ползущая матрица и упругие волокна) при напряжениях около 220 и 120 МПа при температурах 1300 и 1400 °С, соответственно, при условии, что объёмная доля волокон около 30 % (см. Рис. 14), что не представляется технически трудноразрешимой задачей. Превысив тем самым на 200–250 °С температурный потолок известных^{5,6} композитов (0/90°, $V_f \approx 45$ %) с поликристаллическими муллитовыми волокнами Nextel 720 и пористыми муллитовой (120 МПа при 1200 °С) и корундовой (41 МПа при 1330 °С) матрицами.

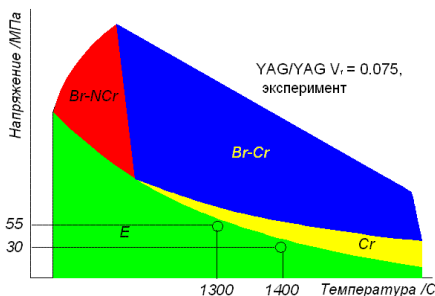


Рис. 13. Экспериментальные данные, представленные ранее на Рис. 12, на фоне карты режимов ползучести (Рис. 2).

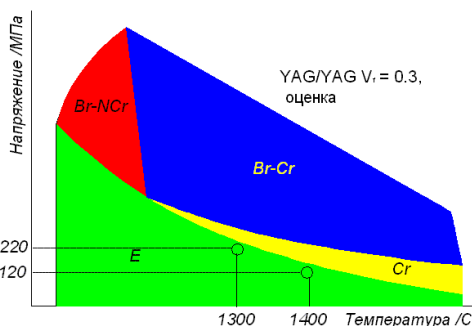


Рис. 14. Оценка сопротивления ползучести композитов YAG/YAG с объёмным содержанием волокна 30%.

Однако, при усовершенствовании технологии получения волокон с целью повышения их прочности прочность волокон может быть, по крайней мере, удвоена по сравнению с величинами прочности волокон, использованных в испытаниях, результаты которых даны на Рис. 12. Это означает, что оценка верхней границы для Е-режима на Рис. 13 может быть сдвинута вверх до величин 450–250 МПа при температурах 1300–1400 °С.

⁵ Ruggles-Wrenn M.B., Mall S., Eber C.A., Harlan L.B. Effects of steam environment on high-temperature mechanical behavior of Nextel™720/alumina (N720/A) continuous fiber ceramic composite //Composites A, 2006. - V.37. - № 11. - P.2029-2040.

⁶ Ruggles-Wrenn M.B., Koutsoukos P., Baek S.S. Effects of Environment on Creep Behavior of Two Oxide-Oxide Ceramic Matrix Composites at 1200 °C //J. Mater. Sci., 2008. - V.43. - № 20. - P.6734-6746.

Выводы

1. Получил дальнейшее развитие метод внутренней кристаллизации, с модифицированием температурного режима которого впервые получены достаточно совершенные, без эвтектических включений монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната с высоким сопротивлением высокотемпературной ползучести.

2. Показано, что характерными дефектами, снижающими прочность МВК-волокон являются поры и реплика молибденового каркаса на поверхности волокон, а также сколы кромки волокна, вызванные термическими напряжениями. Отжиг при предплавильных температурах удваивает прочность волокон.

3. Применение метода внутренней кристаллизации для кристаллизации расплава $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ с мольным отношением от 1,5 до 2,05 даёт волокна, состоящие из монокристаллического муллита и включений стеклофазы, располагающихся на периферии волокна. Муллит в волокне имеет отношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, близкое к 2, независимо от состава расплава. Если исходный расплав содержит примеси, то в процессе кристаллизации муллит "выталкивает" их в стеклофазу и таким образом самоочищается.

4. Наличие стеклофазы в волокне снижает его сопротивление высокотемпературной ползучести. Этот эффект особенно заметен при температурах выше $1500\text{ }^\circ\text{C}$ из-за размягчения стеклофазы. Тем не менее, волокна, полученные из исходной смеси порошков с мольным отношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, равным 2,05, характеризуются рекордными величинами сопротивления ползучести при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ и достаточно высокими характеристиками при температурах до $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Методом внутренней кристаллизации получены волокна эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--GdAlO}_3$ микроструктура и свойства которых сопоставимы с таковыми у волокон, полученных другими методами, и у массивных образцов. Прочность при комнатной температуре такого типа волокон характеризуется меньшим разбросом величин, чем прочность однородных оксидных волокон, получаемых тем же методом, при этом определённой зависимости прочности от скорости вытягивания не обнаружено.

6. Адаптированы известные методы нанесения покрытий "слабых" оксидов применительно к МВК-волокнам. Показано, что использование безводных прекурсоров позволяет нанести сплошные оксидные покрытия на волокна. При изготовлении композитов методом горячего прессования сплошность прослоек сохраняется. Для нанесения покрытия из гексаалюмината кальция предпочтительно использование полиалюмоксанового прекурсора. В процессе получения монацитового покрытия и изготовления композита потери фосфора компенсируются избытком P_2O_5 в прекурсор; увеличение температуры при нанесении и термообработке приводит к получению стехиометричного, равномерного и плотного покрытия.

7. Ползучесть модельных сапфир-корундовых композитов с углеродной прослойкой при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ хорошо описывается структурной механической моделью композита с ползущей матрицей и упругими хрупкими волокнами.

8. Проведённые систематические испытания YAG-YAG композитов с малой объёмной долей волокон показали, что при достаточно больших напряжениях (55 и

30 МПа при температурах 1300 и 1400 °С, соответственно) в композитах волокна деформируются во времени упруго и не разрушаясь, – режим ползучести, благоприятный для практического использования. Оценки, основанные на структурной модели ползучести, показывают, что с увеличением прочности волокон (достигнутом в рамках настоящей работы) и их объёмного содержания, эти напряжения могут быть увеличены до 450 и 250 МПа, соответственно.

Общий практический результат работы: показано, что температурный потолок использования разрабатываемых в ИФТГ РАН оксид-оксидных композитов, превышает, по крайней мере на 200–250 °С температурный потолок композитов с поликристаллическими волокнами.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Содержание диссертации отражено в следующих статьях (статьи 1–4 опубликованы в журналах, входящих в Перечень ВАК):

1. Попова Н.А., Толстун А.Н. Получение монацитово́й прослойки в структуре оксид-оксидных композитов на основе МВК-волокон //Наука – производству, 2007. - № 2. - С.58-61.
2. Толстун А.Н., Кийко В.М., Курлов В.Н., Колчин А.А., Новохатская Н.И., Милейко С.Т. Получение, микроструктура и механические свойства некоторых эвтектических оксидных волокон //Деформация и разрушение материалов, 2007. - № 3. - С.12-20.
3. Кийко В.М., Толстун А.Н., Курлов В.Н., Колчин А.А., Новохатская Н.И., Саркисян Н.С., Старостин М.Ю., Милейко С.Т. Микроструктура и механические свойства эвтектических оксидных волокон, получаемых методом внутренней кристаллизации //Наука – производству, 2007. - №6. - С.5-14.
4. Милейко С.Т., Кийко В.М., Новохатская Н.И., Толстун А.Н., Колчин А.А. Монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната: микроструктура и прочность при комнатной температуре //Деформация и разрушение материалов, 2008. - № 5. - С.2-7.
5. Милейко С.Т., Серебряков А.В., Кийко В.М., Колчин А.А., Курлов В.Н., Новохатская Н.И., Толстун А.Н. Монокристаллические волокна муллита, получаемые методом внутренней кристаллизации //Композиты и наноструктуры, 2009. - № 2. - С.47-60.

и трудах конференций:

1. Mileiko S.T., Kolchin A.A., Kurlov V.N., Kiiko V.M., Serebryakov A.S., Tolstun A.N., Korzov V.P., Novokhatskaya N.I. Single-crystalline fibres for high-temperature oxide/oxide composites //15th International Conference on Composite Materials (ICCM-15), Durban, South Africa, 27-01 July 2005, CDROM Extended Abstracts and Papers, 2005. - Paper p06b. - PP.11.
2. Толстун А.Н. Получение, микроструктура и свойства эвтектических оксидных волокон //Молодёжная конференция "Научные школы Черноголовки – молодёжи", Черноголовка, 2 июня 2006 г., Программа и сборник трудов, 2006. - С.62-63.

3. Kolchin A.A., Mileiko S.T., Kiiko V.M., Kurlov V.N., Tolstun A.N., Serebryakov A.A. Single crystalline oxide fibres obtained by the internal crystallisation method //5th International Conference on Mechanics & Materials in Design, Porto, 24-26 July 2006, Book of Abstract /by J.F.Silva Gomes, Sh.A.Meguid (Eds.). - Edições INEGI, 2006. - P.387-380.
4. Mileiko S.T., Kolchin A.A., Kiiko V.M., Tolstun A.N., Novokhatskaya N.I., Popova N.A. Oxide/oxide composites with single crystalline and eutectic fibres //16th International Conference on Composite Materials (ICCM-16), Kyoto, Japan, July 2007, Book of Abstract, 2007. - P.944-945.
5. Mileiko S.T., Kolchin A.A., Kiiko V.M., Tolstun A.N., Novokhatskaya N.I., Popova N.A. Oxide/oxide composites with single crystalline and eutectic fibres produced by the internal crystallization method //6th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC-6), New Delhi, India, September, 4-7, 2007, Book of Abstract, 2007. - P.38.
6. Mileiko S.T., Kiiko V.M., Kolchin A.A., Serebryakov A.V., Tolstun A.N., Novokhatskaya N.I. Oxide fibres for heat resistant composites //13th European Conference on Composite Materials (ECCM-13), Stockholm, Sweden, 2-5 June 2008, Book of Abstracts (USB-stick and http://extra.ivf.se/eccm13_programme/program.htm), 2008. - Paper 323. - PP.2.
7. Кийко В.М., Колчин А.А, Милейко С.Т., Толстун А.Н. Монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната, получаемые методом внутренней кристаллизации //V Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов", Черногловка, 17-21 ноября 2008 г., Сборник тезисов, 2008. - С.172-173.
8. Ван К.В., Кийко В.М., Милейко С.Т.,Новохатская Н.И., Серебряков А.В., Толстун А.Н. Исследование методом растровой электронной микроскопии структуры высоко-прочных оксидных волокон, получаемых методом внутренней кристаллизации //XVI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел РЭМ-2009, 31 мая - 3 июня 2009 г., Тезисы докладов, Черногловка, 2009. - С.118.
9. Kolchin A.A., Kiiko V.M., Tolstun A.N., Prokopenko N.A., Mileiko S.T. Oxide fibres for high temperature applications //17th International Conference on Composite Materials (ICCM-17), Edinburgh, UK, 27 Jul 2009 - 31 Jul 2009, CD-ROM Proceedings, 2009. - Paper D6:10. - PP.2.