



УДК 677.53

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ**

Б.В. Щетанов

доктор технических наук

Р.С. Купцов

В.И. Свистунов

Апрель 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№4, 2013 г.

УДК 677.53

Б.В. Щетанов, Р.С. Купцов, В.И. Свистунов

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

Проведен анализ производства и применения монокристаллических волокон α - Al_2O_3 . Рассмотрены особенности свойств нитевидных кристаллов (НК) как частного случая монокристаллических волокон. Показаны актуальные способы получения монокристаллических волокон методом выращивания с пленочной подпиткой при краевом зацеплении роста (EFG) и методом лазерного нагрева пьедестала с последующим утонением (LHPG). Произведена оценка применимости монокристаллических волокон при создании высокотемпературных композиционных материалов и высокотемпературной волоконной оптики. Полученные выводы позволяют сформулировать предложения по вопросу получения монокристаллических волокон α - Al_2O_3 .

Ключевые слова: монокристаллическое волокно (МКВ) α - Al_2O_3 , метод EFG, метод LHPG, лазерный нагрев, вытяжка из расплава, нитевидные кристаллы, высокотемпературный композиционный материал, высокотемпературная волоконная оптика.

B.V. Schetanov, R.S. Kuptsov, V.I. Svistunov

METHODS FOR OBTAINING SINGLE-CRYSTAL ALUMINUM OXIDE FIBERS FOR CREATION OF COMPOSITE MATERIALS AND HIGH-TEMPERATURE FIBER OPTICS

The analysis of production and application of single-crystal fibers in high-temperature composite materials creation and high-temperature fiber optics was carried out. Features of properties of the whiskers as special case of single-crystal fibers were considered. Actual ways of receiving single-crystal fibers by the edge defined film fed growth method (EFG) and Laser-heated pedestal growth (LHPG) are shown. The received conclusions allow to formulate offers for receiving α - Al_2O_3 single-crystal fibers.

Key words: *single-crystal fiber (SCF) α -Al₂O₃, the EFG method, the LHPG method, laser heating, an extract from fusion, whiskers, a high-temperature composite material, high-temperature fiber optics.*

В последние десятилетия одной из актуальных задач материаловедов и конструкторов является вопрос создания устройств и их отдельных элементов, надежно функционирующих в условиях высоких температур и агрессивных сред [1]. Одним из направлений поиска новых высокотермостойких материалов является разработка композиционных материалов (КМ) с керамическими и металлическими матрицами, армированными волокнами. Существующие в настоящее время армирующие волокна делятся на две группы: оксидные и бескислородные. Каждая из них имеет свои плюсы и минусы. Бескислородные волокна (например, волокна SiC) характеризуются высокой трещиностойкостью и стойкостью к ползучести, однако легко окисляются уже при достаточно невысоких температурах, несмотря на защитные покрытия. Оксидные волокна стойки к окислению, однако промышленно производимые в настоящее время поликристаллические оксидные волокна имеют верхний температурный предел до 1100–1200°C из-за склонности к рекристаллизации и низкого сопротивления ползучести [2].

Монокристаллические оксидные волокна со структурной стабильностью при высоких температурах и с высоким сопротивлением ползучести могут решить эти проблемы. В настоящее время материаловеды ведущих стран – США, Японии, Великобритании, Франции, Германии, России и др. – разрабатывают методы получения монокристаллических волокон (МКВ), покрытий для них, а также КМ, армированных этими волокнами.

Возможности оксидных МКВ стали известны более 40 лет назад, когда их основные механические, термические и оптические свойства определили на нитевидных кристаллах (НК). Монокристаллическое волокно из оксида алюминия имеет точку плавления 2053°C, нерастворимо в воде, стойко к химически агрессивным средам, имеет высокую механическую прочность, хорошую теплопроводность и стойкость к термическому удару. Такие свойства сделали эти волокна привлекательными для армирования композиционных материалов, а также для использования в качестве световодов и сенсоров, работающих при высоких температурах.

Наиболее распространенными способами получения МКВ α -Al₂O₃ (известных также под названием сапфировые) являются направленная кристаллизация из расплава, выращивание из расплава с помощью затравки и конденсация из паровой фазы. Последний способ используется для получения нитевидных кристаллов (НК) игольчатой

формы, или усов (whiskers).

На рис. 1 приведена прочность НК $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при комнатной и повышенных температурах [3]. Видно, что при комнатной температуре прочность приближается к теоретической, при этом четко прослеживается масштабная зависимость, т. е. прочность контролируется критерием Гриффитса. При 1500°C (см. рис. 1, *в*) масштабная зависимость отсутствует, но прочность остается достаточно высокой (~ 1500 МПа). Это очень важный, имеющий практическую ценность результат. Он означает, что при высоких температурах расширяется диапазон равнопрочных кристаллов [3].

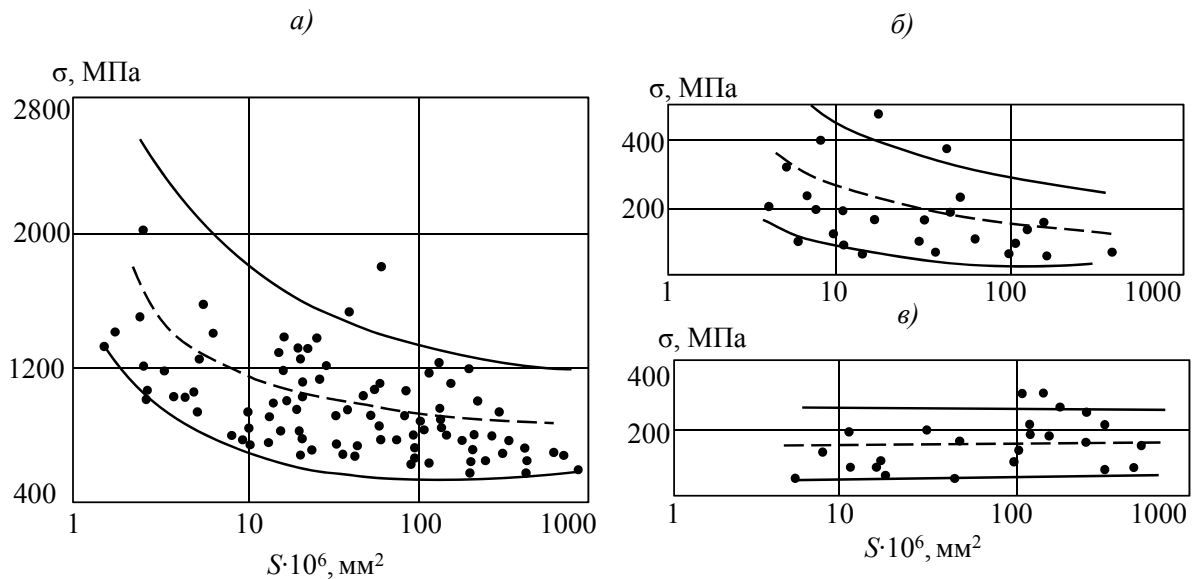


Рис. 1. Масштабная зависимость прочности нитевидных кристаллов сапфира в зависимости от площади поперечного сечения (S) при температурах 20 (*a*), 1300 (*б*) и 1500°C (*в*) [4]

Установлено также, что при переходе через температурный интервал $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ меняется характер разрушения: до 800°C разрушение усов сапфира носит чисто хрупкий характер, выше 1200°C обнаруживается пластическая деформация. Нитевидные кристаллы с осью $\langle 0001 \rangle$ (С-кристаллы) при всех температурах разрушались хрупко.

Для разработки технологии получения НК было важно установить механизм их роста. Этим вопросом занимались исследователи разных стран [4–9], в том числе ученые СССР [3, 9, 10]. Было установлено, что в НК $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (сапфира), так же как и в НК других тугоплавких соединений (нитридов алюминия и кремния, карбида кремния, оксида цинка), конденсация идет по механизму пар \rightarrow жидкость \rightarrow твердая фаза. Кристаллизация из жидкой фазы (капли) идет как по механизму винтовой дислокации [11], так и по классическому механизму двухмерного зарождения.

В качестве примера на рис. 2 показаны НК $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с «застывшими» каплями на вершинах. На рис. 3 представлен вид НК SiC, полученный с помощью сканирующего

электронного микроскопа после извлечения подложки из реактора.

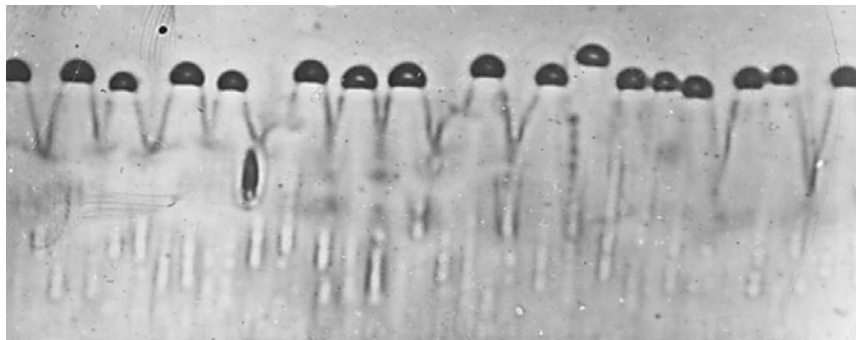
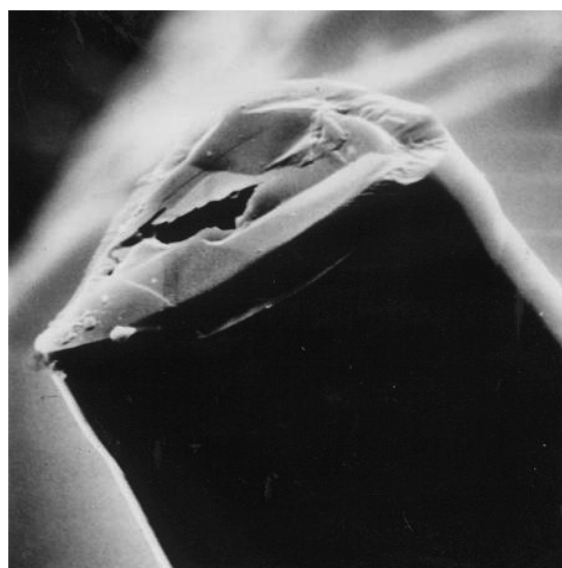


Рис. 2. Нитевидные кристаллы α -Al₂O₃ с «застывшими» каплями на их вершинах

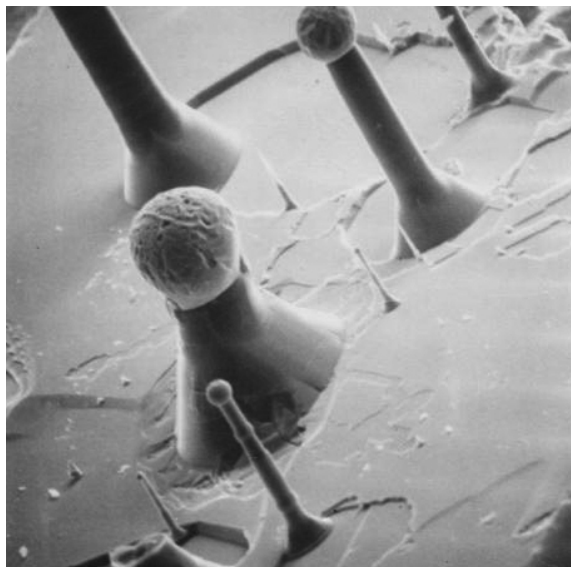
а)



б)



в)



г)

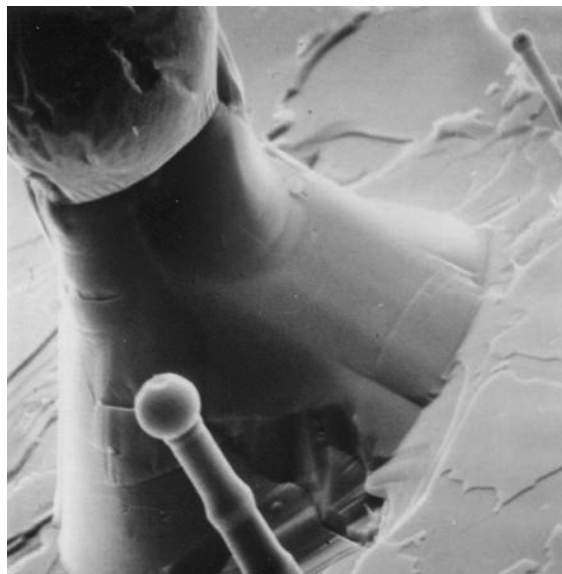


Рис. 3. Нитевидные кристаллы SiC (СЭМ) [11]:

а – общий вид монокристаллической подложки SiC с большой поверхностью {0001}; *б* – зона роста кристалла; *в*, *г* – кристаллы с направлением роста $\langle 0001 \rangle$

Знание механизмов роста нитевидных кристаллов позволило сотрудникам ВИАМ (совместно с Редкинским опытным заводом) разработать и внедрить в опытно-промышленное производство практически все названные выше виды тугоплавких соединений.

Для получения МКВ с равномерным по длине диаметром наиболее подходящим способом является вытягивание монокристалла с помощью затравки из расплава (рис. 4) при соблюдении определенных температурных условий, а именно при определенном градиенте температур на границе расплава. По способу нагрева исходного материала данный метод можно разделить на два вида.

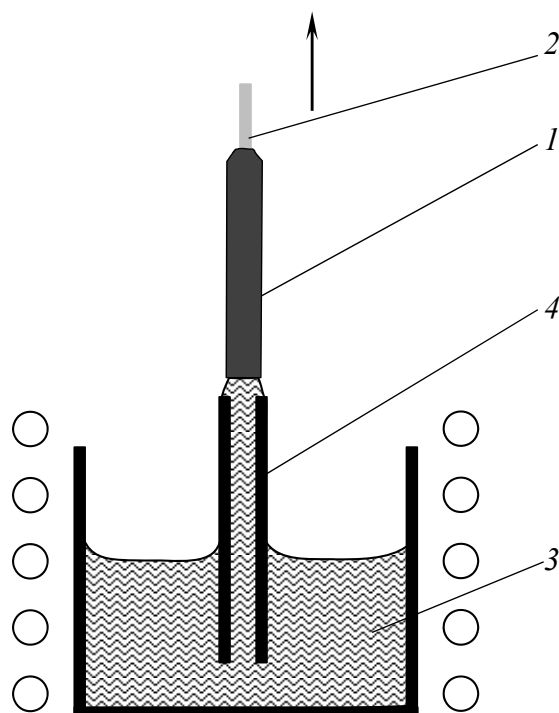


Рис. 4. Схема выращивания монокристаллического волокна из расплава методом ЕРС [12]:

1 – кристалл; 2 – затравочный кристалл; 3 – расплав; 4 – формообразователь

Первый способ – метод выращивания с пленочной подпиткой при краевом зацеплении роста (апробирован фирмой «Тусо» и ИФТТ РАН), известный в литературе как Edge-defined Film-fed Growth (EFG), состоит в том, что прямое вытягивание МКВ из расплава оксида алюминия осуществляется с помощью монокристаллической затравки одновременно из нескольких формообразователей [12]. Расплав, находящийся в молибденовом тигле, поднимается вверх по капиллярам, откуда производится выращивание волокна на монокристаллическую затравку. В дальнейшем этот способ совершенствовался в разных странах, в том числе и в России. Данный метод выращивания был разработан Ла-Белем и Млавским. Впервые этот метод был применен для выращивания

профилированных кристаллов сапфира. Метод основан на принципах формообразования, предложенных А.В. Степановым: «Форма или элемент формы, которую желательно получить, создается в жидком состоянии за счет различных эффектов, позволяющих жидкости сохранить форму; затем эта форма или ее элемент переводится в твердое состояние в результате подбора соответствующих условий кристаллизации» [13]. Физическая сущность метода заключается в подаче расплава из тигля через капиллярные каналы на рабочую поверхность формообразователя, в котором реализовывалось зацепление за внешние кромки. При вытягивании кристалла мениск непрерывно пополняется за счет капиллярных сил, движущих расплав из тигля к торцу формообразователя. Метод позволяет получать различные формы кристаллических изделий со сложным поперечным сечением, геометрией и размерами при кристаллизации сформированного формообразователем жидкого столбика расплава.

Второй метод, известный как Laser Heated Pedestal Growth (LHPG), реализует тот же принцип, только выращивание осуществляют из получаемой с помощью лазерного нагрева зоны расплава, находящейся на торце питающего поликристаллического прутка. Способ был разработан J.S. Haggerty в середине семидесятых годов прошлого века [14, 15]. Далее этот метод был развит исследователями Университета Южной Флориды [16]. Усовершенствование заключалось в том, что выращивание волокна производилось в специальной камере, при этом лазерный луч преобразовывался с помощью оптической системы таким образом, чтобы его интенсивность равномерно распределялась по поверхности затравки в виде узкого кольца, тем самым, обеспечивая локальный нагрев питателя (в отличие от первичного луча с обычным гауссовским распределением) (рис. 5).

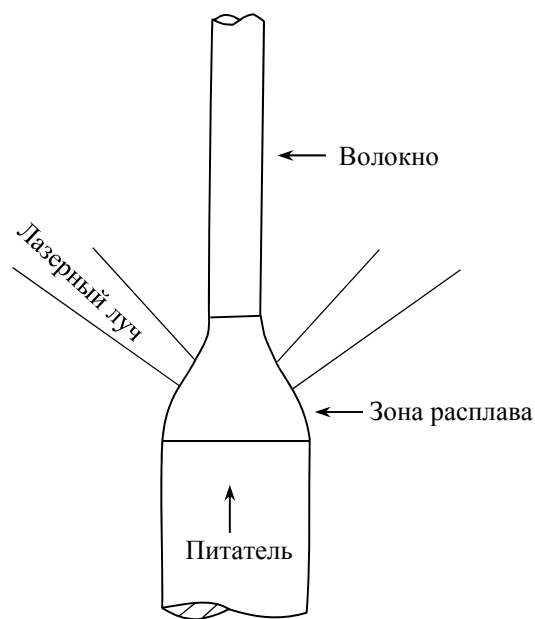


Рис. 5. Схема выращивания волокна из зоны, расплавленной лазером и находящейся на торце питающего прутка (поли- или монокристалл)

В ИФТТ РАН (Россия, Черноголовка) [17, 18] был разработан способ получения пучка монокристаллических волокон с использованием кристаллизации расплава, названный методом внутренней кристаллизации (Internal Crystallization Method (ICM)). Метод реализуется путем кристаллизации расплава в каналах молибденового каркаса, который получают диффузионной сваркой пакета фольги и проволоки. Каркас пропитывается за счет капиллярных сил расплавом оксида алюминия, который кристаллизуется в каналах, где и формируются волокна. Однако получаемые волокна имеют неправильную форму в поперечном сечении, и острые углы могут служить концентраторами напряжений. Кроме того, нельзя исключить вероятности взаимодействия расплава с молибденовым каркасом.

На рис. 6 представлена схема метода внутренней кристаллизации монокристаллических волокон: *I* – диффузионная сварка молибденового каркаса; *II* – движение молибденового каркаса до контакта с расплавом оксида алюминия; *III* – пропитка молибденового каркаса расплавом оксида; *IV* – кристаллизация оксида алюминия в молибденовом каркасе с формированием монокристаллических волокон [15].

Основными тенденциями развития этих методов являются увеличение скорости вытяжки и исключение поверхностных дефектов получаемых волокон. Что касается нитевидных кристаллов, получаемых осаждением из газовой фазы, то практическое применение нашел не оксид алюминия, а кристаллы тугоплавких соединений SiC и ZnO в связи с высокой производительностью процесса их получения.

Композиционные материалы, армированные оксидными волокнами, в том числе монокристаллическими, по-видимому, еще не разработаны в такой степени как, например, композиты на основе титановых матриц, армированных волокнами карбида кремния, которые нашли применение в отдельных, серийно выпускаемых деталях газотур-

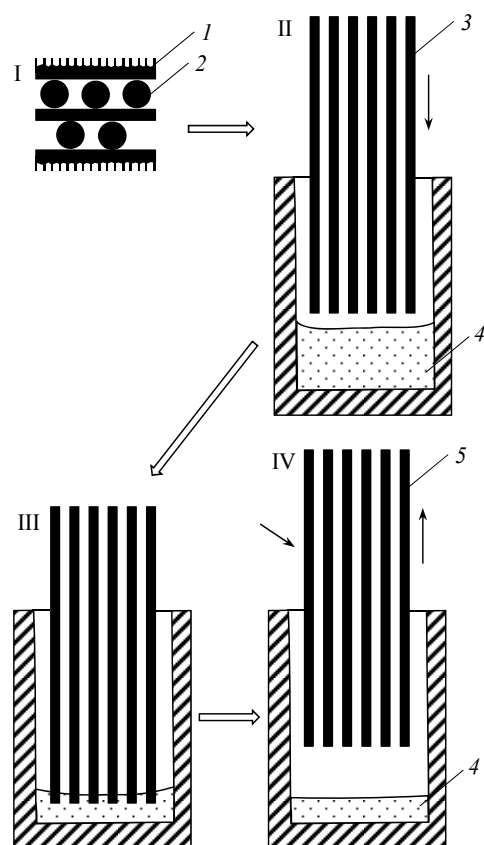


Рис. 6. Схема метода внутренней кристаллизации монокристаллических волокон: *1* – фольга; *2* – проволока; *3* – молибденовый каркас; *4* – расплав оксида алюминия; *5* – оксидно-молибденовый блок

бинных двигателей современных летательных аппаратов. Однако интерес к использованию монокристаллических оксидных волокон в композиционных материалах на основе керамических, металлических и интерметаллидных матриц подтверждается анализом научно-технической и патентной литературы, который показывает, что работы в этом направлении ведутся во многих странах, в частности США, Германии, Франции и России.

Самым важным фактором, требующим улучшения материалов для двигателей, является повышение КПД. Поэтому разработчики материалов, стремясь найти новые способы повышения эксплуатационных температур материалов, пытаются использовать монокристаллические оксидные волокна в композиционных материалах на основе керамических, металлических и интерметаллидных матриц. Процесс создания КМ осложнен проблемой совместимости материалов волокна и матрицы. При значительном различии температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) этих материалов на границе раздела фаз при нагреве будут возникать термические напряжения, способствующие разрушению материала. Проблема совместимости материалов волокон и матрицы решается применением межфазных покрытий, разработка которых составляет отдельное направление в получении КМ.

Большинство выявленных в процессе поиска источников информации сообщают о разработках, направленных на создание керамоматричных КМ. Было определено, например, что ползучесть матрицы из поликристаллического оксида алюминия можно снизить на 4 порядка путем армирования ее 40% (объемн.) однонаправленных монокристаллических волокон оксида алюминия.

Несмотря на то, что в литературе крайне мало информации об армировании МКВ из оксида алюминия металлических и интерметаллидных матриц, ряд недавно разработанных американских стандартов (ASTM C1275-00 (2005), C1292.-00 (2005), C1337-96 (2005), C1341-06, C1358-5, C1359-05. C1360-01 (2007)) для определения различных механических свойств композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами, таких как предел прочности при растяжении, ползучесть, прочность при сжатии, прочность на срез и прочность при растяжении при циклических нагрузках (как при комнатной, так и при повышенной температурах), позволяет сделать вывод о том, что планируется серийное производство подлежащих сертификации КМ, армированных высокотермостойкими оксидными волокнами.

Таким образом, основными методами получения непрерывных монокристаллических волокон оксида алюминия являются:

– выращивание из расплава с помощью затравки одновременно из нескольких формообразователей (наиболее экономичный метод, позволяющий получить непрерывные монокристаллические волокна удовлетворительного качества);

– выращивание с помощью затравки и лазера из зоны расплава на торце питающего прутка (метод дорогой: 1 кг МКВ стоит ~50 тыс. долл. США, качественные волокна с $\sigma_b=3500$ МПа).

Показана возможность получения высококачественных монокристаллических волокон α - Al_2O_3 для использования в волоконной оптике и элементах различных оптических сенсоров, работающих в условиях агрессивных сред и высоких температур.

Хотя данные о серийном применении КМ, армированных монокристаллическими волокнами, отсутствуют, анализ технической и патентной документации позволяет сделать вывод о том, что работы в этом направлении ведутся и их основная цель – получить новый материал, способный превзойти по своим эксплуатационным температурам имеющиеся на сегодняшний день в производстве материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года /В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 7–17.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов /В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 231–242.
3. Бокштейн С.З., Зайцев Г.Н., Кишкин С.Т., Назарова М.П., Светлов И.Л. Механические свойства нитевидных кристаллов сапфира при высоких температурах //Физика твердого тела. 1970. Т. 12. №6. С. 1629–1634.
4. Merz Kenneth M. Crystal, Whisker and Microcrystalline Forms of Silicon Carbide /In. Conference on Silicon Carbide. Boston. 2–3 April 1959. P. 73–83.
5. Patrick L., Hamilton D.R., Choyke W.J. Growth, Luminescence, Selection Rules and Lattice Sums of SiC with Wurtzite Structure //Phys. Rev. 1966. №143. P. 526–536.
6. Wagner R.S., Ellis W.C. //Trans. Met. Soc. 1965. V. 233. P. 1053.
7. Knipperberg W.F. //Philips Res. Repts. 1965. V. 18. P. 161.
8. Webb W.W., Forgeng W.D. Growth and Defect Structure of Sapphire Microcrystal //J. Appl. Phys. 1957. V. 28 (1449). P. 12.
9. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы. М.: Наука. 1969. С. 158.
10. Грибков В.Н., Силаев В.А., Щетанов Б.В., Уманцев Э.Л., Исайкин А.С. Кристаллография. 1971. Т. 16. №5. С. 982–985.
11. Грибков В.Н., Исайкин А.С., Портной К.И., Силаев В.А., Щетанов Б.В. Композиционные металлические материалы. М.: ВИАМ. 1972. С. 159–176.
12. Pat. 3741266 US – опубл. 7.10.1969; Pat. 3527574 US – опубл. 8.09.1970; Pat. 3953174 US – опубл. 27.04.1976.
13. Степанов А.В. Будущее металлообработки. Л.: Лениздат. 1963. С. 132.
14. Pat. 3944640 US – опубл. 16.03.1976.
15. Pat. 4012213 US – опубл. 15.03.1977.
16. Pat. 5607506 US – опубл. 4.03.1997.
17. Милейко С.Т., Колчин А.А. Монокристаллические оксидные волокна – основа композитов нового поколения //Деформация и разрушение материалов. 2006. №1. С. 2–11 (ИФТТ РАН).

18. Милейко С.Т. Будущее композитов и композитоведения //Машиностроитель.
2006. №5. С. 42–55.