

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук

На правах рукописи

Стрюков Дмитрий Олегович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫРАЩИВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ
ВОЛОКОН**

Специальность 1.3.8

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
**Курлов Владимир
Николаевич**

Черноголовка – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1 Основные свойства монокристаллических и эвтектических оксидных волокон	19
1.2 Методы получения сапфировых и эвтектических волокон из расплава	23
1.2.1 Метод выращивания с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста – edge-defined, film-fed growth (EFG)	23
1.2.2 Метод микровытягивания вниз - micro pulling down (μ -PD)	26
1.2.3 Метод выращивания с пьедестала с использованием лазерного нагрева - laser-heated pedestal growth (LHPG)	28
1.2.4 Метод внутренней кристаллизации - internal crystallization method (ICM)	29
1.2.5 Сравнение методов выращивания волокон	31
1.3 Выводы по литературному обзору	33
Глава 2. Расчеты профильных кривых волоконных менисков	34
2.1. Исследование волоконных менисков	38
2.2. Определение уровня расплава из реального весового сигнала в автоматизированном процессе выращивания кристаллов методом Степанова/EFG и использование перемещения тигля в качестве управляющего воздействия	47
2.2.1. Определение текущего уровня расплава из реального весового сигнала	48
2.2.2 Исследование влияния перемещения тигля с расплавом на форму менисков и растущих кристаллов	53
2.3 Определение реального радиуса кристалла из весового сигнала в процессе выращивания методом Степанова/EFG	61
2.4 Выводы к главе 2	65
Глава 3. Выращивание и исследование монокристаллических волокон	67
3.1 Технологическая оснастка для выращивания монокристаллических волокон	68
3.1.1 Тепловой технологический узел индукционного нагрева для выращивания волокон	68
3.1.2 Формообразующее устройство	70

3.2	Автоматизация выращивания волокон с использованием датчика веса	73
3.3	Выращивание монокристаллических волокон.....	80
3.4	Измерение прочности сапфировых волокон.....	92
3.5	Устройство ввода излучения в сапфировое волокно	98
3.6	Выводы к главе 3.....	102
Глава 4. Выращивание и исследование оксидных эвтектических волокон		103
4.1	Выращивание эвтектических волокон	105
4.1.1	Подготовка шихты.....	105
4.1.2	Затравливание	107
4.1.3	Выращивание оксидных эвтектических волокон	108
4.1.4	Исследование микроструктуры	109
4.2	Зависимость микроструктуры от скорости выращивания	112
4.3	Измерение прочности эвтектических волокон.....	114
4.4	Выводы к главе 4.....	118
Глава 5. Армирование слоистых композитов		119
5.1	Слоисто-волоконистый композит с матрицей на основе ниобия и алюминия, армированный монокристаллическими сапфировыми волокнами.....	120
5.2	Слоисто-волоконистый композит с матрицей на основе ниобия и молибдена, армированный оксидными волокнами	124
5.3	Выводы к главе 5.....	128
Основные результаты и выводы		129
Список литературы		131

Введение

Создание высокотемпературных композиционных материалов является наиболее актуальной проблемой современного конструкционного материаловедения. Одним из основных требований к материалам для газотурбинных двигателей и других типов энергетических установок является их способность сохранять структурные свойства при воздействии как высоких температур, так и окислительной среды. Структурная стабильность материала должна позволять его эксплуатацию при высоких температурах в течение достаточно продолжительного времени; следовательно, микроструктура всех составляющих композита должна быть стабильной при длительных высокотемпературных нагрузениях в окислительной атмосфере. Повышение рабочих температур элементов конструкций установок ведет к расширению диапазона их применения, повышению эксплуатационных характеристик, увеличению коэффициента полезного действия разного рода тепловых машин, что приводит к сокращению расхода топлива и снижению экологической нагрузки за счет уменьшения выброса в атмосферу вредных продуктов сгорания. Возможности традиционных сплавов сегодня практически исчерпаны. В основном это определяется двумя факторами, либо ограничением максимальной рабочей температуры, связанной, например, с близостью температуры плавления суперсплавов на основе никеля, приводящей к низкому сопротивлению ползучести, либо низкой трещиностойкостью сплавов, например, на основе ниобия. Необходимый баланс прочности, трещиностойкости и сопротивления ползучести в высокотемпературных композиционных материалах может быть достигнут за счет армирования металлических или керамических матриц оксидными монокристаллическими или эвтектическими волокнами. Высокая механическая прочность волокон, которые воспринимают основную долю нагрузки в композитах, в сочетании с их стойкостью к термоудару, химической инертностью, высоким сопротивлением ползучести при

температурах до 1600 °С, структурной стабильностью и сопротивлением окислению при высоких температурах являются наиболее критичными свойствами таких материалов. Поэтому разработка методик получения протяженных монокристаллических и эвтектических оксидных волокон для высокотемпературных композитов с металлической и керамической матрицами является **актуальной задачей**.

Цель диссертации - исследование процесса кристаллизации монокристаллических и эвтектических оксидных волокон.

Для достижения сформулированной цели в диссертации были поставлены и решены следующие **научно-технические задачи**:

1. Проведен численный анализ поведения профильных кривых волоконных менисков расплава.
2. На основе измеряемого сигнала датчика веса растущего кристалла проведен расчет реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла.
3. Разработана автоматизированная система управления (АСУ) выращивания оксидных волокон методом Степанова/EFG (edge defined, film-fed growth), в которой производится расчет реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла.
4. Разработана система механической стабилизации диаметра оксидных монокристаллических и эвтектических волокон.
5. Разработана методика группового выращивания из расплава оксидных волокон.
6. Исследованы структура и свойства оксидных монокристаллических и эвтектических волокон различных составов.
7. Получены слоистые композиты с матрицей на основе Nb и Mo, а также их твердых растворов и интерметаллидов с алюминием, армированные сапфировыми волокнами.

Научная новизна:

1. Впервые, на основе численного решения уравнения Лапласа, исследованы профильные кривые менисков расплава, характерных для процессов выращивания волокон методом Степанова/EFG.
2. Впервые, на основе измеряемого сигнала датчика веса растущего кристалла, проведен расчет реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла.
3. Разработана АСУ, в которой производится расчет реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла.
4. Разработана методика группового выращивания оксидных монокристаллических и эвтектических волокон диаметром 150-400 мкм.
5. Определена зависимость среднего характерного размера микроструктуры от скорости выращивания для эвтектических волокон. Показано, что она соответствует модели кристаллизации эвтектик Ханта и Джексона.
6. Разработана методика получения слоистых композитов с металлической матрицей, армированной сапфировыми волокнами.

Практическая значимость:

1. Разработана автоматизированная система управления выращиванием волокон с использованием датчика веса с учетом поведения профильных кривых менисков.
2. Методом Степанова/EFG в автоматическом режиме выращены монокристаллические (сапфир, иттрий-алюминиевый гранат) и эвтектические гранат-содержащие (Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$, Al_2O_3 - $Er_3Al_5O_{12}$) и перовскит-содержащие (Al_2O_3 - $GdAlO_3$) волокна.

3. Разработана и запатентована система механической стабилизации диаметра монокристаллических и эвтектических волокон, позволяющая существенно снизить шероховатость их поверхности.
4. Разработаны технологические приемы управления микроструктурой эвтектических волокон, как непрерывно, так и дискретно, за счет условий кристаллизации.
5. Проведены механические испытания монокристаллических и эвтектических волокон при температурах 20 °С и 1400 °С.
6. Разработан и запатентован способ получения высокотемпературных слоисто-волокнистых композитов с матрицей на основе Nb и Mo, а также их твердых растворов и интерметаллидов с алюминием, армированных сапфировыми волокнами. Механические испытания полученных композитов показывают, что деформационные зависимости свидетельствуют о квазипластическом поведении материала под нагрузкой.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты численного моделирования поведения профильных кривых волоконных менисков в зависимости от условий кристаллизации.
- Управляющая программа АСУ, в которой производится расчет реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла.
- Методика группового выращивания оксидных монокристаллических (сапфир, иттрий-алюминиевый гранат) и эвтектических гранат-содержащих (Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$, Al_2O_3 - $Er_3Al_5O_{12}$) и перовскит-содержащих (Al_2O_3 - $GdAlO_3$) волокон.

- Методика получения слоисто-волокнистого композита с матрицей на основе Nb и Mo, а также их твердых растворов и интерметаллидов с алюминием.
- Результаты механических испытаний оксидных волокон и слоисто-волокнистых композитов.

Результаты диссертационной работы были получены в ходе выполнения работ, поддержанных грантом № 19-12-00402 Российского научного фонда, а также грантами № 13-03-01177 и № 20-03-00296 Российского фонда фундаментальных исследований.

Личный вклад автора.

Представленные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор лично занимался постановкой задач и реализацией экспериментов, проводил обработку и анализ полученных данных и участвовал в обсуждении и формировании итоговых выводов по результатам работы. Автор также лично принимал участие в подготовке научных публикаций и представлял результаты работы на научных конференциях.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2012); IV Всероссийская конференция по волоконной оптике (Пермь, 2013); X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (Москва, 2013); Научно-практическая конференция «Оптика, фотоника и оптоинформатика в науке и технике» (Москва, 2013); 8-ое Всероссийское научно-практическое совещание «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния»: (Пермь, 2014); II, VI и VIII Международный технологический форум «Инновации.

Технологии. Производство” (Рыбинск, 2015, 2019, 2022); Fifth European Conference on Crystal Growth (ECCG5) (Bologna, Italy, 2015); XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию ФТИ им. А.Ф. Иоффе и 110-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР А.В. Степанова (Санкт-Петербург, 2018); Десятая международная конференция “Фазовые превращения и прочность кристаллов», памяти академика Г.В. Курдюмова (Черноголовка, 2018); 12-е ежегодное заседание Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» (Черноголовка, 2019); LXI Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», посвященная 90-летию профессора М.А. Криштала (Тольятти, 2019); Научные чтения им. И.А. Одингга "Механические свойства современных конструкционных материалов" (Москва, 2020).

Публикации по теме диссертации.

Основные материалы диссертации опубликованы в 8 статьях в научных журналах, входящих в Перечень ВАК РФ, 3 главах монографий и 3 патентах РФ:

1. Rossolenko, S.N. Estimating the real crystal radius from the weight signal in a course of growth process by the Stepanov (EFG) technique / S.N. Rossolenko, D.O. Stryukov, V.N. Kurlov // Crystal Research and Technology. – 2015. – Vol.50, Iss.8. – P.641–644.
2. Kurlov, V.N Growth of sapphire and oxide eutectic fibers by the EFG technique / V.N. Kurlov, D.O. Stryukov, I.A. Shikunova // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol.673. – P.12017.
3. Стрюков, Д.О. Исследование капиллярных и волоконных менисков. / Д.О. Стрюков, С.Н. Россоленко // Материаловедение. – 2012. – № 9. –С. 32-37.
4. Россоленко, С.Н. Определение уровня расплава из реального весового сигнала в автоматизированном процессе выращивания кристаллов по способу Степанова (EFG) и использование

перемещения тигля в качестве управляющего воздействия / С.Н. Россоленко, Д.О. Стрюков, В.Н. Курлов // Журнал Технической Физики. – 2015. – Т.85, №6. – С.34–39.

Rossolenko, S.N. Determination of the melt level from a real weight signal during computer-assisted crystal growth by the Stepanov (EFG) technique and the use of crucible motion as a control action / S.N. Rossolenko, D.O. Stryukov, V.N. Kurlov // Technical Physics. – 2015. – Vol.60, Iss.6. – P.820–825.

5. Россоленко, С.Н. Определение реального радиуса кристалла из весового сигнала в процессе выращивания способом Степанова (EFG)» / С.Н. Россоленко, Д.О. Стрюков, В.Н. Курлов // Журнал Технической Физики. – 2015. – Т.85, №6. – С.87–89.

Rossolenko, S.N. Determination of the real crystal radius from a weight signal during growth by the Stepanov (EFG) technique / S.N. Rossolenko, D.O. Stryukov, V.N. Kurlov // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60, Iss. 6. – P. 873–876.

6. Коржов, В.П. Разработка (Nb-Al)-композита с оксидными волокнами / В.П. Коржов, В.Н. Курлов, Д.О. Стрюков, В.М. Кийко // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. – 2018. – Т.23, №123. – С.427–431.

7. Стрюков, Д.О. Исследование зависимости прочности при изгибе от длины и диаметра сапфировых волокон, полученных методом Степанова / Д.О. Стрюков, В.М. Кийко // Физика и химия обработки материалов. – 2022. – № 5. – Р. 47 – 52. DOI: 10.30791/0015-3214-2022-5-47-52

8. Монокристаллические волокна оксида алюминия: получение, структура, свойства / Б.В. Щетанов, Д.О. Стрюков, С.Г. Колышев, В.В. Мурашева // Все Материалы. Энциклопедический Справочник. – 2014. – № 4. – С.14–18.

9. Rossolenko, S.N. Numerical Analysis of Liquid Menisci in the EFG Technique / S.N. Rossolenko, G.M. Katyba, I.N. Dolganova, I.A. Shikunova, D.O. Stryukov, K.I. Zaytsev, V.N. Kurlov // Crystal Growth. – London : IntechOpen, 2019. – Ch. 3. – P. 1–21. – ISBN: 978-953-51-6326-8.
10. Klassen, N.V. Nanostructured Materials and Shaped Solids for Essential Improvement of Energetic Effectiveness and Safety of Nuclear Reactors and Radioactive Wastes / N.V. Klassen, A.E. Ershov, V.V. Kedrov, V.N. Kurlov, S.Z. Shmurak, I.M. Shmytko., O.A. Shakhray, D.O. Stryukov // in Current Research in Nuclear Reactor Technology in Brazil and Worldwide, Ed. by A. Z. Mesquita. – London : IntechOpen, 2013. – Chapter 11. – P. 251-278.– ISBN 978-953-51-0967-9.
11. Кийко, В. М. Оксидные волокна для армирования жаропрочных композитов / В. М. Кийко, В. Н. Курлов, Д. О. Стрюков // Актуальные проблемы прочности. – Минск : УП"ИВЦ Минфина", 2022 . – Гл. 7. – С. 85–98. – ISBN: 978-985-880-240-0.
12. Пат. 138570 Российская Федерация, МПК G 02 В 6/26. Устройство ввода излучения в сапфировое волокно / Д.О. Стрюков, И.А. Шикунова, В.Н. Курлов; заявитель и патентообладатель Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН). – № 2013149749/28; заявл. 06.11.2012; опубл. 20.03.2014, Бюл. № 8. – 1 с.: ил.
13. Пат. 2751062 Российская Федерация, МПК С 22 С 49/02, С 22 С 49/12. Высокотемпературный слоисто-волокнистый композит, армированный оксидными волокнами, и способ его получения / Кийко В.М., Коржов В.П., Стрюков Д.О., Шикунов С.Л., Шикунова И.А., Курлов В.Н.; заявитель и патентообладатель Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – № 2020137869; заявл. 17.11.2020; опубл. 07.07.2021, Бюл. № 19. – 13 с. : 6 ил.

14. Пат. 2552436 Российская Федерация, МПК С 30 В 15/24, С 30 В 15/34, С 30 В 29/62. Устройство для выращивания из расплава тугоплавких волокон со стабилизацией их диаметра / Курлов В.Н., Шикунова И.А., Стрюков Д.О.; заявитель и патентообладатель Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН). – № 2014106723/05; заявл. 21.02.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 16. – 1 с.: ил.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 146 страницах, иллюстрировано 74 рисунками и 2 таблицами. Список цитируемой литературы включает 171 источник.

Глава 1. Обзор литературы

Научные исследования в области материаловедения и прогресс в разработке технологий получения композиционных материалов для нужд авиационной промышленности позволили заменить большую часть традиционных материалов конструкций, снизив общую массу летательных аппаратов без потери прочности и других характеристик [1]. Однако высоконагруженные элементы турбин, такие как рабочая лопатка, камера сгорания и пр., работающие при высокой температуре в окислительной среде, до сих пор изготавливаются из жаропрочных никелевых сплавов. Эти материалы подвержены ползучести, механической усталости, термоциклированию и работают на пределе своих возможностей [2]. Поэтому существенного повышения КПД газотурбинных двигателей (ГТД) можно достичь только, улучшив характеристики материалов, используемых для изготовления деталей горячего тракта ГТД, и применив принципиально новые подходы к их конструированию [3, 4].

На сегодняшний день, одним из наиболее приоритетных стратегических аспектов дальнейшего развития отечественной авиационной промышленности является потребность в новых высокотемпературных материалах для разработки следующих поколений ГТД [5]. При этом, разрабатываемые газотурбинные двигатели нового поколения должны обеспечивать не только технологичность, но и отвечать современным экологическим требованиям [4]. Таким образом, основной целью разработки новых высокотемпературных композиционных материалов является повышение эффективности ГТД и снижение вредных выбросов в атмосферу. Эти цели могут быть достигнуты путем повышения рабочей температуры ГТД, а также повышения удельных механических характеристик применяемых материалов, например, за счет снижения плотности при неизменной прочности.

Существующие на текущий момент суперсплавы на основе никеля позволяют добиваться рабочих температур материала лопатки на уровне 1100 °С (80-85% от температуры плавления), при условии использования актуальных систем охлаждения и термобарьерных покрытий [6,7,8,9], рисунок 1. Для таких материалов характерна высокая плотность, около 9 г/см³, что, с увеличением частоты вращения турбины, приводит к значительным растягивающим напряжениям в лопатке. Ресурсы по повышению рабочих температур и механических характеристик таких сплавов практически исчерпаны [10].

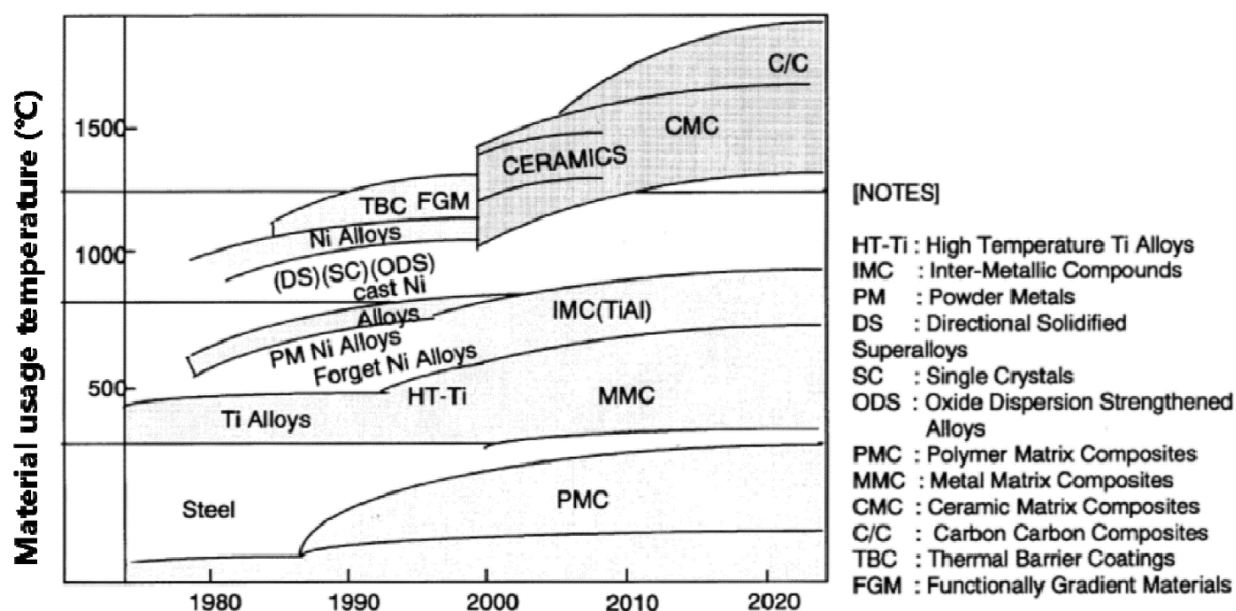


Рисунок 1 — Тенденции развития высокотемпературных материалов [8].

Для повышения рабочих температур ГТД требуются принципиально новые семейства (классы) конструкционных материалов. Одной из основных проблем при разработке материалов с повышенной прочностью и пластичностью, является обеспечение их стабильности и однородности физико-механических свойств во всем интервале температур эксплуатации. В настоящее время наиболее перспективным путем решения этой проблемы является упрочнение волокнами [11]. Материал, имеющий в своем составе как

минимум два компонента (в данном случае матрица и упрочнитель) и границу раздела между ними, дает выигрыш по совокупности механических свойств. Матрица в основном выполняет функцию распределителя напряжений между армирующими волокнами, а волокна, в свою очередь, воспринимают напряжения, которые при высоких нагрузках возникают в композите. Такие материалы называют волокнистыми композитами.

Расчет по правилу смеси показывает большие возможности для получения материалов с повышенными механическими свойствами за счет армирования волокнами. Современный уровень технологического развития позволяет получать композиты нового поколения, охватывающие широкий спектр материалов как матрицы, так и упрочнителя. Эти материалы и связи между ними, в конечном итоге, определяют комплекс физико-химических характеристик конечного композита, который разрабатывается индивидуально для каждого конкретного применения. Основными параметрами, определяющими прочность композита, являются: прочность армирующих волокон, жесткость матрицы и прочность связи на границе их раздела. Помимо этого, по закону аддитивности, предел прочности композиционного материала изменяется в зависимости от объемного содержания упрочняющего материала [1], способа укладки волокон и их кристаллографической ориентации. Еще одним фактором, влияющим на свойства композита, является шероховатость волокна [12].

Волокна, за счет большого отношения длины к диаметру, с практически идеальной кристаллической структурой и химической однородностью, по своим механическим и физическим свойствам близки к теоретическим значениям, не достижимым для обычных объемных кристаллов. С уменьшением диаметра снижается вероятность появления внутренних дефектов, поэтому, чем меньше диаметр волокна, тем выше его прочность. В области высокотемпературных применений широкое распространение получили волокнистые композиты, армированные высокопрочными и высокомодульными непрерывными волокнами [13]. Непрерывными называют

волокна, длина которых существенно больше критической длины волокна (наименьшей длины, при которой волокно не разрушается растягивающими напряжениями, генерируемыми в нем через касательные напряжения на границе раздела волокна и матрицы) [14].

Армирование композита непрерывными волокнами дает заведомо большее упрочнение по сравнению с армированием нитевидными кристаллами [15, 16]. Для того чтобы матрица была способна в полной мере передавать нагрузку на волокно, длина волокна должна превышать критическую длину волокна в композите. По мере того, как длина волокна увеличивается, армирование становится более эффективным [15].

При выборе материала матрицы и волокна, а также способа получения композита, необходимо учитывать некоторые особенности. Во-первых, способ изготовления композита оказывает сильное влияние на его конечные свойства. Во-вторых, высокотемпературные технологические процессы, используемые для получения композита, приводят к появлению больших остаточных напряжений, возникающих при охлаждении из-за несоответствия коэффициента теплового расширения (КТР) между волокном и матрицей [17, 18, 19, 20]. В-третьих, необходимо обеспечить требуемые условия взаимодействия на границе «волокно – матрица». Компоненты композитов должны быть совместимы друг с другом, не должны растворяться или деградировать в процессе эксплуатации [21, 22]. В-четвертых, материал и методы получения волокна должны быть технологичными, механические свойства должны быть воспроизводимы и соответствовать предъявляемым требованиям. Производительность метода получения таких волокон должна быть высока, а стоимость волокна – доступна.

По материалу матрицы такие композиты можно разделить на два типа:

- композиты с металлической матрицей (Metal matrix composites, MMC) [21, 23, 24];

- композиты с керамической матрицей (Ceramic matrix composites, CMC) [25, 26, 27, 28, 29, 30].

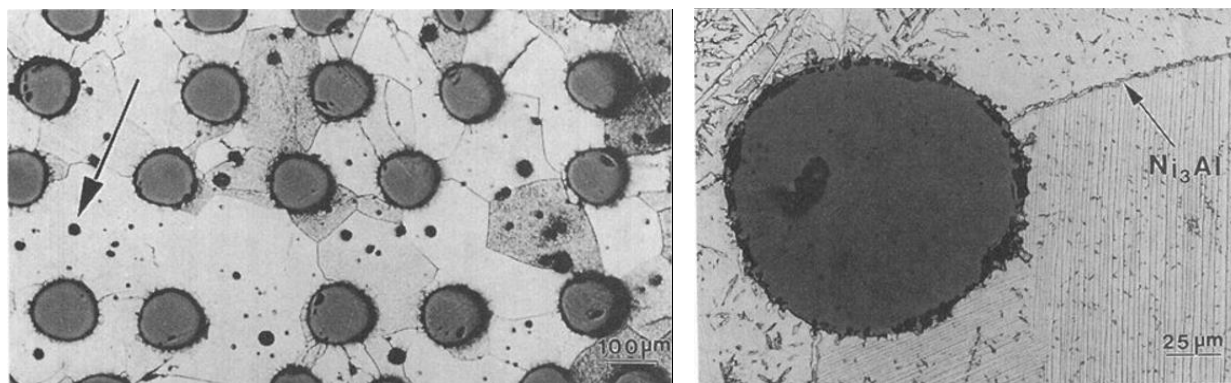


Рисунок 2 — Микроструктура композитов NiAl и NiAl(Yb), армированных сапфировыми волокнами [23].

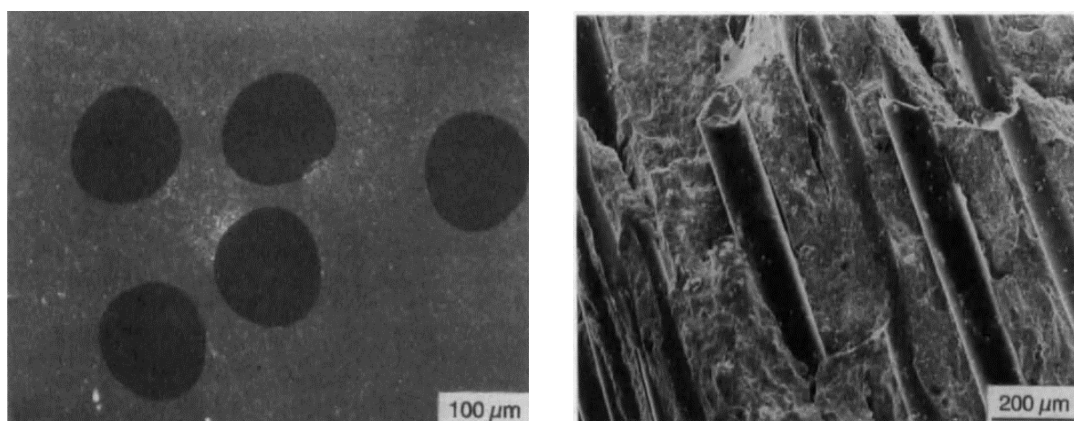


Рисунок 3 — Микроструктура композита с керамической матрицей на основе оксида алюминия, армированной сапфировыми волокнами [27].

Композиты с металлической матрицей [31], армированные непрерывными волокнами, обладают повышенными удельными механическими характеристиками. Это происходит за счет снижения плотности, увеличения максимальной прочности при воздействии окружающей среды и высоких температур, низких скоростей высокотемпературной ползучести, сопротивления усталости, жаропрочности.

На рисунке 2 показан пример композита с металлической матрицей на основе NiAl, армированной сапфировыми волокнами.

Для композитов с керамической матрицей армирование непрерывными волокнами позволяет добиться устойчивости к дефектам микроструктуры, нехрупкого характера разрушения и относительно низкой плотности при сохранении высокотемпературной стабильности и стойкости к воздействию окружающей среды [25]. На рисунке 3 показана структура композита с керамической матрицей на основе оксида алюминия, армированной сапфировыми волокнами.

Существующие в настоящее время жаропрочные волокна, главным образом, на основе различных оксидов и карбида кремния, не являются структурно-устойчивыми при температурах выше 1200 °С [32, 33]. Типовые поликристаллические волокна на основе оксида алюминия Nextel 610™, Nextel 720™ (3M, США) хоть и обладают отличными механическими характеристиками при комнатной температуре, но при высоких температурах значительно теряют в прочности. Основной проблемой поликристаллических волокон является рекристаллизация и высокотемпературная ползучесть. Волокна такого типа сохраняют свои характеристики при нагреве до 1100 °С (присутствует только зона упругости, происходит хрупкое разрушение). Дальнейшее повышение температуры приводит к росту зерен и появлению зернограничного скольжения (появляется зона пластической деформации, происходит нехрупкое разрушение) [32, 34, 35, 36, 37].

В качестве материала волокон для работы при температурах выше 1200 °С в окислительной среде могут использоваться волокна монокристаллического оксида алюминия и эвтектические волокна на основе оксида алюминия и оксидов редкоземельных металлов [38, 39, 40, 41].

1.1 Основные свойства монокристаллических и эвтектических оксидных волокон

Монокристаллические материалы имеют непрерывную кристаллическую решётку и, как следствие, по сравнению с поликристаллическими в них отсутствуют факторы, снижающие прочность, связанные с ростом зерен и зернограничным скольжением, но также отсутствуют и барьеры, препятствующие движению дислокаций и затрудняющие диффузию, что приводит к значительному снижению их механических характеристик при температурах выше 1300 °С.

Эвтектические оксидные материалы, сохраняющие свои механические характеристики до 1600 °С, обладают уникальной микроструктурой за счет одновременного образования нескольких кристаллических фаз в процессе эвтектической кристаллизации. В эвтектиках также отсутствует зернограничное скольжение и вращение, свойственные поликристаллам и во многом определяющие механизмы ползучести, а также существуют границы разделов фаз, предотвращающие движение дислокаций.

Например, зависимость предела прочности от температуры для объемных кристаллов сапфира и эвтектик на основе оксидов алюминия и редкоземельных элементов с разным типом микроструктуры представлена на рисунке 4 [42]. Аналогичное поведение кривых можно ожидать и для волокон, но, за счет значительно меньшего количества дефектов в объеме волокна, предел прочности выше практически на порядок.

Также, одними из основных критериев при выборе материала упрочнителя для высокотемпературных композитов, наравне с прочностью, являются высокотемпературная стойкость в окислительной среде и сопротивление ползучести [43]. Зависимость скорости ползучести от температуры для объемных монокристаллических и эвтектических оксидных материалов представлена на рисунке 5.

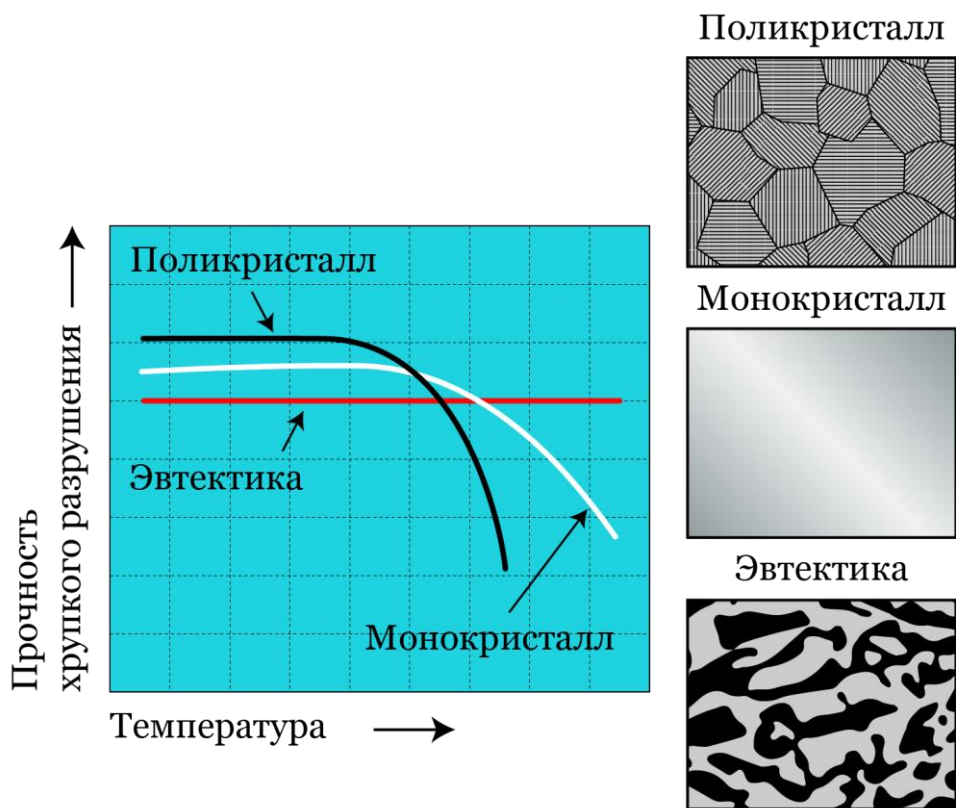


Рисунок 4 — Зависимость предела прочности от температуры для объемных кристаллов с разными типами микроструктуры [42].

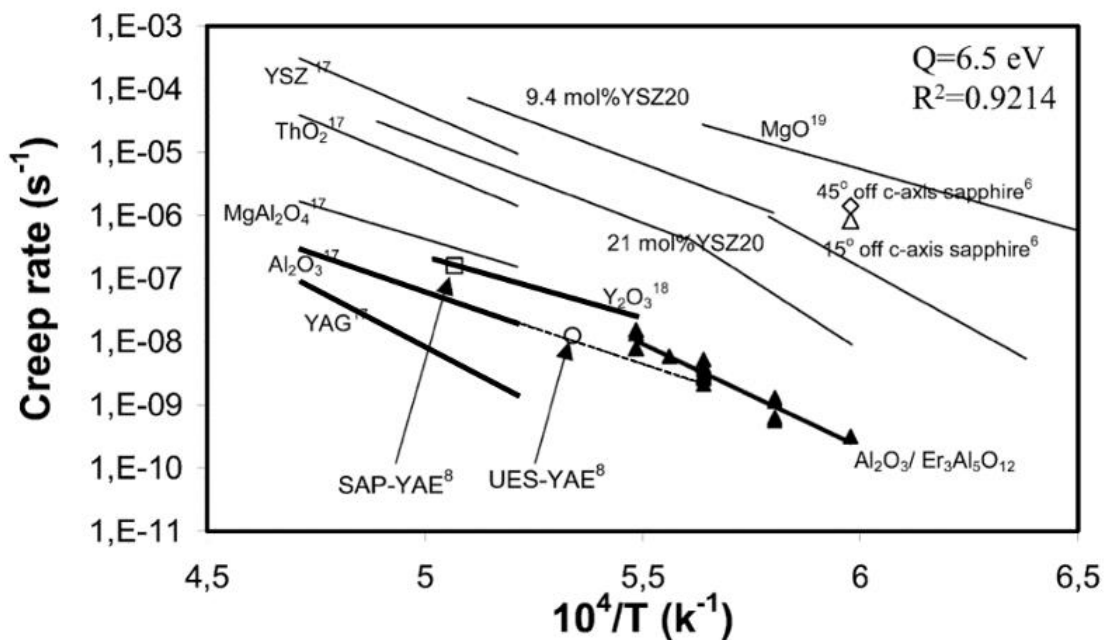


Рисунок 5 — Зависимость скорости ползучести от температуры для объемных кристаллов с разным типом микроструктуры [43].

Оба этих параметра, прочность и ползучесть, в совокупности определяют допустимые условия для работы конкретного материала. Поэтому, для этой сферы применения, одним из наиболее подходящих вариантов является протяженное «непрерывное» волокно на основе оксида алюминия.

Волокна из таких материалов, помимо перечисленных выше свойств, обладают высоким модулем упругости, высокой твердостью и относительно низкой плотностью (по сравнению с металлами).

Монокристаллические волокна

Для высокотемпературных применений наиболее предпочтительными по своим свойствам и уровню технологической проработки являются монокристаллические волокна сапфира (Al_2O_3) и иттрий–алюминиевого граната (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) [29,44].

Сапфировые волокна обладают высокой температурой плавления ($2050^{\circ}C$), высокими механическими характеристиками, стойкостью к термическому окислению, коррозии и термоудару [44,45,46].

Средние значения прочности на растяжение при комнатной температуре сапфирового волокна диаметром 250 мкм - 2,75 ГПа по оси c и 2,40-2,90 ГПа по оси a [47,48,49]. Однако, даже небольшое отклонение от ориентации при выращивании волокон вдоль оси a приводит к появлению огранки на поверхности и к значительному снижению прочности волокна за счет повышенных термомеханических напряжений [50]. Прочность при температурах $1325^{\circ}C$ снижается примерно на 30%, 1,9 ГПа [51].

Прочность волокон также сильно зависит от внешних (шероховатость поверхности и однородность диаметра волокна) и внутренних (газовые и твердофазные включения) дефектов, возникающих в процессе кристаллизации волокон [52, 53].

Монокристаллические волокна иттрий алюминиевого граната также обладают высокой температурой плавления (1940°C) [54] и высоким модулем упругости – 290 ГПа [55].

Средние значения прочности волокна на растяжение при комнатной температуре составляет 2,4 ГПа. Монокристаллические волокна YAG не обладают столь высокой прочностью как сапфировые, но их главным преимуществом является более высокое сопротивление ползучести, рисунок 5 [56]. YAG имеет сложную кубическую кристаллическую решетку и большую элементарную ячейку, поэтому сопротивление ползучести изотропно, а образование и подвижность дислокаций затруднено [57].

Эвтектические волокна

Другим перспективным кандидатом для получения высокотемпературных композитов с температурой эксплуатации выше 1300 °С является семейство эвтектических волокон на основе оксида алюминия и оксидов редкоземельных металлов [29, 58, 59, 60]. Интерес к их получению возник с конца 60-х годов [61], когда была описана структура и некоторые механические свойства эвтектики $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$.

Уникальной особенностью таких волокон является возможность сохранения механических характеристик в окислительной атмосфере вплоть до температур близких к температуре плавления [62]. Прочность на растяжение волокна $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$ при комнатной температуре около 1000 МПа, при 1500 °С около 600 МПа [63, 64]. Они обладают высоким сопротивлением ползучести до 1700 °С без значительных потерь прочности [65].

Механические свойства эвтектических волокон определяются не только наличием объемных дефектов и совершенством поверхности, но и их микроструктурой, а именно ее характерным размером, рисунок 6 [66].

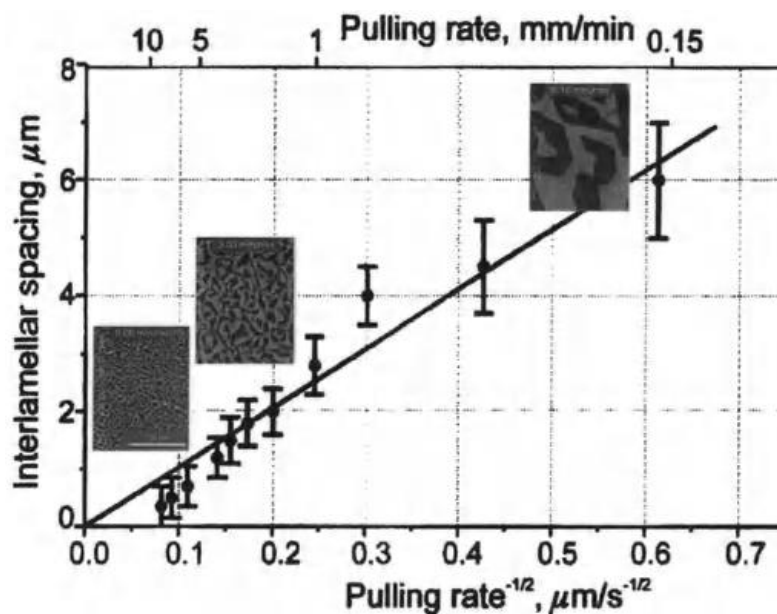


Рисунок — 6 Зависимость характерного размера микроструктуры от скорости выращивания волокна [49].

Также, помимо волокон $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, были получены и исследованы волокна и других эвтектических составов на основе оксида алюминия и различных редкоземельных металлов, а также диоксида циркония [51, 67, 68, 69].

1.2 Методы получения сапфировых и эвтектических волокон из расплава

В настоящее время можно выделить 4 основных метода получения монокристаллических и эвтектических волокон из расплава.

1.2.1 Метод выращивания с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста – edge-defined, film-fed growth (EFG)

В 60-х годах прошлого века в США начал проводиться поиск методик получения из расплава непрерывных монокристаллических сапфировых волокон для разработки новых высокотемпературных композиционных материалов с металлической и керамической матрицами. Первые успешные эксперименты по выращиванию сапфировых волокон были проведены Лабеллем с использованием схемы, показанной на рисунке 7. В молибденовом тигле на поверхности расплава оксида алюминия размещалась молибденовая

пластина с отверстием 250-1000 мкм, через которое вытягивалось протяженное (длиной до 150 мм) волокно диаметром 130-150 мкм [70,71,72].

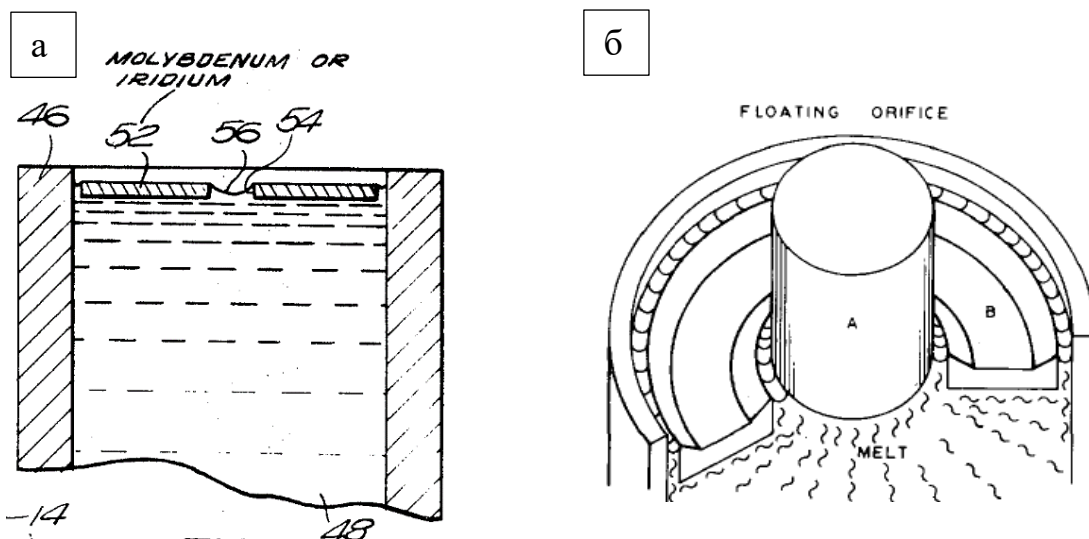


Рисунок 7 — Схема выращивания волокон из расплава с использованием плавающего на поверхности расплава металлического диска с отверстием: а [70], б [72].

Дальнейшее совершенствование было связано с использованием подъема расплава через капиллярный канал смачиваемого формообразователя к его рабочему торцу, рисунок 8 [73,74]. При этом фронт кристаллизации постоянно находился над кромками формообразователя, расплав растекался по торцевой поверхности формообразующего элемента, кромки которого ограничивали распространения жидкой пленки расплава.

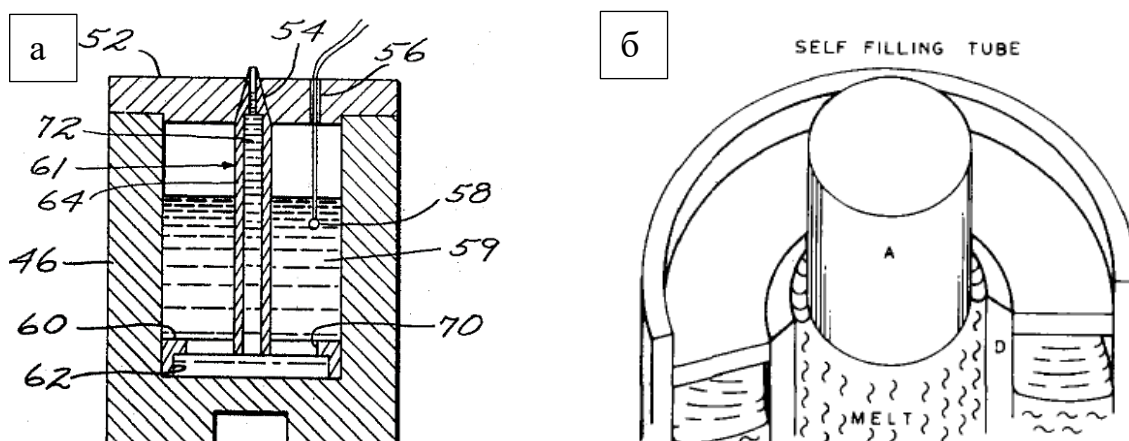


Рисунок 8 — Схема выращивания волокон из расплава с использованием капиллярного канала для подпитки расплавом фронта кристаллизации (EFG метод): а [73], б [72].

На основе данной схемы был предложен новый метод выращивания кристаллов из расплава, который был назван EFG (Edge-defined, Film-fed Growth - метод с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста) [75,76,77].

С использованием формообразователей с капиллярной подпиткой выращивались сапфировые волокна диаметром 250 мкм групповым методом (до 25 волокон за один процесс) в непрерывном режиме (волокна наматывались на барабаны), рисунок 9 [78]. При средней скорости вытягивания 4 см/мин производительность установки составляла около 60 м/час [72].

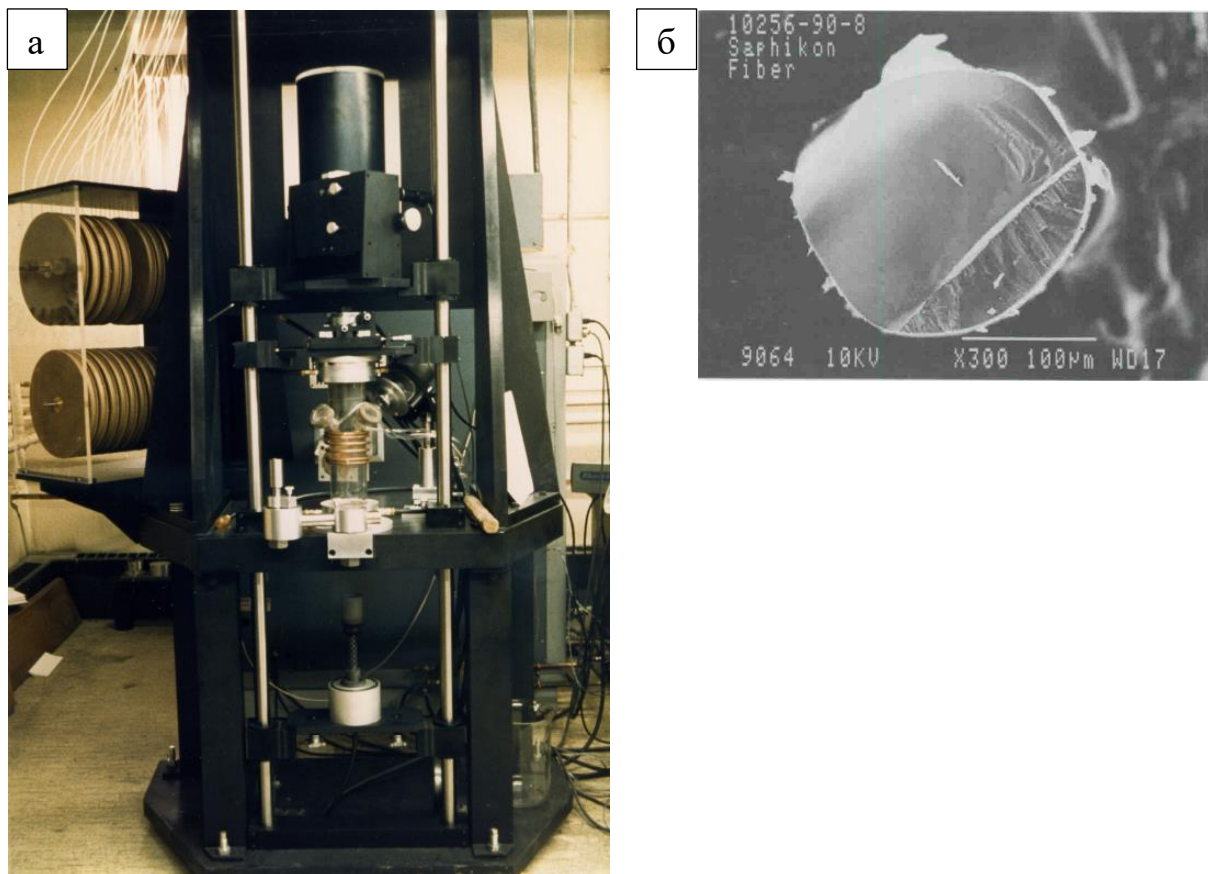


Рисунок 9 —Установка для выращивания сапфировых волокон в групповом режиме (1971) (а) [72]. Поперечное сечение (поверхность разрушения) сапфирового волокна, выращенного EFG методом (б) [78].

Следует отметить, что метод EFG основан на принципах, предложенных А.В. Степановым [79], который для создания необходимого поперечного сечения при кристаллизации использовал новый элемент -формообразователь.

По сравнению с выращиванием кристалла со свободной поверхности расплава (метод Чохральского) зацепление мениска расплава за кромки формообразователя обеспечивает устойчивость формы кристалла к флуктуациям температуры и скорости вытягивания в значительно более широком интервале параметров.

Предложенный метод с использованием формообразователей с капиллярной подпиткой и задаваемой геометрией торцевой поверхности не ограничился выращиванием сапфировых волокон. На его основе были разработаны новые подходы для выращивания профилированных кристаллов сапфира для различных применений как постоянного поперечного сечения, так и кристаллов, профиль которых может изменяться в процессе их выращивания [50, 72,80, 81].

Возможность выращивания профилированных кристаллов сапфира из расплава позволила не только сильно снизить затраты на механическую обработку при изготовлении изделий, но и существенно расширить области применения сапфира в качестве конструкционного и оптического материала, в том числе и на основе кристаллов, геометрию которых невозможно получить за счет традиционных методов обработки [82,83].

Метод EFG также был успешно реализован для выращивания профилированных кристаллов различных составов, таких как: кремний [84], ниобат и танталат лития [85,86], ортованадаты редкоземельных металлов [87], диоксид титана [88], германия и различных фторидов [89], иттрий-алюминиевого граната [90,91], многокомпонентных оксидных кристаллов [92] и др., а также различных эвтектических соединений [93,94,95,96].

1.2.2 Метод микровытягивания вниз - micro pulling down (μ -PD)

Метод микровытягивания вниз - micro pulling down (μ -PD), который также как EFG метод основан на принципах, предложенных А.В. Степановым,

разрабатывался в Университете Тохоку (г. Сендай, Япония) с начала 90-х годов [97,98].

Метод основан на непрерывной подаче расплава к фронту кристаллизации через один или несколько капиллярных каналов, расположенных в дне тигля. Под действием силы тяжести в нижней части капилляра на дне тигля образуется висючая капля. После контакта ориентированной затравки с каплей расплава на дне тигля волокно вытягивается вниз, рисунок 10. Для плавления исходного материала используется как резистивный, так и индукционный нагрев.

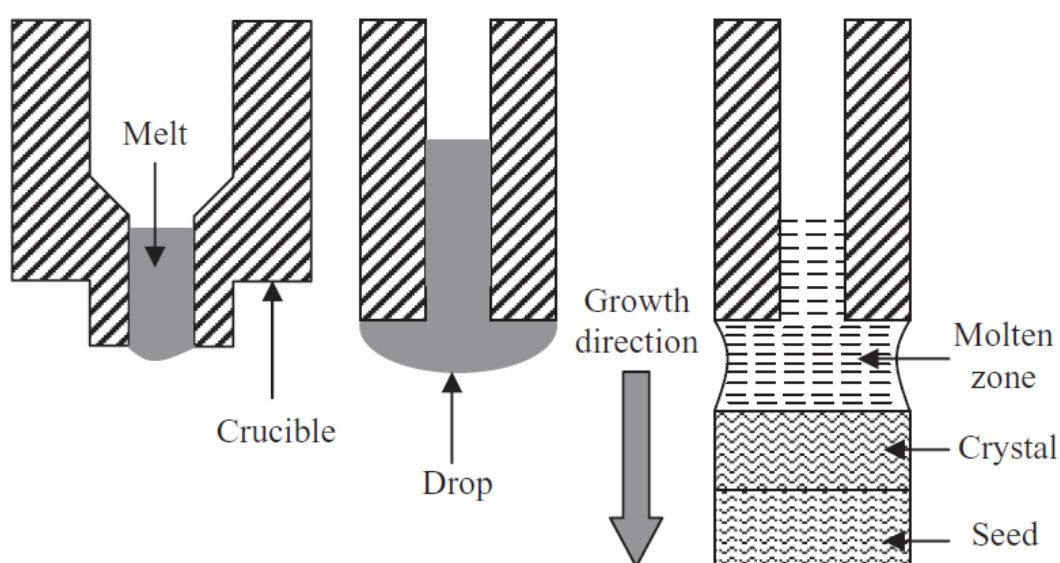


Рисунок 10 — Схема выращивания кристаллов методом микровытягивания вниз [81].

Основное преимущество схемы вытягивания вниз состоит в том, что значительно снижается количество газовых включений по сравнению с методами вытягивания вверх. В результате высококачественные волокна вытягиваются в стационарных стабильных условиях роста с использованием метода μ -PD.

Относительная простота метода, невысокая стоимость оборудования и оснастки, небольшое количество необходимого исходного сырья для выращивания волоконных кристаллов позволили получить широкий спектр волоконных кристаллов, в том числе и новых, а также проводить исследования

фазовых диаграмм и кинетики кристаллизации сложных многокомпонентных материалов. История развития μ -PD метода для выращивания кристаллов различного состава довольно подробно рассмотрена в монографиях [51,99].

1.2.3 Метод выращивания с пьедестала с использованием лазерного нагрева - laser-heated pedestal growth (LHPG)

Метод выращивания с пьедестала с лазерным нагревом с (LHPG – The laser-heated pedestal growth method) разрабатывался для выращивания высокотемпературных волокон оптического качества в начале 70-х годов прошлого века [100, 101, 102, 103]. В данном методе, расплавленная зона формируется за счет сфокусированных лазерных лучей, равномерно распределенных вокруг зоны плавления, рисунок 11. [104, 105, 106].

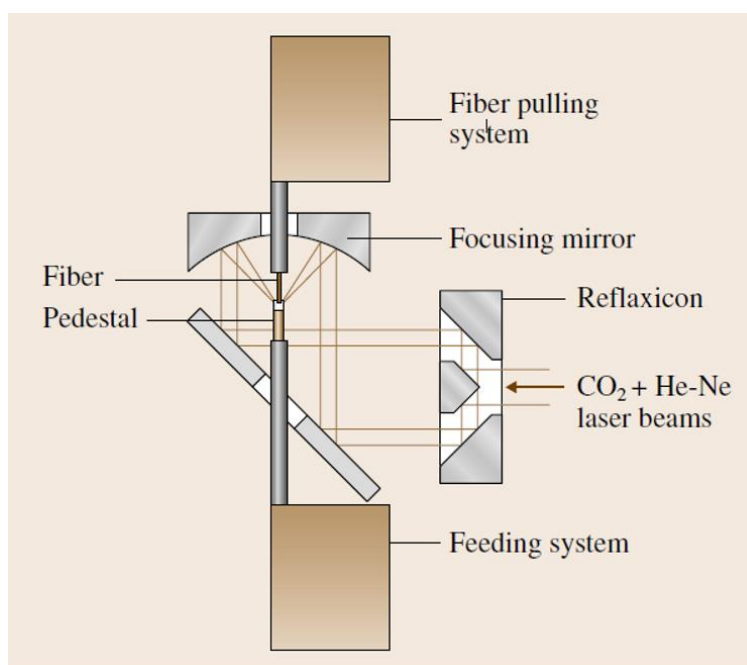


Рисунок 11 – Схема выращивания волокон методом LHPG [104].

Рост волокон LHPG-методом происходит следующим образом - заготовка, представляющая собой тонкий стержень, предварительно вырезанный из монокристалла, либо полученный путем прессования поликристаллического порошка, крепится торцами в держателе штока, который медленно движется вверх. На верхнюю часть заготовки направляется хорошо сфокусированный лазерный луч (CO₂-лазер), энергии которого хватает, чтобы на небольшом участке заготовки полностью расплавить ее материал. Также в зоне лазерного разогрева находится затравка, используемая

для задания кристаллографической ориентации растущего волокна и выполненная в виде стержня, связанного со штоком. При движении штока расплавленный участок выходит из зоны разогрева, при этом происходит перекристаллизация материала с формированием волокна и в зону действия лазера попадает следующий участок заготовки.

Основным преимуществом данного метода является отсутствие тигля и, как следствие, чистота волокна напрямую зависит от чистоты питающего стержня. Также, для обеспечения устойчивого роста необходима автоматизация процесса выращивания, например, на основе визуального контроля [107,108]. Это позволяет получать монокристаллические и эвтектические волокна высокого качества различных составов [104, 109, 110]. Оксидные волокна, выращиваемые из расплава LHPG методом, используются главным образом в оптике.

1.2.4 Метод внутренней кристаллизации - internal crystallization method (ICM)

В ИФТТ РАН в 1992 году был разработан метод получения монокристаллических волокон, позволяющий выращивать большое количество волокон за один процесс [111, 112]. Метод заключается в кристаллизации расплава в организованных заранее капиллярных каналах молибденовой матрицы. Принципиальная схема метода показана на рисунке 12 [113].

Конструкция матрицы содержит набор чередующихся фольг и проволоки, диффузионно-сваренных в специальных условиях, которые образуют собой непрерывные каналы. Форма поперечного сечения канала образуется площадью, заключенной между двумя параллельными плоскостями и цилиндрами. Молибденовый блок опускается в тигель с расплавом. Каналы матрицы за счет капиллярных сил заполняются расплавом. После того как все каналы заполнились, блок перемещается в более холодную зону, где происходит направленная кристаллизация волокон в каналах матрицы. Ориентация волокна достигается за счет использования

монокристаллической затравки на поверхности матрицы [53]. Одним из ключевых моментов метода является удаление матрицы (например, химическое растворение молибденовой матрицы с использованием смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) для того, чтобы освободить от неё кристаллизовавшиеся волокна.

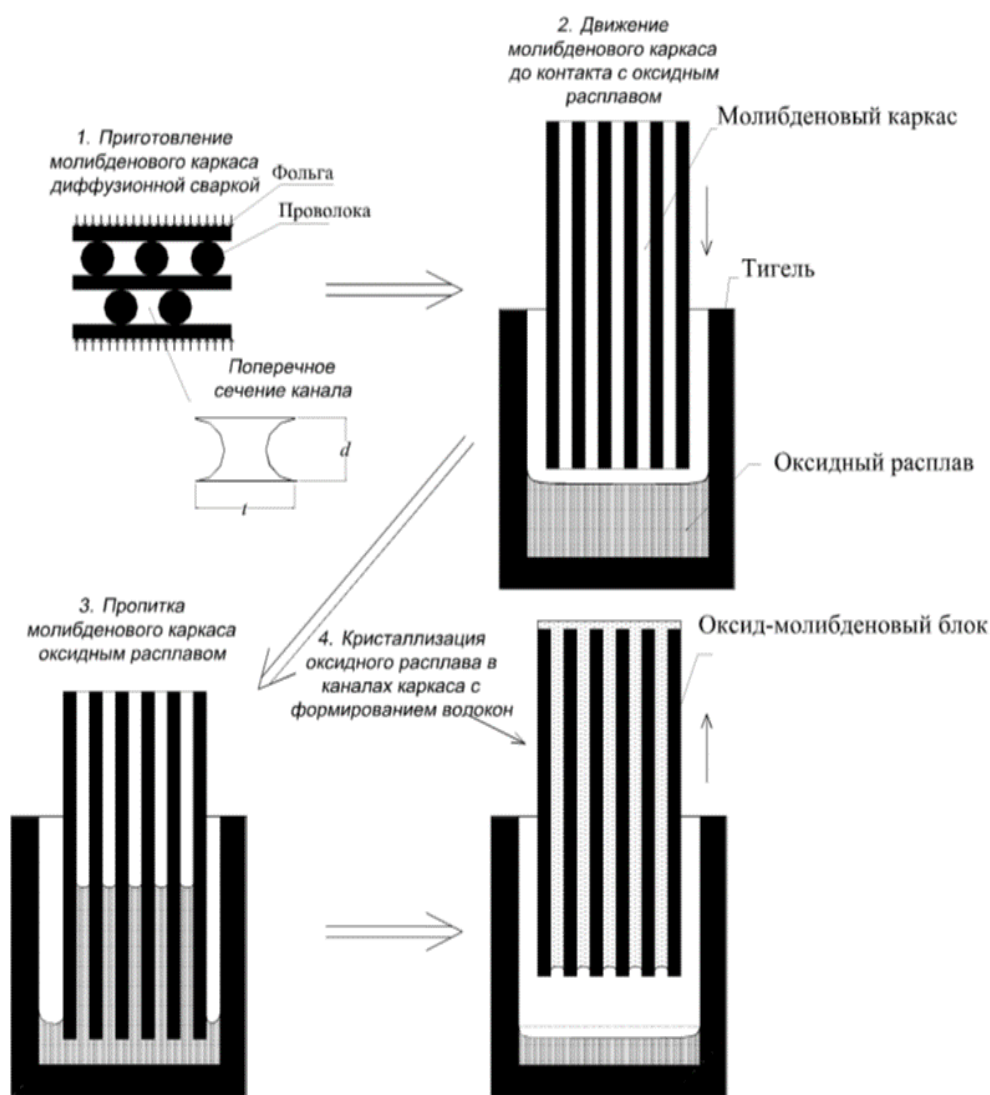


Рисунок 12 — Принципиальная схема метода получения монокристаллических волокон, разработанного в ИФТТ РАН в 1992 г.[113].

Примеры волокон, выращенных методом ИСМ представлены на рисунке

13.

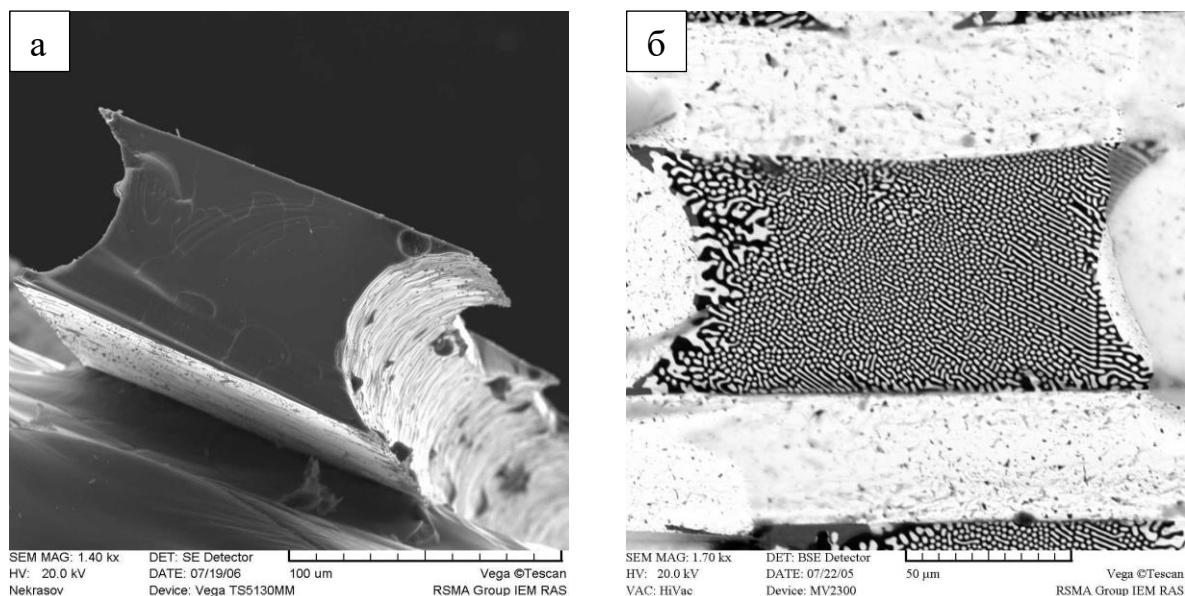


Рисунок 13 – Волокна, полученные методом ИСМ. Поперечное сечение сапфирового волокна (а) и эвтектического волокна $Al_2O_3 - GdAlO_3$ (б) [115].

Волокна сапфира, муллита, $Al_2O_3 - YAG$, $YAG: Re^{3+}$ и $LuYAP$ (диаметром до 100 мкм) были получены этим методом [114]. Оксидные эвтектические волокна различных составов были получены и описаны в работе [115].

К преимуществам метода можно отнести относительно высокую производительность и низкую стоимость получаемых волокон.

1.2.5 Сравнение методов выращивания волокон

Несмотря на то, что метод μ -PD очень удобен для исследования различных материалов в лабораторных условиях, он обладает достаточно низкой производительностью.

Оксидные волокна, выращиваемые методом LHPG, используются главным образом в оптике. Волокна, полученные данным методом, хоть и сопоставимы по прочности [109, 116], значительно превосходят их по цене, что делает недопустимым использование полученных волокон для конструктивных применений. Также к недостаткам метода можно отнести относительно низкую производительность.

Сапфировые волокна, полученные методом внутренней кристаллизации существенно, уступают по прочности волокнам полученным методом Степанова/EFG [114]. Помимо этого, к недостаткам метода можно отнести: сложность изготовления молибденовой матрицы/блока, ограниченные возможности получения волокон большой длины и нестандартное поперечное сечение волокон, острые углы которых могут служить концентраторами напряжений.

Метод Степанова/EFG позволяет получать протяженные оксидные волокна высокого качества, а также его намного проще масштабировать, например, за счет группового выращивания и/или наматывания волокна на ролик [72].

На сегодняшний день всего три компании в мире производят сапфировые волокна. Это две американских фирмы Photran (метод EFG) [117] и MicroMaterials (метод LHPG) [118], а также одна французская - Fibercryst (метод μ -PD) [119]. Эти компании являются монополистами в своей области. Экспорт волокна сильно ограничен и поставки осуществляются в основном в виде дорогостоящих готовых изделий – световодов для доставки лазерной энергии в медицинских лазерах. В Россию сапфировое волокно не экспортируется.

1.3 Выводы по литературному обзору

Проведенный анализ литературных данных показал, что в настоящее время существует определенный интерес к использованию монокристаллических и эвтектических оксидных волокон. Они являются перспективным материалом для использования в составе высокотемпературных композитов в качестве наполнителя, а также некоторых специфических оптических применений.

Существуют различные методы выращивания оксидных волокон. Основными тенденциями развития этих методов являются повышение производительности, повышение качества поверхности и исключение дефектов получаемых волокон. Дальнейшее усовершенствование технологии изготовления монокристаллических волокон из тугоплавких материалов с высоким модулем упругости откроет широкие перспективы для получения сверхпрочных материалов различного назначения.

В данной работе, для решения поставленных задач выбран метод выращивания Степанова/EFG, как наиболее перспективный для получения волокон высокого качества в больших объемах.

Глава 2. Расчеты профильных кривых волоконных менисков

Данная глава посвящена расчету и анализу поведения профильных кривых волоконных менисков расплава при выращивании оксидных монокристаллических и эвтектических волокон методом Степанова/EFG (внешних круговых менисков), а также определению уровня расплава в тигле и реального радиуса кристалла на основании показаний датчика веса растущего кристалла непосредственно в процессе выращивания.

При выращивании кристаллов методом Степанова/EFG, геометрические параметры и качество получаемых изделий в значительной степени определяются видом и положением фронта кристаллизации, а также формой мениска, расположенного между кристаллом и формообразователем. Поэтому знание поведения и характеристик профильных кривых волоконных менисков необходимо для использования их в динамических моделях системы “кристалл-расплав” при работе автоматизированных систем управления процессами роста с помощью датчика веса. Такие системы позволяют контролировать не только форму кристалла, но и качество его поверхности [120, 121].

В настоящее время существует множество публикаций, посвященных исследованию поведения форм менисков расплава и их влиянию на процесс кристаллизации. Первое приближенное выражение высоты мениска в зависимости от граничных условий показано в работе [122]. Однако это выражение, обычно применяемое в методе Чохральского [123], трудно использовать в методе Степанова/EFG из-за других граничных условий. Подробное рассмотрение данной проблемы представлено в работе [124]. Исследование влияния отрицательного внешнего давления в мениске расплава на предельную высоту мениска при выращивании кристалла кремния методом Степанова/EFG представлено в работе [125]. Подобные исследования для положительного внешнего давления приведены в работе [124]. В работе [126] приведены высоты менисков, обеспечивающие выполнение условия

постоянства угла роста, в зависимости от внешнего давления при выращивании профилированных кристаллов сапфира методом Степанова/EFG. В работе [127] описаны уравнения для расчета программной массы кристалла (основанные на использовании в уравнении Лапласа приближенных данных сигнала датчика веса) для различных форм сечения. Они используются в автоматизированных системах управления процессами выращивания [120] и учитываются в динамических моделях процессов кристаллизации [128].

Для получения волокон методом Степанова/EFG необходим комплексный подход к решению как технологических задач, так и задач моделирования. Трудно полагаться только на визуальный контроль и ручное управление процессом, т.к. допустимые значения высоты мениска и колебания температуры кристаллизации малы. Особенно это критично для волокон малого диаметра (250 мкм и менее). Выбор оптимальных условий на межфазной границе обусловлен, прежде всего, предотвращением возникновения концентрационного переохлаждения на фронте кристаллизации волокон и образования дефектов структуры в объеме волокна, которые приводят к снижению механических характеристик волокон.

Моделирование физических процессов в зоне кристаллизации является неотъемлемой частью системы управления ростом и оптимизации программных сигналов. Одним из важнейших параметров является высота мениска расплава. Форма мениска в каждый момент времени является важной информацией для обеспечения выращивания и качества кристаллического волокна в целом. На основании этих данных можно повысить качество автоматизированного управления процессом выращивания.

С целью контроля условий на фронте кристаллизации и предотвращения образования структурных дефектов применялась автоматизированная система управления с использованием датчика веса. Основные принципы системы контроля, разработанные для выращивания профилированных кристаллов из расплава методом Степанова/EFG, описаны в [120]. Регулирование

осуществляется по отклонению реальной массы M_r кристалла от программной M_p с помощью изменения мощности P нагрева. Таким образом, была реализована одноканальная ($M \rightarrow P$) система управления.

Управляющая программа осуществляет анализ отклонения массы от программной δM , его производных $\delta \dot{M}$, $\delta \ddot{M}$ и амплитуды колебаний отклонения скорости изменения массы $\delta \dot{M}$. Измеряемый параметр $\delta \dot{M}$ является характеристикой колебательного режима отклонения скорости нарастания массы, которое в малых величинах пропорционально отклонению реального радиуса эквивалентного кристалла от программного. Период колебаний определяется динамическими характеристиками самого процесса и программного регулятора. Амплитуда колебаний определяется тепловыми и скоростными режимами системы «расплав-кристалл».

Для этого крайне важно знать поведение профильных кривых менисков расплава в зависимости от радиуса формообразователя и условий выращивания (внешнее давление, положение уровня расплава относительно рабочих кромок формообразователя, конструкция формообразователя, скорость вытягивания и т.п.). В частности, для разработки систем управления с обратной связью (как для весовых, так и для видеосистем) необходимо учитывать поведение профильных кривых в математических моделях, входящих в управляющую программу.

В качестве дополнительного канала регулирования может использоваться перемещение тигля с расплавом. Изменяя положение свободной поверхности расплава относительно рабочей поверхности формообразователя можно управлять внешним статическим давлением в мениске, также влияющим на форму мениска и растущих кристаллов в целом.

Для поддержания заданной функции изменения программного веса и оценки текущих размеров растущего кристалла и формы мениска необходимо задание программного радиуса кристалла, соответствующего реальному,

который можно определить из показаний датчика веса прямо в процессе выращивания.

2.1. Исследование волоконных менисков

В данном параграфе приведены результаты исследования профильных кривых волоконных менисков, их свойств в зависимости от различных внешних параметров и краевых условий, определяющих форму мениска: внешнего давления в мениске, высоты мениска, углов контакта мениска с краем рабочей поверхности формообразователя, размеров формообразователя и кристалла [129, 130]. Обсуждаются значения внешних параметров и граничных условий, обеспечивающих оптимальные условия процесса выращивания кристаллов.

Форма и качество кристаллических волокон, выращиваемых методом Степанова/ЕFG, в значительной степени определяется формой жидкого мениска, образуемого между кристаллом и формообразователем, формой и положением фронта кристаллизации. Для понимания поведения мениска было проведено исследование волоконных менисков.

Изучение профильных кривых менисков расплава проводилось на основе численного решения капиллярного уравнения Лапласа с различными параметрами и краевыми условиями, соответствующими параметрам и условиям выращивания кристаллов методом Степанова/ЕFG. Из возможных условий контакта мениска с формообразователем – зацепление и смачивание – было рассмотрено условие зацепления мениска за край формообразователя.

При решении этой задачи, из всех возможных менисков, особое внимание было уделено таким, которые обеспечивали стационарный изотропный рост волокна, т.е. у края волокна профильная кривая мениска согласовалась с условием постоянства угла роста. Задаваемые краевые условия для решения уравнения Лапласа принимались близкими к реальным – на основе экспериментальных данных выращивания сапфировых волокон.

Для изучения и оптимизации процессов выращивания волокон проводилось исследование волоконных менисков расплава. На рисунке 14 схематично изображена схема выращивания волокна. Исследование

осуществлялось на основе численного решения уравнения Лапласа, которое в безразмерном виде для кругового мениска записывается следующим образом [131, 132]:

$$z''r + z'(1 + z'^2) \pm 2(H_d - z)(1 + z'^2)^{3/2}r = 0 \quad (1)$$

где $z(r)$ – форма профильной кривой мениска, H_d – внешнее статическое давление, обусловленное разницей уровней расплава в тигле и основания мениска.

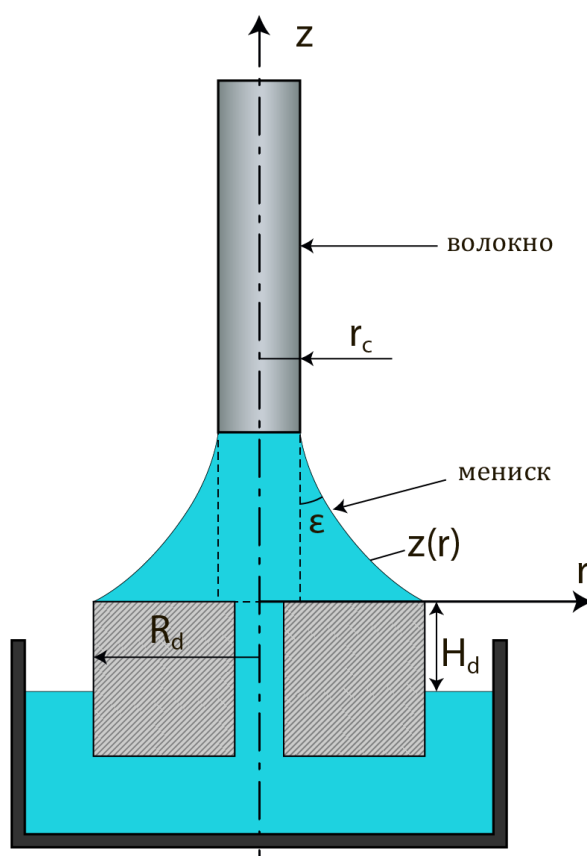


Рисунок 14 — Схема выращивания волокна методом Степанова/EFG.

В рассматриваемых процессах выращивания волокон методом Степанова/EFG обычно поверхность расплава в тигле находится ниже основания мениска, т. е. $H_d < 0$. Поэтому, в данной работе, рассматриваются значения внешнего давления, меньшие нуля или близкие к нулю ($H_d \leq 0$). Кроме того, в данной работе уравнение Лапласа для описания профильной кривой принимается в виде $z(r)$, т.е. в виде зависимости текущей высоты z

мениска от его текущего радиуса r , т.к. нас не интересуют мениски, обладающие двузначностью по горизонтальной координате r . При стационарном росте такие мениски отсутствуют. Рассматриваются только мениски, соответствующие стационарному росту, а стало быть, не имеющие двузначности по r . Поэтому в уравнении (1) перед последним членом берется знак «+».

Краевые условия для уравнения (1) могут быть определены различным образом. В представленных расчетах в основном используются следующие краевые условия:

$$z(R_d) = 0, -\arctg z'(r_c) = \pi/2 - \varepsilon \quad (2)$$

где r_c – радиус волокна, R_d – радиус рабочей поверхности формообразователя, ε – угол роста, который для расплава Al_2O_3 принимался равным приблизительно 13° [126, 133].

Таким образом, на рабочей поверхности формообразователя задается нулевая высота мениска, а на конце мениска, контактирующим с краем волокна, задается условие, связанное с постоянством угла роста [134].

Проведено исследование профильных кривых для различных радиусов волокна при внешнем статическом давлении, равном $H_d = -4$ в безразмерном виде и постоянном радиусе формообразователя [134, 135, 136, 137]. Значения линейных размеров приведены в безразмерных величинах, т.е. в капиллярных постоянных - капиллярная постоянная для сапфира равна приблизительно 6 мм. Диапазон изменения радиуса кристалла с 0.0483 на 0.0499 с шагом 0.0002, а с учетом капиллярной постоянной для сапфира это соответствует изменению с 0,290 мм на 0,2994 мм с шагом 0,0012 мм. Радиус рабочей поверхности формообразователя равен 0,05 (в безразмерных величинах) или приблизительно 0,3 мм. Рассмотрены отрицательные углы θ_d контакта мениска с формообразователем.

На рисунке 15 представлены профильные кривые менисков расплава для волокон. Одним из факторов, влияющих на профильные кривые, является знак

азимутальной кривизны, которая присутствует в уравнении Лапласа (второй член). Кроме того, вес волоконных менисков очень мал. Эти два фактора – отрицательный знак азимутальной кривизны и малый вес – способствуют тому, что профильные кривые волоконных менисков становятся выгнутыми в направлении вытягивания волокна. При этом, вблизи рабочих кромок формообразователя, волоконные мениски имеют значительную «выпуклость». «Выпуклость» тем больше, чем ближе край кристалла к рабочей кромке формообразователя, то есть чем меньше сам мениск.

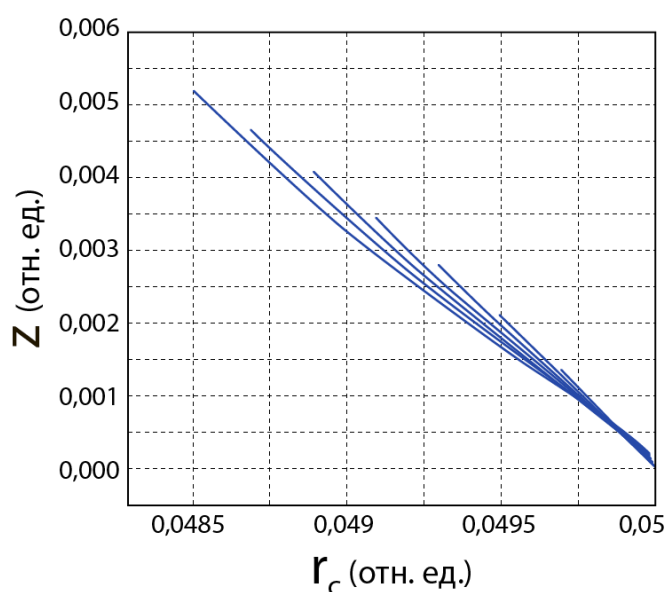


Рисунок 15 – Профильные кривые менисков расплава в зависимости от радиуса волокон.

На рисунке 16 показаны поверхности, являющиеся зависимостью высоты мениска от радиуса формообразователя и внешнего давления при постоянном радиусе кристалла. Поверхности построены для волоконных менисков с радиусом кристалла 0.0485 в капиллярных постоянных.

Как видно из этого рисунка, с удалением рабочей кромки формообразователя от края кристалла высота мениска растет. Также меняется высота мениска при уменьшении абсолютной величины внешнего статического давления, причем чем ближе внешнее давление к нулю, тем больше величина приращения высоты мениска.

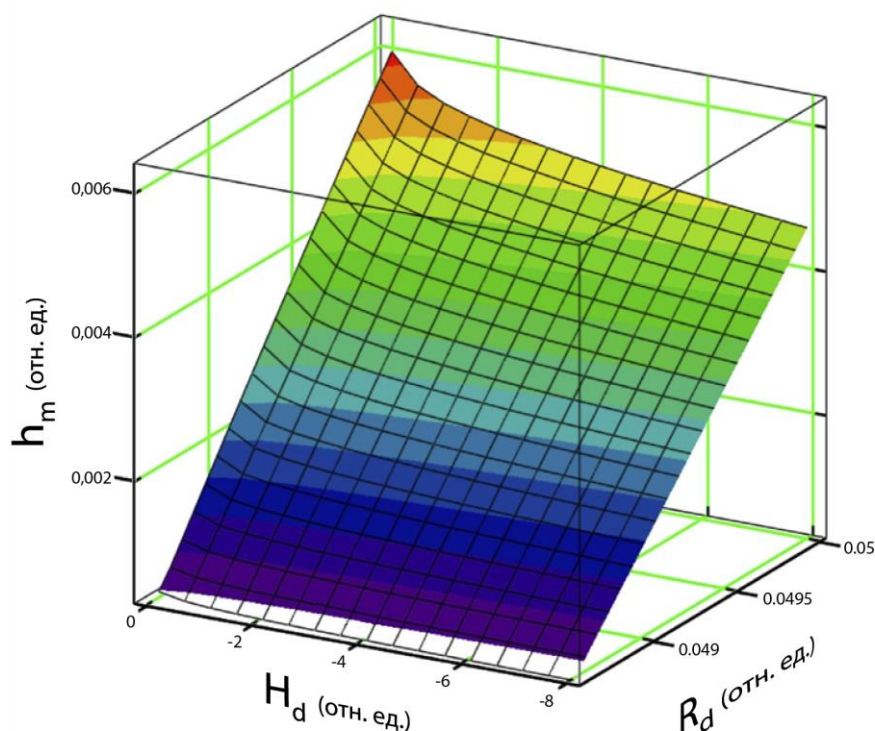


Рисунок 16 — Поверхности зависимостей высоты мениска от внешнего статического давления и радиуса формообразователя для волоконных менисков расплава.

На рисунке 17 представлено семейство зависимостей высоты мениска от внешнего давления при различных радиусах формообразователя, которые являются изолиниями поверхности, построенной на рисунке 16. Семейство кривых построено для волоконных менисков. Верхняя кривая на рисунке 17 соответствует радиусу формообразователя $R_d = 0.05$ в капиллярных постоянных, а нижняя кривая этого рисунка соответствует $R_d = 0.0486$.

Как видно из этого рисунка, чем ближе абсолютная величина внешнего статического давления к нулю, тем быстрее возрастает высота мениска. Это обусловлено тем, что с приближением модуля внешнего давления к нулю уменьшается сила, прижимающая мениск к кромке формообразователя, обусловленная присутствием внешнего давления. С приближением модуля внешнего давления к нулю условия формирования мениска становятся близкими к условиям существования мениска на свободной поверхности расплава, на которой мениск имеет достаточно большую высоту, как в способе

Чохральского. При этом, чем больше радиус формообразователя, тем более близки условия формирования мениска к условиям существования мениска в способе Чохральского.

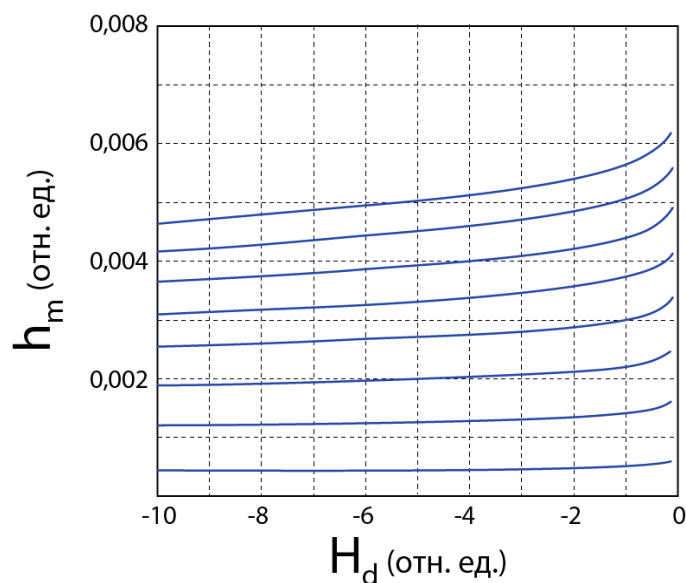


Рисунок 17 — Семейство зависимостей высоты мениска от внешнего статического давления при постоянных радиусах формообразователя для волоконных менисков расплава.

На рисунке 18 показано семейство зависимостей высоты мениска от радиуса формообразователя при различных внешних давлениях, которые также являются изолиниями поверхности, представленной на рисунке 16. Семейство кривых построено для волоконных менисков. Верхняя кривая соответствует внешнему давлению $H_d = 0$ в капиллярных постоянных, а нижняя кривая этого рисунка соответствует $H_d = -10$.

Как видно из этого рисунка, при увеличении радиуса формообразователя высота мениска также возрастает, но не с ускорением, как при приближении модуля внешнего давления к нулю. Увеличение высоты мениска в этом случае обусловлено тем, что силе внешнего давления, прижимающей мениск к кромке формообразователя с ростом радиуса формообразователя все труднее сдерживать подъем профильной кривой мениска, который происходит за счет капиллярных сил.

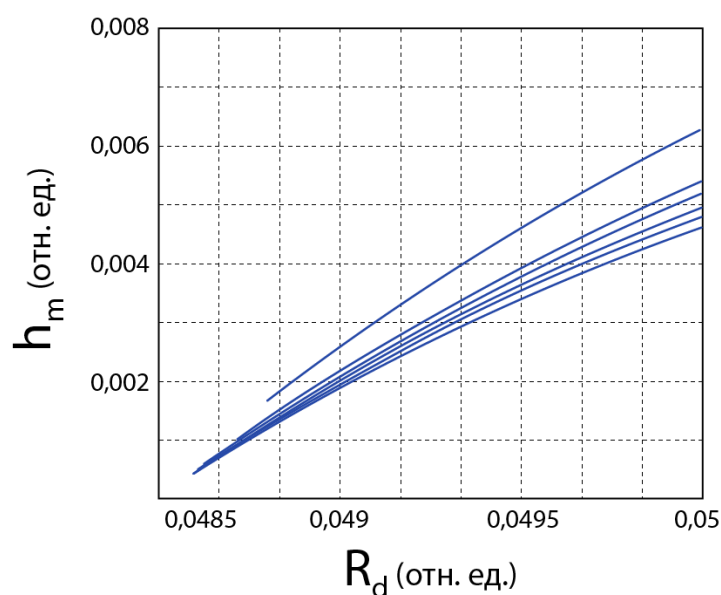


Рисунок 18 — Семейство зависимостей высоты мениска от радиуса формообразователя при постоянных внешних статических давлениях для волоконных менисков расплава.

«Вогнутость» волоконных менисков (рисунок 15) при их малой величине может приводить к отрыву мениска от кристалла. В этом заключается одна из трудностей выращивания кристаллических волокон.

Для предотвращения отрыва волоконного мениска от кристалла необходимо соблюдать оптимальное значение зазора между краями кристалла и рабочей поверхности формообразователя. Расчеты показали, что реальная высота волоконного мениска соответствует приблизительно в два раза большему отношению «зазор/радиус кристалла», по сравнению со случаем «больших» менисков.

Проводилось исследование профильных кривых волоконных менисков при различных значениях внешнего статического давления H_d , рисунок 19, которые менялись от -10 до -2 с шагом 1 (в капиллярных постоянных).

Внешнее статическое давление в мениске, обусловленное разницей высот уровня расплава в тигле и уровни рабочих кромок формообразователя, может использоваться в качестве управляющего воздействия в

автоматизированной системе управления процессом выращивания волокон с использованием датчика веса.

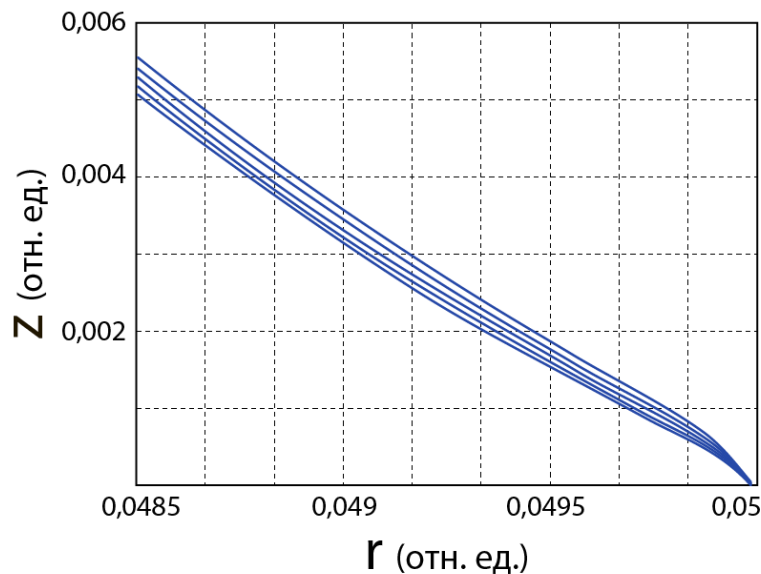


Рисунок 19 — Профильные кривые волоконных менисков для различных внешних давлений H_d . Нижней кривой соответствует $H_d = -10$, верхней кривой $H_d = -2$.

Когда высота мениска достигает низких значений, может происходить переохлаждение фронта кристаллизации и, как следствие, искривление волокна или его примерзание к рабочей кромке формообразователя. В таком случае необходимо уменьшить модуль внешнего давления, то есть надвинуть тигель вверх на некоторую величину, компенсируя при этом изменением мощности нагревателя изменение тепловых условий в зоне кристаллизации. Если же высота мениска – достаточно большая, что может привести к отрыву волокна, то необходимо увеличить модуль внешнего давления соответствующим опусканием тигля с компенсацией изменения тепловых условий.

Расчеты профильных кривых менисков также использовались для параметризации программного уравнения наблюдения, которое необходимо для осуществления автоматического контроля. Данные, рассчитанные по

этому уравнению, используются в уравнении наблюдения весового сигнала, с которым сравниваются реальные показания датчика веса. На основе отклонений этих данных формируется сигнал ПИД-регулятора, изменяющий мощность нагрева.

При этом колебания отклонений реальной скорости изменения массы от программной могут иметь различный характер. При переохлаждении зоны кристаллизации амплитуда колебаний этого сигнала – достаточно большая, тогда как при перегреве – достаточно маленькая [121]. Для поддержания амплитуды колебаний отклонения скорости изменения массы в заданном диапазоне используется вторичный контур регулирования, основанный на изменении программного радиуса эквивалентного цилиндрического кристалла. При большой амплитуде программный радиус уменьшается, а при малой – увеличивается.

Вторичный контур регулирования автоматизированной системы позволяет управлять амплитудой колебаний этого отклонения, то есть позволяет поддерживать оптимальные тепловые условия в зоне кристаллизации, влияющие на качество растущего кристалла. Таким образом, помимо регулирования формы и размеров растущего кристалла, в ходе роста осуществляется управление качеством растущего кристалла.

Основная трудность автоматизированного выращивания волокон состоит в том, что необходимо поддерживать амплитуду колебаний отклонения сигнала датчика веса (с помощью вторичного контура регулирования) в малом, достаточно узком, диапазоне значений.

2.2. Определение уровня расплава из реального весового сигнала в автоматизированном процессе выращивания кристаллов методом Степанова/EFG и использование перемещения тигля в качестве управляющего воздействия

В данном параграфе показан способ определения текущего уровня расплава из реального весового сигнала в автоматизированном процессе выращивания кристаллов методом Степанова/EFG [138]. Задача решалась для общего случая, когда знание реальной формы и количества выращиваемых кристаллов или волокон не имеет значения, и ее решение работает как для кристаллов большого размера, так и для волокон. На основе численного решения капиллярного уравнения Лапласа производится анализ использования перемещения тигля с расплавом в качестве управляющего воздействия, влияющего на форму менисков и растущих кристаллов.

При выращивании кристаллов из расплава методом Степанова/EFG с применением автоматизированной системы управления формой и качеством кристаллов, использующей датчик веса, существует задача оценки изменения в ходе ростового процесса текущего уровня расплава в тигле [120, 121, 127]. Информация об изменении уровня расплава в тигле необходима для задания функции изменения скорости перемещения нижнего штока (тигля) в соответствии с необходимостью поддерживать уровень расплава на одном уровне относительно поверхности рабочих кромок формообразователя или менять его (уровень) по заданному закону.

Задача состоит в том, чтобы на основе геометрических характеристик тепловой зоны и измеряемого весового сигнала, при отсутствии информации о реальной форме растущих кристаллов, определить функцию изменения уровня расплава, в соответствии с которой можно было бы задавать функцию изменения скорости перемещения нижнего штока (тигля).

Отличительной чертой метода Степанова/EFG является наличие формообразователя, который вносит дополнительное влияние на сигнал,

измеряемый датчиком веса кристаллов. Помимо самого веса растущих кристаллов и менисков, датчик фиксирует влияние внешнего статического давления, обусловленного разницей высот рабочих кромок формообразователя и расплава в тигле, силы поверхностного натяжения мениска расплава, образуемого между кристаллом и формообразователем [127].

2.2.1. Определение текущего уровня расплава из реального весового сигнала

На рисунке 20 показана схема с погруженным в расплав формообразователем и растущими кристаллами, а также условные обозначения геометрических параметров, используемые при расчётах. В данной задаче рассматривается цилиндрический тигель. До опускания формообразователя в расплав начальная высота уровня расплава в тигле находится согласно исходной массе M_0 загрузки шихты по известной простой формуле:

$$H = \frac{M_0}{\pi \rho_L R_T^2}, \quad (3)$$

где H – общая высота уровня расплава в тигле, ρ_L – плотность расплава, R_T – радиус тигля.

При опускании формообразователя в расплав необходимо зафиксировать глубину погружения формообразователя в расплав или расстояние $H_{d,b}$ от нижнего торца формообразователя до дна тигля. Тогда, используя закон сохранения массы, получим выражение для высоты уровня расплава в тигле с погруженным формообразователем:

$$H = \frac{\frac{M_0}{\rho_L} - S_d H_{d,b}}{\pi R_T^2 - S_d}, \quad (4)$$

где S_d – площадь нижней части формообразователя с учетом площади разрезов капилляров.

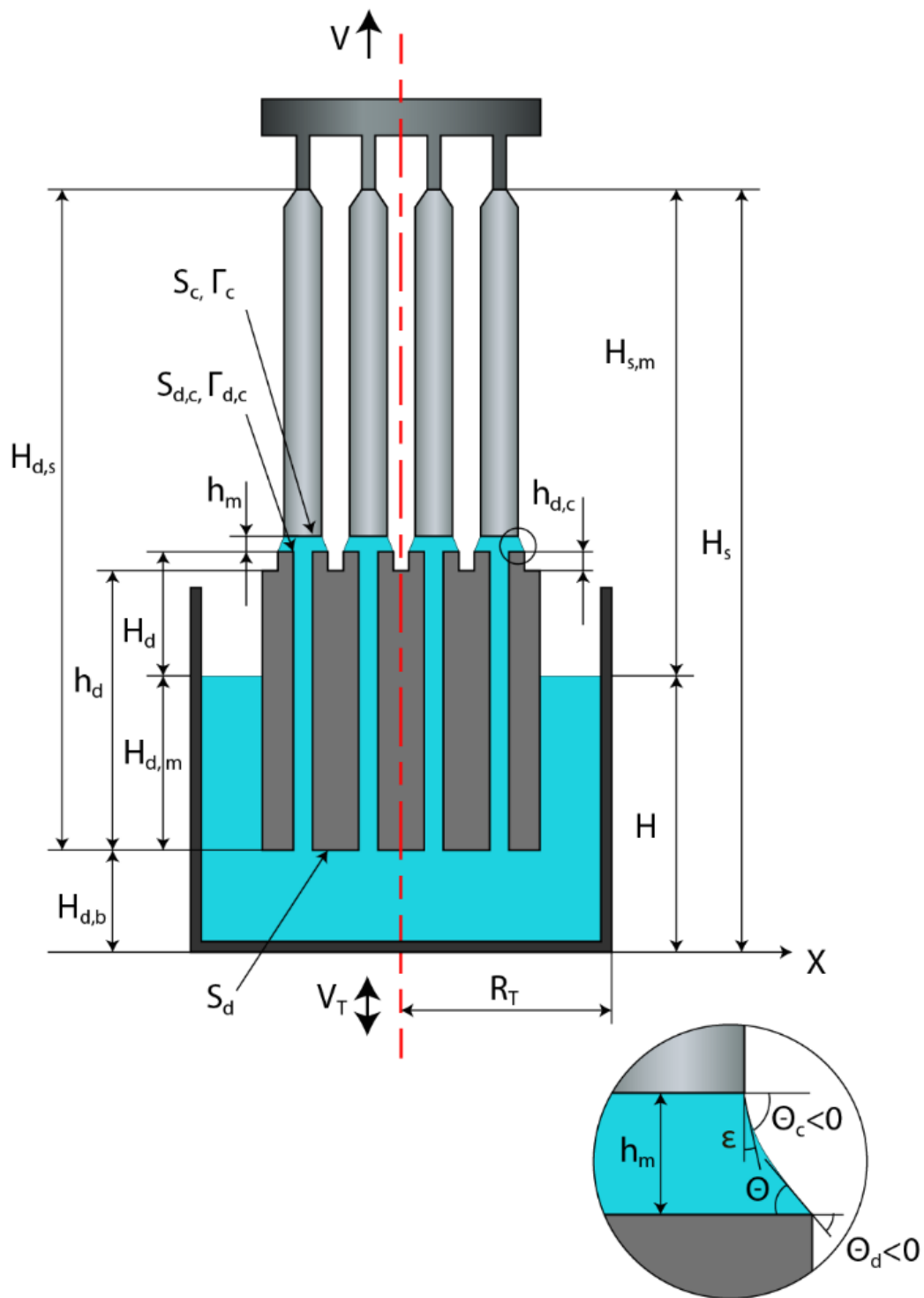


Рисунок 20 — Схема выращивания кристаллов методом EFG, используемая при расчётах.

При перемещении тигля необходимо учесть то, что величина $H_{d,b}$ изменяется в соответствии со скоростью V_T перемещения тигля как временной

интеграл этой скорости: $H_{d,b} = H_{d,b,0} - \int_t V_T dt$. Здесь величина $H_{d,b,0}$ является начальным значением величины $H_{d,b}$, то есть начальным расстоянием от нижней поверхности формообразователя, погруженной в расплав, до дна тигля. Тогда выражение для высоты уровня расплава в тигле с учетом реальной массы $M_{c,r}$ растущих кристаллов запишется следующим образом:

$$H = \frac{\frac{M_0 - M_{c,r}}{\rho_L} - S_d \left(H_{d,b,0} - \int_t V_T dt \right)}{\pi R_T^2 - S_d}. \quad (5)$$

В выражении (5) положительным направлением перемещения тигля считается движение вверх, т.е. надвигание тигля с расплавом на формообразователь.

Как было отмечено выше, в весовой сигнал вносят вклад, помимо самого веса кристаллов, внешнее статическое давление в менисках, вес самих менисков и сила поверхностного натяжения менисков. Учет влияния этих сил сводится в приближенных вычислениях к учету площади $S_{d,c}$ рабочей поверхности формообразователя, высоты H_d рабочей поверхности формообразователя над поверхностью расплава в тигле, средней высоты h_m мениска (менисков). Необходимо выразить массу $M_{c,r}$ кристаллов через массу M_d , измеряемую датчиком веса. Реальная масса менисков не существенно отличается от программной их массы. Поэтому в предположении их равенства масса $M_{c,r}$, измеряемая датчиком веса записывается следующим образом [127]:

$$M_{c,r} = M_d - \rho_L h_m S_c - 0,5 \rho_L a^2 (\Gamma_c \cos \varepsilon - \Gamma_{d,c} \sin \theta) - \rho_L H_d S_{d,c}, \quad (6)$$

где h_m – средняя высота менисков кристаллов, S_c – площадь поперечного сечения растущих кристаллов на фронте кристаллизации, $S_{d,c}$ – площадь рабочих кромок формообразователя, a – капиллярная постоянная, Γ_c – длина контура поперечного сечения кристаллов на фронте кристаллизации, $\Gamma_{d,c}$ – длина контура поперечного сечения рабочих кромок формообразователя, ε –

угол роста расплавленного материала, θ – средний угол контакта основания менисков с рабочей поверхностью формообразователя, рисунок 20.

Величина H_d , используемая в выражении (6), согласно принятым на рисунке 20 обозначениям находится следующим образом:

$$H_d = h_d - H + H_s - H_{d,s} + h_{d,c} . \quad (7)$$

В выражении (7) разность $H_s - H_{d,s}$ находится следующим образом:

$$H_s - H_{d,s} = H_{d,b} = H_{d,b,0} - \int_t V_T dt . \quad (8)$$

Используя выражения (5) – (8), находится выражение для высоты H уровня расплава в тигле:

$$H = \frac{b - (S_d - S_{d,c}) \left(H_{d,b,0} - \int_t V_T dt \right) + S_{d,c} (h_d + h_{d,c})}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c})} , \quad (9)$$

где $b = \frac{M_0 - M_d}{\rho_L} + h_m S_c + 0,5a^2 (\Gamma_c \cos \varepsilon - \Gamma_{d,c} \sin \theta)$, $h_{d,c}$ – высота рабочих кромок над верхней поверхностью формообразователя, h_d – высота всего формообразователя без высоты рабочих кромок над ним.

Используя выражение (9), находим скорость \dot{H} изменения расплава в тигле:

$$\dot{H} = \frac{\dot{b} + (\dot{S}_d - S_{d,c}) V_T}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c})} , \quad (10)$$

где $\dot{b} = -\frac{\dot{M}_d}{\rho_L} + \dot{h}_m S_c + 0,5a^2 (\dot{\Gamma}_c \cos \varepsilon - \dot{\Gamma}_{d,c} \sin \theta - \Gamma_{d,c} \dot{\theta} \cos \theta)$.

Здесь производные программных функций высоты мениска, контуров поперечных сечений кристаллов и формообразователя, угла контакта мениска с формообразователем имеют ненулевое значение при разращивании кристаллов, например, при разращивании кристаллических труб. Для кристаллов с постоянным поперечным сечением $\dot{b} = -\dot{M}_d / \rho_L$.

Для оценки высоты мениска и характеристик профильной кривой мениска требуется знать расстояние H_d между уровнем рабочих кромок

формообразователя и уровнем расплава в тигле (модуль внешнего статического давления в мениске). Величина H_d равна:

$$H_d = h_d + \left(H_{d,b,0} - \int_t V_T d\tau \right) - H + h_{d,c}. \quad (11)$$

Используя выражения (9) и (11) находим величину H_d :

$$H_d = \frac{-b + \pi R_T^2 \left(H_{d,b,0} - \int_t V_T d\tau \right) - S_{d,c}(h_d + h_{d,c})}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c})} + h_d + h_{d,c}. \quad (12)$$

В системе координат, изображенной на рисунке 20, величина H_d для рассматриваемого случая, изображенного также на рисунке 20 (когда уровень расплава ниже уровня рабочих кромок формообразователя), вычисляемая согласно (12), больше нуля. Для вычисления профильных кривых мениска с помощью уравнения Лапласа ось абсцисс обычно располагается на уровне основания мениска, то есть на поверхности рабочих кромок формообразователя. Поэтому при этих расчетах $H_d < 0$, и в выражение (12) следует добавить знак «минус».

Скорость изменения величины H_d записывается следующим образом:

$$\dot{H}_d = \frac{-\dot{b} - \pi R_T^2 V_T}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c})}. \quad (13)$$

Постоянство уровня расплава в тигле относительно рабочей поверхности формообразователя определяется условием $V_T = -\dot{H}$. Используя выражение (10), получим выражение для скорости V_T перемещения тигля, при котором уровень расплава относительно рабочих кромок формообразователя будет постоянным:

$$V_T = -\frac{\dot{b}}{\pi R_T^2}. \quad (14)$$

2.2.2 Исследование влияния перемещения тигля с расплавом на форму менисков и растущих кристаллов

Как видно из уравнения Лапласа (1), одним из факторов, оказывающих влияние на форму мениска, является внешнее статическое давление, определяемое перепадом высот уровня расплава в тигле и рабочих кромок формообразователя. Для наглядного представления влияния высоты уровня расплава в тигле на профиль кривой мениска, на рисунке 21 показано семейство профильных кривых менисков, рассчитанных для различных значений внешнего давления [135, 137].

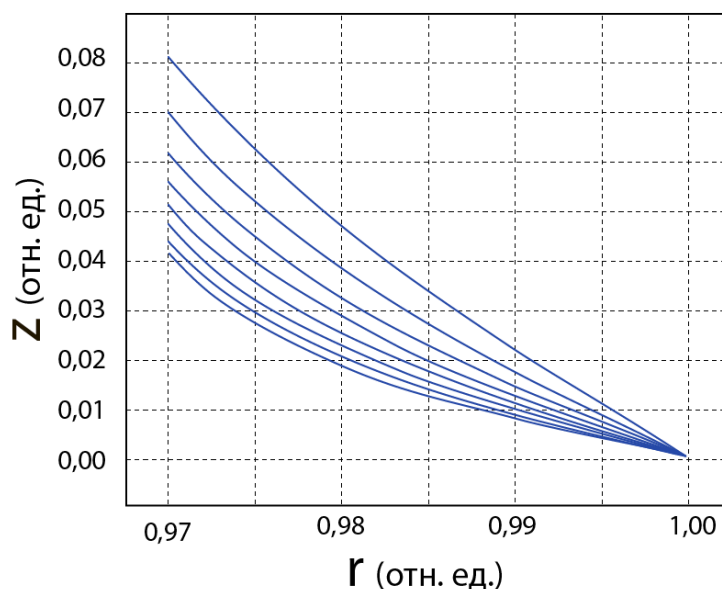


Рисунок 21 – Профильные кривые менисков расплава, рассчитанные для различных значений внешнего давления H_d .

Расчеты проводились для менисков, образуемых при цилиндрическом кристалле радиусом $r_c = 0,97$ в безразмерных единицах (в капиллярных постоянных) для краевых условий зацепления. Радиус R_d формообразователя был равен 1. Как было сказано выше, капиллярная постоянная для сапфира приблизительно составляет 6 мм. Таким образом, рассматривался мениск при кристалле и формообразователе с радиусами, близкими к 6 мм. При расчетах для фиксированного значения внешнего давления начальный угол θ_d контакта

мениска с краем формообразователя подбирался так, чтобы конечный угол θ_c контакта с краем кристалла соответствовал с определенной точностью углу роста. Угол ε роста для сапфира принимался равным 13° [126, 133]. Затем осуществлялась «прогонка» расчетов по внешнему давлению H_d от -8 (в безразмерных величинах, что для сапфира соответствует расстоянию от поверхности расплава в тигле до рабочих кромок формообразователя - 48 мм) до -1 (что соответствует - 6 мм), в результате чего было получено семейство профильных кривых, показанных на рисунке 21.

Нижней профильной кривой мениска (рисунок 21) соответствует максимальный модуль внешнего давления ($H_d = -8$). При уменьшении абсолютной величины давления кривые «поднимаются» и верхняя профильная кривая соответствует минимальному модулю внешнего давления ($H_d = -1$).

При этом с уменьшением абсолютной величины внешнего давления увеличивается высота мениска, что показано на рисунке 22.

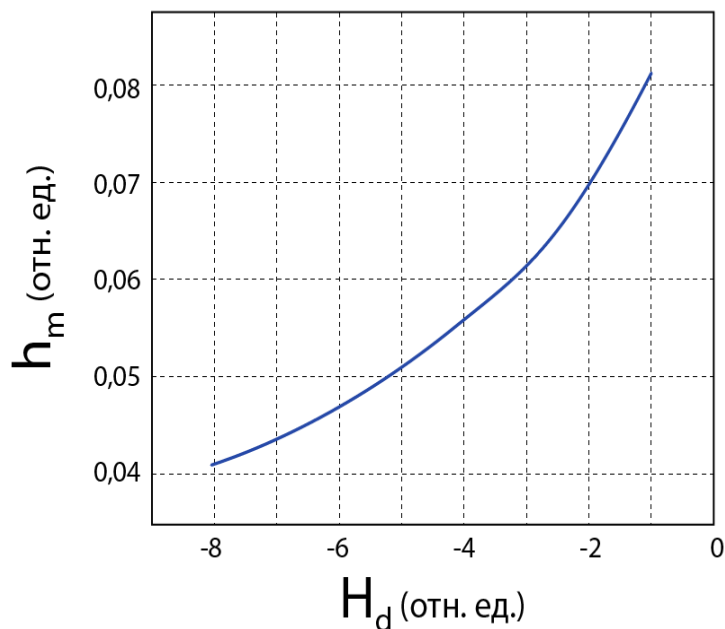


Рисунок 22 — Зависимость высоты h_m мениска от внешнего давления H_d .

При изменении внешнего давления H_d от -8 до -1 высота h_m мениска увеличивается приблизительно в 2 раза с 0,04 (0,24 мм) до 0,08 (0,48 мм). При этом чем ближе давление к нулю, тем быстрее увеличивается высота мениска.

Проблема поддержания заданного уровня качества кристалла в ходе технологического процесса включает в себя не только необходимость поддержания заданной геометрии кристалла, но и связанной с ней определенной высоты фронта кристаллизации и мениска, которые должны изменяться в ходе процесса роста в небольших пределах. Помимо теплового фактора, влияющего на высоту мениска, внешнее давление, зависящее от уровня расплава в тигле, также оказывает свое влияние на высоту мениска, рисунок 22.

Следовательно, если необходимо поддерживать высоту мениска в определенном, достаточно узком, диапазоне, то требуется поддерживать внешнее давление в мениске, а стало быть, и уровень расплава в тигле (относительно рабочих кромок формообразователя) постоянными.

Надвигание тигля с расплавом относительно формообразователя изменяет не только внешнее давление в мениске, но и оказывает тепловое воздействие на зону кристаллизации как источник дополнительного охлаждения (в случае индуктивного нагрева тепловой зоны) или источник дополнительного тепла (в случае резистивного нагрева).

Следует различать два типа движения тигля. Во-первых, относительно медленное надвигание тигля, когда оно выступает дополнительным фактором медленного прогрева (охлаждения) зоны кристаллизации и медленного изменения внешнего давления. Во-вторых, достаточно быстрое (небольшое, почти скачкообразное и кратковременное) перемещение тигля, являющееся, по сути, дополнительным каналом управления профилем кристалла, оказывающим почти безынерционное тепловое воздействие на зону кристаллизации и почти скачкообразное изменение внешнего давления в мениске, также оказывающее впоследствии влияние на профиль растущего кристалла.

Медленное перемещение тигля обычно связано с необходимостью погружения формообразователя в расплав в ходе роста для наиболее полного использования загруженной в тигель шихты. Для тепловой зоны с индукционным нагревом характерное изменение мощности нагрева в процессе роста имеет вид, показанный на рисунке 23.

Как показано на рисунке 23, в начале процесса идет повышение мощности нагрева. Это соответствует тому, что автоматическая система компенсирует некоторое нарастающее переохлаждение в зоне роста. При отсутствии компенсации этого переохлаждения высота фронта кристаллизации и мениска стремится уменьшиться и приблизиться к рабочей поверхности формообразователя. Как показано на рисунке 22, уменьшение абсолютной величины внешнего давления, т.е. постепенное надвигание тигля на формообразователь, увеличивает высоту мениска. Таким образом, надвигание тигля на данном этапе, как фактор, уменьшающий модуль внешнего давления, действует в нужном направлении, повышая высоту мениска и, как следствие, при компенсации теплового фактора, повышая высоту фронта кристаллизации. Подъем тигля на этом этапе роста можно производить до некоторой предельной величины, предотвращающей контакт нижней поверхности формообразователя с дном тигля, увеличивая тем самым и расход загруженной шихты.

На заключительном этапе роста мощность нагрева снижается (рисунок 23), компенсируя тем самым нарастающий перегрев в зоне кристаллизации. Отсутствие перемещения тигля на данном этапе роста приводит к нарастающему падению уровня расплава в тигле, к увеличению абсолютной величины внешнего давления и, как следствие, к уменьшению высоты мениска, рисунок 22. Уменьшение высоты мениска за счет увеличения модуля внешнего давления на этом этапе роста приводит совместно с компенсацией теплового фактора к последующему снижению фронта кристаллизации. Таким

образом, на данном этапе падение уровня расплава в тигле – фактор, действующий в нужном направлении.

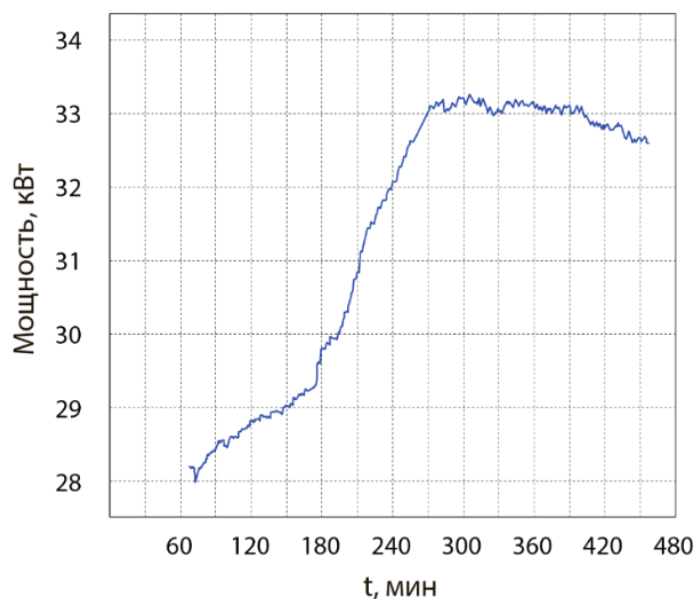


Рисунок 23 – Типичное изменение мощности нагрева в процессе роста сапфирового кристалла.

Для рассмотрения влияния изменения внешнего давления в мениске за счет быстрого кратковременного перемещения тигля относительно его «крейсерского» (медленного) движения предполагается, что в момент быстрого надвигания тигля фронт кристаллизации и мениск не успевают в первые моменты времени изменить свою высоту. В этом случае рассчитывалось капиллярное уравнение Лапласа для заданной высоты мениска, равной приблизительно средней величине, наблюдаемой в процессе роста, $h_m = 0,05$, что для сапфира соответствует 0,3 мм. Остальные параметры моделирования оставались теми же, в том числе, и параметры «прогонки» по внешнему давлению H_d . При каждом значении внешнего давления начальный угол контакта с краем формообразователя менялся так, чтобы профильная кривая достигала заданной высоты мениска на заданном радиусе кристалла. Рассчитанное семейство профильных кривых показано на рисунке 24.

Нижней кривой на рисунке 24 соответствует минимальное внешнее давление ($H_d = -8$), а верхней кривой – максимальное ($H_d = -1$). Таким

образом, при резком надвигании тигля и, соответственно, увеличении внешнего давления профильные кривые менисков «вспучиваются» и приподнимаются (при неизменной высоте мениска). Это обусловлено уменьшением абсолютной величины внешнего давления, т.е. уменьшением силы, притягивающей мениск к формообразователю. Как следствие, меняются углы контакта с краями формообразователя и кристалла. Рассчитанные кривые для конечных углов контакта с краем кристалла и начальных углов контакта с краем формообразователя при различных значениях внешнего давления показаны на рисунке 25 (а) и рисунке 25 (б) соответственно.

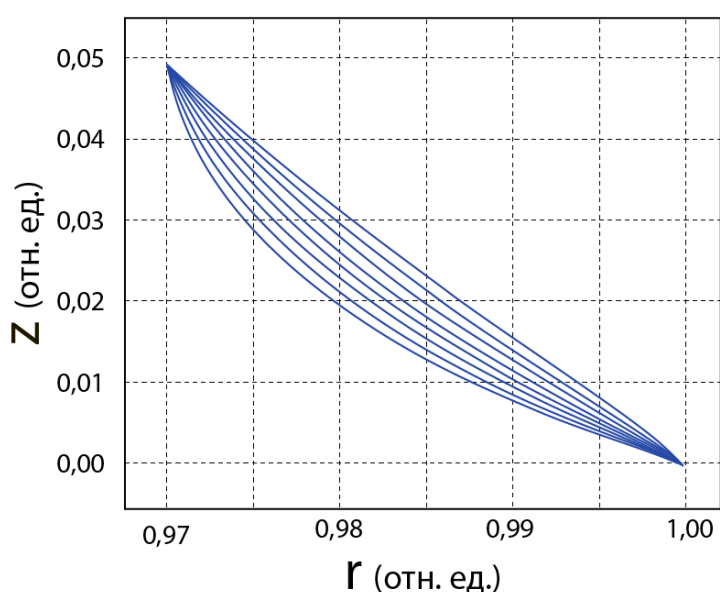


Рисунок 24 — Профильные кривые менисков, рассчитанные при одинаковой высоте мениска ($h_m = 0,05$) и различных значениях внешнего давления H_d (от -8 для нижней кривой до -1 для верхней).

Значение конечного угла контакта с краем кристалла увеличивается с уменьшением абсолютной величины внешнего давления, рисунок 25 (а), т.е. с уменьшением абсолютной величины внешнего давления, профильная кривая подходит к кристаллу «более горизонтально». Эта зависимость почти линейная. Средняя производная этой зависимости составляет приблизительно $3,5^\circ$ на безразмерную единицу давления. Таким образом, быстрое и

кратковременное надвигание тигля приводит к увеличению давления в мениске, «выполаживанию» («вспучиванию») профильной кривой, уменьшению абсолютной величины угла контакта с краем кристалла, что является фактором, стремящимся расширить кристалл (помимо теплового фактора, действующего в том же направлении при индукционном нагреве).

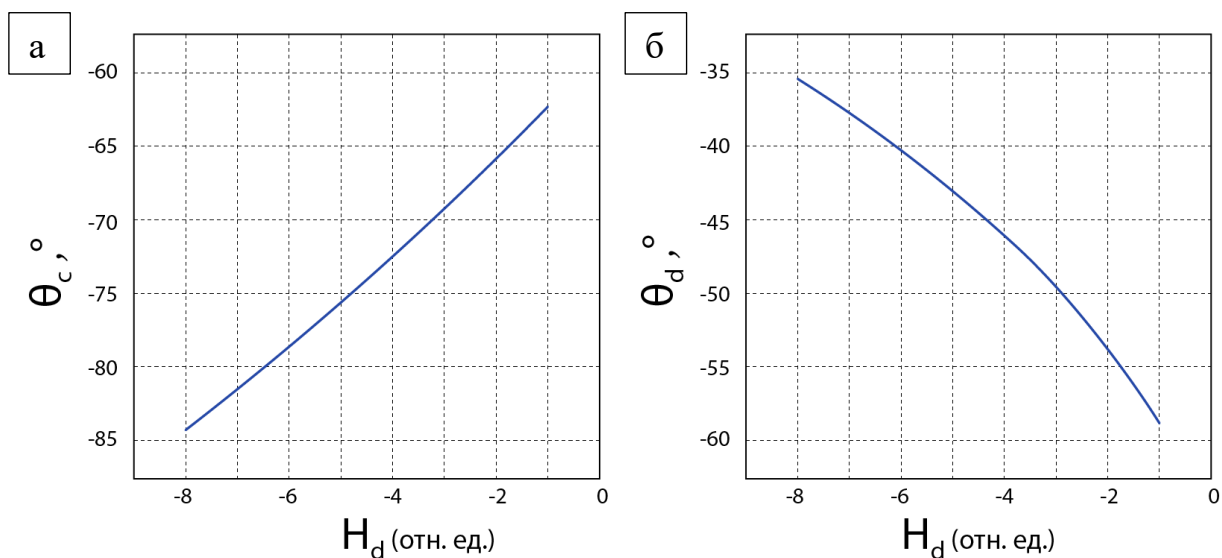


Рисунок 25 — Зависимости углов контакта мениска с краем кристалла и краем формообразователя при одной и той же высоте менисков и при различных значениях внешнего давления H_d , а – конечные углы θ_c контакта с краем кристалла, б – начальные углы θ_d контакта с краем формообразователя.

Зависимость начального угла контакта с краем формообразователя от внешнего давления ведет себя прямо противоположно описанному выше поведению угла контакта с краем кристалла, но в том же направлении – «вспучивания» профильной кривой мениска. С уменьшением абсолютной величины внешнего давления абсолютная величина начального угла контакта с краем формообразователя увеличивается. Причем, чем ближе внешнее давление к нулю – тем быстрее это увеличение. Это означает, что с уменьшением абсолютной величины внешнего давления профильная кривая мениска уходит вверх от формообразователя все более «круто», что также способствует дальнейшему расширению кристалла. При этом, более «крутое»

поведение профильной кривой мениска около рабочей поверхности формообразователя приводит к более «пологому» поведению кривой около края кристалла. Зависимость конечного угла контакта с краем кристалла от начального угла контакта с краем формообразователя показана на рисунке 26.

Как видно из рисунка 26, для описанных выше параметров моделирования углу роста 13° ($\theta_c = -77^\circ$) соответствует угол θ_d контакта с краем формообразователя, равный приблизительно $-40^\circ \sim -42^\circ$.

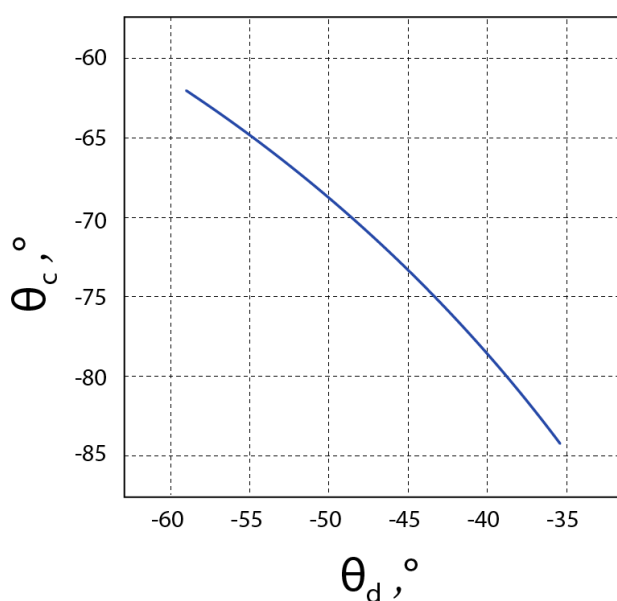


Рисунок 26 — Зависимость конечного угла θ_c контакта мениска с краем кристалла от начального угла θ_d контакта мениска с краем формообразователя.

2.3 Определение реального радиуса кристалла из весового сигнала в процессе выращивания методом Степанова/ЕFG

Данный параграф посвящен определению реального (эквивалентного) радиуса кристалла из весового сигнала в процессе выращивания [139, 140].

Известны работы по определению реального радиуса кристалла из весового сигнала в ходе автоматизированного роста различными вариантами способа Чохральского [141, 142]. При автоматизированном выращивании профилированных кристаллов методом Степанова/ЕFG с использованием датчика веса [120] также необходимо не только поддерживать заданную функцию изменения программного веса, но и оценивать текущие размеры кристалла и мениска. В случае группового роста такой оценкой могут быть размеры одного воображаемого эквивалентного по скорости нарастания массы цилиндрического кристалла и, соответственно, кругового мениска.

Определение текущего реального радиуса (эквивалентного) кристалла в автоматизированном процессе, происходит на основании показаний датчика веса, знании геометрических параметров тепловой зоны, скорости вытягивания кристалла, скорости перемещения тигля.

На рисунке 20 схематично изображена зона кристаллизации группового выращивания профилированных кристаллов методом Степанова/ЕFG с обозначением необходимых геометрических параметров. Выращивание кристаллов также производится из цилиндрического тигля.

Выражение для массы M_d , взвешиваемой датчиком веса, записывается следующим образом:

$$M_d = \pi \rho_S \int V_c r_c^2 d\tau + \pi \rho_L r_c^2 h_m - \pi \rho_L a^2 r_c \sin \theta_c + \pi \rho_L a^2 R_{d,c} \sin \theta_d + \pi \rho_L R_{d,c}^2 H_d, \quad (15)$$

$$\text{где } H_d = \frac{b + \pi R_T^2 (H_{d,b,0} - \int V_T d\tau) - S_{d,c} (h_d + h_{d,c})}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c})} + h_d + h_{d,c},$$

$$\text{где } b = \frac{M_0 - M_d}{\rho_L} + h_m S_c + 0.5 a^2 (-\Gamma_c \sin \theta_c + -\Gamma_{d,c} \sin \theta_d),$$

где r_c – реальный радиус (эквивалентного) кристалла, V_c – скорость вытягивания кристалла, V_T скорость перемещения тигля (которая считается положительной при перемещении вверх, то есть при надвигании тигля на формообразователь), ρ_S – плотность кристалла, ρ_L – плотность расплава, h_m – средняя высота менисков кристаллов, $R_{d,c}$ – радиус (эквивалентных) рабочих кромок формообразователя, R_T – радиус тигля, H_d – внешнее статическое давление – разность между положением рабочих кромок формообразователя и положением уровня расплава ($H_d > 0$ – абсолютная величина H_d здесь принимается для удобства расчётов), S_c – площадь поперечного сечения растущих кристаллов на фронте кристаллизации, $S_{d,c}$ – площадь рабочих кромок формообразователя, S_d – площадь основания формообразователя с учетом капиллярных разрезов, a – капиллярная постоянная, Γ_c – длина контура поперечного сечения кристаллов на фронте кристаллизации, $\Gamma_{d,c}$ – длина контура поперечного сечения рабочих кромок формообразователя, ε – угол роста расплавленного материала, θ_c – средний угол наклона менисков на трехфазной точке, θ_d – средний угол контакта основания менисков с рабочей поверхностью формообразователя, $H_{d,b,0}$ – начальное значение величины $H_{d,b}$ – начальное расстояние от основания формообразователя до дна тигля, h_d – высота формообразователя за вычетом высоты рабочих кромок, $h_{d,c}$ – высота рабочих кромок формообразователя, M_0 – начальная масса кристаллической шихты в тигле.

Дифференцируя выражение (15), находим скорость \dot{M}_d изменения измеряемого весового сигнала:

$$\dot{M}_d = \frac{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c})}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c}) - \pi R_{d,c}^2} g - u - w, \quad (16)$$

где

$$g = \pi \rho_S V_c r_c^2 + 2\pi \rho_L h_m r_c \dot{r}_c + \pi \rho_L r_c^2 \dot{h}_m - \pi \rho_L a^2 \dot{r}_c \sin \theta_c - \pi \rho_L a^2 r_c \dot{\theta}_c \cos \theta_c + \pi \rho_L a^2 R_{d,c} \dot{\theta}_d \cos \theta_d,$$

$$u = \frac{\pi \rho_L a^2 S_c R_{d,c}^2 \dot{h}_m - \pi^2 R_{d,c}^2 R_T^2 V_T \rho_L}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c}) - \pi R_{d,c}^2},$$

$$w = \frac{0,5 \pi \rho_L a^2 R_{d,c}^2 (-\dot{\Gamma}_c \sin \theta_c + \Gamma_c \dot{\theta}_c \cos \theta_c + \dot{\Gamma}_{d,c} \sin \theta_d + \Gamma_{d,c} \dot{\theta}_d \cos \theta_d)}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c}) - \pi R_{d,c}^2}.$$

Выражение (16) является в неявном виде дифференциальным уравнением второго порядка относительно реального радиуса r_c кристалла, которое и необходимо численно решать в реальном времени процесса роста кристаллов. Однако из-за существующих шумов в весовом сигнале, на который оказывают влияние процессы в зоне кристаллизации, это практически неосуществимо, так как вычисление и первой, и, тем более, второй производной реального радиуса только многократно усилит погрешности в расчетах.

Однако при выращивании кристаллов методом Степанова/EFG вследствие зацепления мениска за кромки формообразователя, как правило, высота и масса мениска малы при достаточно большой скорости вытягивания кристаллов. Поэтому влияние колебаний формы мениска на общий весовой сигнал достаточно мало по сравнению с вкладом самого растущего кристалла. Кроме того, в автоматизированном процессе, если он хорошо оптимизирован, отклонения размеров мениска и кристалла от программных величин также достаточно малы. Поэтому тем более, основной вклад в изменяющийся весовой сигнал вносит сам кристалл, а не мениск.

В силу вышесказанного уравнение (16) можно упростить до следующего выражения:

$$\dot{M}_d \approx \frac{\pi \rho_S V_c (\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c}))}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c}) - \pi R_{d,c}^2} \cdot r_c^2 + \frac{\pi^2 R_{d,c}^2 R_T^2 V_T \rho_L}{\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c}) - \pi R_{d,c}^2}, \quad (17)$$

откуда находим выражение для квадрата реального радиуса:

$$r_c^2 \approx \frac{\left(R_T^2 - \frac{1}{\pi} S_d\right) \dot{M}_d + \pi \rho_L R_T^2 S_{d,c} V_T}{\rho_S (\pi R_T^2 - (S_d - S_{d,c})) V_c}. \quad (18)$$

Как упоминалось выше, принимается $V_T > 0$ при движении тигля вверх.

Данное выражение описывает форму реального радиуса эквивалентного кристалла и может использоваться для оценки текущих размеров кристалла во время выращивания.

2.4 Выводы к главе 2

На основе численного решения капиллярного уравнения Лапласа объяснена трудность выращивания кристаллических волокон, связанная с отрывом мениска от кристалла и обусловленная «вогнутостью» волоконных менисков и их малостью. Для преодоления этой трудности сделаны рекомендации по отношению зазора между краями кристалла и рабочей поверхности формообразователя к радиусу волокна. Вычисленные высоты волоконных менисков расплава и углы их контактов с формообразователем используются в уравнении наблюдения АСУ ростом кристаллов.

Использование в качестве канала регулирования автоматизированной системы управления ростом кристаллов изменения внешнего статического давления посредством изменения скорости перемещения тигля позволяет добиться управления не только формой кристаллического волокна, но и их качеством в ходе процесса выращивания.

Выражения (9), (10) для вычисления реального уровня расплава в тигле и скорости его изменения по показаниям датчика веса позволяют позиционировать тигель с расплавом в необходимом положении, задавать скорость перемещения тигля в виде некоторой функции от положения уровня расплава. Перемещение тигля с расплавом позволяет осуществлять дополнительное управляющее воздействие на систему «расплав-кристалл» что дает возможность управлять формой и качеством кристаллов, выращиваемых методом Степанова/EFG.

Вычисление перепада высот между уровнем расплава в тигле и рабочими кромками формообразователя (внешнее статическое давление) из реального сигнала датчика веса дает возможность оценить на основе численного решения капиллярного уравнения Лапласа характеристики менисков, что необходимо для задания программного сигнала датчика веса [126].

Разработан способ определения реального (эквивалентного) радиуса кристалла из весового сигнала в процессе роста методом Степанова/EFG. Он позволяет анализировать состояние зоны кристаллизации без использования оптической системы, что особенно необходимо при групповом выращивании кристаллов. Кроме того, знание реального радиуса кристалла в ходе роста может применяться в автоматизированной системе регулирования процессом выращивания в качестве источника информации о зоне кристаллизации.

Глава 3. Выращивание и исследование монокристаллических волокон

Данная глава посвящена выращиванию монокристаллических оксидных волокон (сапфир - Al_2O_3 и иттрий – алюминиевый гранат - $Y_3Al_5O_{12}$) диаметром до 150 мкм методом Степанова/EFG. Разработана тепловая зона и технологическая оснастка для выращивания оксидных монокристаллических и эвтектических волокон. Разработана автоматизированная система управления выращиванием волокон с использованием датчика веса с учетом поведения профильных кривых менисков, расчета реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла. Описана методика получения волокон, как в одиночном, так и в групповом режиме. Разработана система стабилизации диаметра волокон в процессе выращивания для снижения шероховатости. Проведены механические испытания прочности при изгибе при комнатной температуре и прочности при растяжении волокон при температурах 20 °С и 1400 °С.

3.1 Технологическая оснастка для выращивания монокристаллических волокон

3.1.1 Тепловой технологический узел индукционного нагрева для выращивания волокон

Для выращивания монокристаллических и эвтектических оксидных волокон с использованием индукционного нагрева разработан тепловой узел, который состоит из графитового концентратора с пироуглеродным покрытием, тигля с расплавом, формообразователя, системы экранов, изготовленных из молибдена, рисунок 27. Выбор молибдена был обусловлен двумя факторами. Во-первых, молибден смачивается расплавом (угол смачивания $\Theta \approx 30^\circ$), что принципиально для формообразования. Во-вторых, его высокой химической стойкостью по отношению к расплавам оксида алюминия, иттрий-алюминиевого граната и эвтектических составов, а также существенно более низкой стоимостью по сравнению с иридием и простотой механической обработки по сравнению с вольфрамом или тем же иридием.

Для выращивания волокон использовался тепловой узел с независимым размещением формообразователя относительно тигля. Тигель установлен в молибденовом держателе, связанном с нижним водоохлаждаемым штоком, что позволяет перемещать его в вертикальном направлении и создает возможность погружения нижней части формообразователя в расплав и извлечения его по окончании процесса выращивания волокна.

В качестве основного источника нагрева используется графитовый концентратор, снаружи которого для теплоизоляции намотано несколько слоев углеродной ткани. Часть энергии высокочастотного поля, создаваемого индуктором, поглощается концентратором, а часть нагревает непосредственно молибденовую оснастку, расположенную внутри концентратора (тигель, формообразующее устройство, систему крепления формообразователя и т.д.), то есть одновременно осуществляется прямой и косвенный нагрев тигля и зоны кристаллизации.

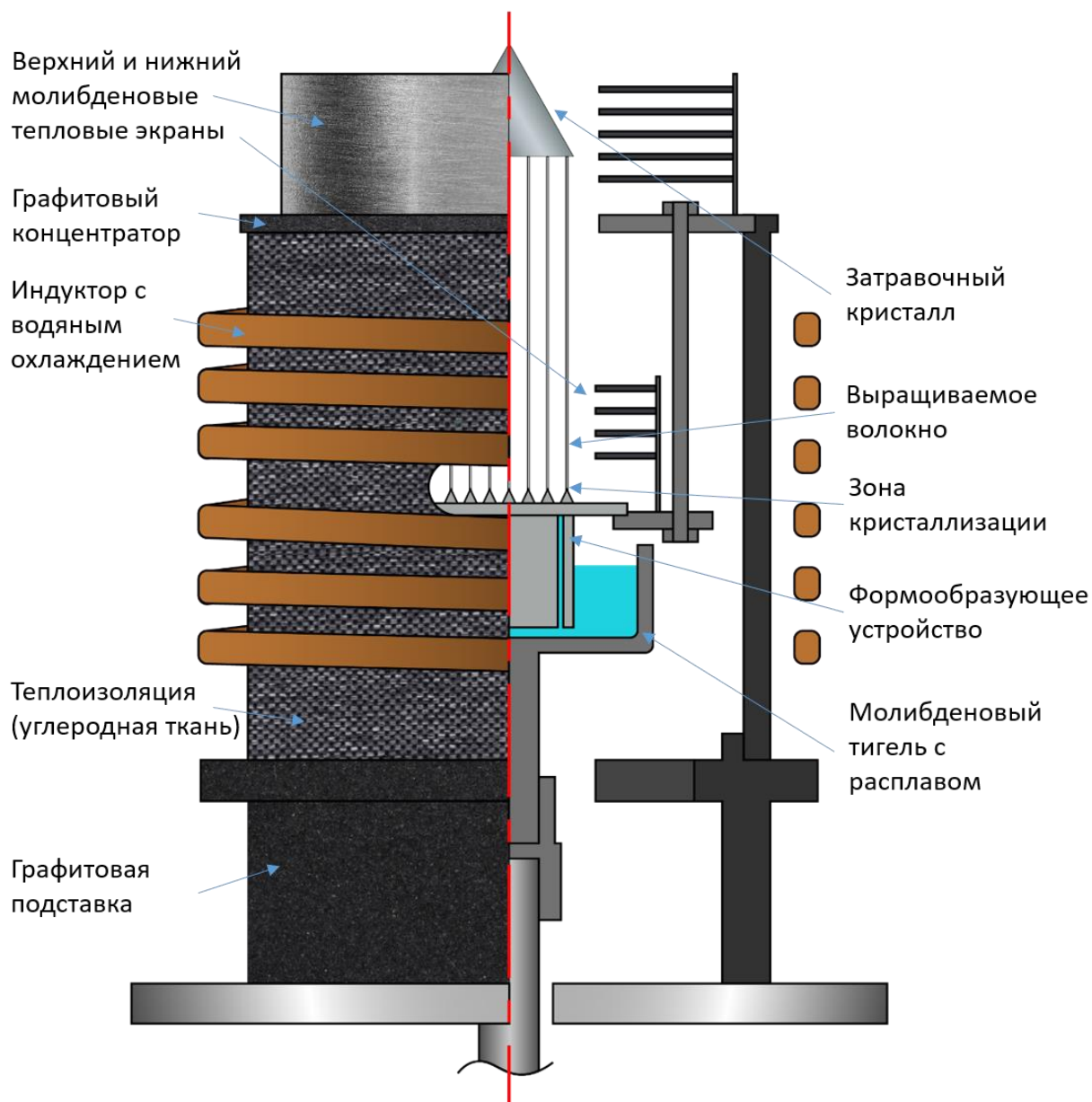


Рисунок 27 — Схема теплового узла индукционного нагрева.

Для оптимизации теплового поля в непосредственной близости к фронту кристаллизации были изготовлены различные варианты нижнего экрана. Они используются для получения вертикального температурного градиента близкого к линейному. В случае линейного распределения температуры (вторая производная по температуре равна нулю) термоупругие напряжения также близки к нулю. Это позволит получить сапфировые волокна с низким уровнем дефектов.

3.1.2 Формообразующее устройство

Основной технологической особенностью процесса выращивания волокон являлось формирование и контроль малого объема мениска расплава в процессе выращивания за счет получения необходимых тепловых условий в зоне кристаллизации, обеспечения подачи расплава к торцу формообразователя и реализации условия зацепления расплава за рабочие кромки формообразователя.

Уменьшение диаметра получаемого волокна существенно усложняет процесс его выращивания из-за уменьшения вклада поверхностного натяжения мениска расплава, обеспечивающего условия устойчивого роста. Это ведет к значительному снижению температурного диапазона в зоне кристаллизации при одновременном сужении диапазона скоростей вытягивания. Дополнительная сложность процесса также вызвана одновременным выращиванием нескольких волокон в одном процессе, что требует прецизионного выравнивания тепловых условий на всех рабочих торцах формообразователя и накладывает особые требования к точности геометрии рабочих торцов и диаметрам капиллярных каналов, обеспечивающих подпитку расплавом каждого из волокон.

Изготовление формообразователей для группового выращивания волокон диаметром менее 300 мкм требует специальных методов обработки, как для формирования внешней кромки, так и формирования капиллярного канала, диаметр которого не может превышать диаметр внешней кромки. Для изготовления молибденовых формообразователей кроме высокоточного токарного станка использовались лазер и методы электроэрозионной обработки металлов.

Проведён поиск различных конструкций формообразователя для получения монокристаллического волокна с заданным диаметром. При разработке формообразователя для выращивания волокна диаметром около 180 мкм были опробованы различные варианты подпитывающих капиллярных

каналов. Первый вариант изготавливался из цельной молибденовой заготовки, рабочая поверхность формировалась механической обработкой. Второй вариант основан на плоском щелевом канале (канал изготавливается на электроискровой машине, ширина щели 100-200 мкм), сформированном резкой на электроискровой машине). Третий вариант основан на подаче расплава к торцевой части формообразователя через центральное отверстие.

Как наиболее предпочтительный с точки зрения простоты изготовления и стабильности подачи расплава к торцевой части формообразователя и качества получаемых волокон был выбран третий вариант, рисунок 28.

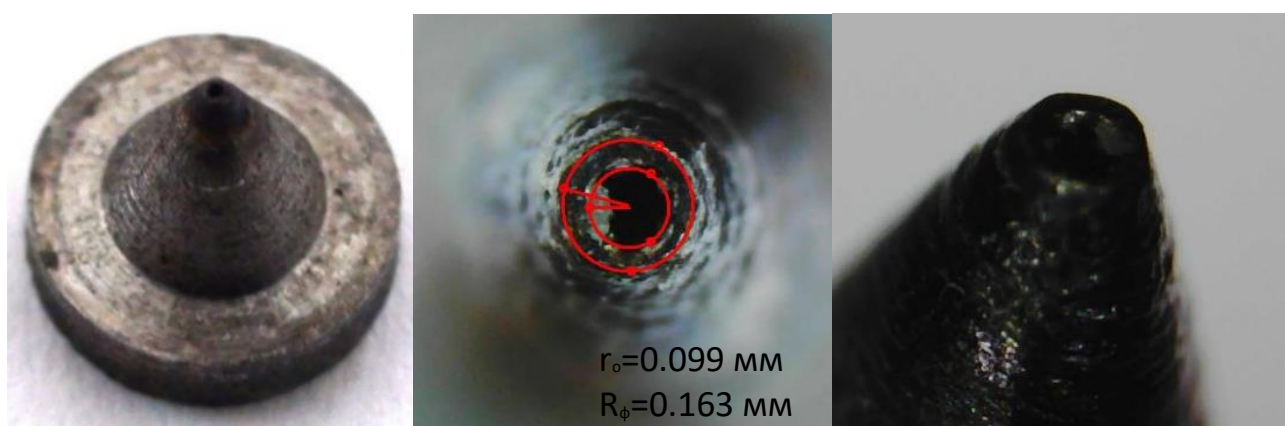


Рисунок 28 — Молибденовый формообразователь с центральным подпитывающим каналом.

Для группового выращивания требуется селективный подбор формообразователей в каждую группу для обеспечения равномерности диаметров выращиваемых волокон. Основными параметрами собранного формообразователя должны являться подобие диаметров отверстий и площадок каждого отдельного формообразователя, а также расположение рабочих поверхностей формообразователей в одной плоскости. Разный диаметр отверстий и площадок формообразователей приводит к тому, что мениски у каждого конкретного растущего волокна имеют разные параметры, и требуют разные тепловые условия при одной и той же скорости выращивания. Такое расположение рабочих кромок формообразователей

необходимо для того, чтобы обеспечить одинаковые тепловые условия на всех рабочих поверхностях формообразователей.

3.2 Автоматизация выращивания волокон с использованием датчика веса

Выращивание из расплава профилированных кристаллов сапфира требует соблюдения условий кристаллизации в определенном диапазоне значений. Задача управления формой и качеством профилированных кристаллов, выращиваемых в автоматическом режиме с использованием датчика веса, была успешно решена ранее для кристаллов с относительно большой площадью поперечного сечения [120]. Однако с уменьшением размера профиля выращиваемых кристаллов этот диапазон сильно сужается, что в значительной степени усложняет процесс выращивания и требует дополнительных систем контроля и точности управления изменяемыми параметрами. Для решения этой проблемы была разработана и успешно применена автоматизированная система управления процессом выращивания волокон с использованием датчика веса.

В процессе выращивания волокон из расплава, изменяемыми параметрами регулирования, которыми можно поддерживать требуемые условия на фронте кристаллизации, являются скорость выращивания, изменение подаваемой мощности на индуктор и изменение положения тигля. Также существует набор начальных (не изменяемых в процессе выращивания) параметров, таких как размер тигля, конструкция тепловой зоны и пр., входящие в систему автоматизированного управления. При этом единственным сигналом, который можно использовать для получения сведений о состоянии фронта кристаллизации в таком случае, является показание датчика веса. Данные, извлекаемые из показаний датчика веса, сравниваются с расчетными, и мы получаем значение отклонения массы от расчетной (δM), его первой ($\delta \dot{M}$) и второй ($\delta \ddot{M}$) производных. Основным параметром, по которому происходит регулирование, является отклонение скорости изменения реальной массы (полученной из данных датчика веса) от расчетной ($\delta \dot{M}$), так как оно в малых величинах пропорционально

отклонению радиуса эквивалентного цилиндрического кристалла, то есть несёт информацию о поперечном размере растущих волокон. На основе этих данных рассчитывается управляющее изменение мощности нагрева согласно ПИД-закону (пропорционально-интегрально-дифференциальному закону), где пропорциональная составляющая соответствует отклонению скорости изменения реальной массы от программной. Экспериментально известно, что с возрастанием переохлаждения на фронте кристаллизации растёт и амплитуда колебаний $\delta \dot{M}$. Когда амплитуда колебаний $\delta \dot{M}$ мала, это говорит о перегреве системы, высота мениска велика, что приводит к заужению и отрыву волокна от формообразователя. Напротив, когда амплитуда колебаний $\delta \dot{M}$ велика, это указывает на то, что система переохлаждена, а высота мениска мала, и высока вероятность образования дефектной структуры в объеме волокна, потеря его формы и дальнейшее примерзание к формообразователю.

Основной задачей системы управления является поддержание амплитуды колебаний $\delta \dot{M}$ в очень узком диапазоне, при котором высота мениска и состояние межфазной границы будут оптимальны, на протяжении всего процесса выращивания.

В наших экспериментах затравливание происходит в ручном режиме, а стационарный рост с использованием автоматизированной системы управления.

Затравливание.

Одной из наиболее важных стадий процесса выращивания волокон является затравливание. На данном этапе затравливание выполняется оператором в ручном режиме, а качество выращиваемого волокна напрямую зависит от того на сколько качественно оно пройдет. Если процесс будет проходить в режиме переохлаждения, в волокне значительно повышается плотность дислокаций и формируется блочная структура, что сильно влияет на качество получаемых волокон.

Основываясь на показаниях датчика веса при касании затравкой формообразователя, можно выделить два случая:

- 1) Медленное увеличение веса, фиксируемое датчиком в момент касания, указывает на то, что происходит частичное подплавление затравочного кристалла и сам процесс затравливания проходит в оптимальном режиме, рисунок 29.
- 2) Скачкообразное уменьшение веса говорит о «холодном» касании затравки и формообразователя. В этом случае подплавления затравки не происходит, и для образования мениска необходимо плавно повышать мощность, пока вес не увеличится.

Наращение веса является следствием появления мениска, который вносит свой вклад за счет силы поверхностного натяжения и внешнего статического давления в мениске. Перегрев зоны кристаллизации может привести к значительному подплавлению затравки и отрыву мениска. В таком случае мощность немного снижается, и процедура повторяется вновь.

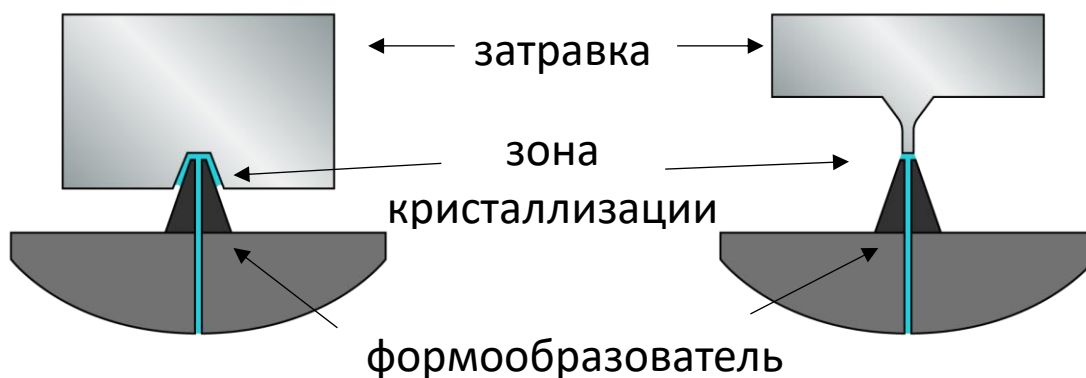


Рисунок 29 — Схема процесса затравливания.

После того как увеличение веса закончится, затравка немного разгрузится и вес начнет снижаться, включается перемещение затравки вверх на минимальной скорости до 5% от скорости стационарного роста. По мере того, как площадь контакта формообразователя и затравки будет снижаться,

необходимо постепенно снижать мощность и увеличивать скорость вытягивания ориентировочно до 20 % от скорости стационарного роста. Как только площадь контакта затравки и формообразователя достигнет минимального значения, а именно, все мениски будут находиться в зацеплении с рабочей кромкой формообразователя, возможны три нежода варианта:

- 1) Наблюдается стабильное увеличение веса при достаточно малой амплитуде колебаний $\delta \dot{M}$. Происходит формирование начального участка волокна. Можно начинать увеличивать скорость до рабочей. Затравливание прошло успешно.
- 2) Отсутствует стабильное увеличение веса. Амплитуда колебаний $\delta \dot{M}$ большая или происходит скачкообразное увеличение веса. Температура в зоне кристаллизации недостаточно высока, и требуется увеличение мощности. Однако из-за инерционности процесса увеличения мощности в некоторых случаях следует остановить перемещение.
- 3) Отсутствие стабильного увеличения веса и минимальная амплитуда колебаний $\delta \dot{M}$ и/или волокно отрывается, напротив говорит о перегреве системы. В этом случае требуется снижение мощности.

Процесс затравливания можно считать успешным, когда скорость вытягивания достигла рабочих значений, амплитуда колебаний $\delta \dot{M}$ невысока и происходит монотонное увеличение массы волокна.

Стационарный рост.

Как уже говорилось во второй главе, знание соответствия необходимой формы поперечного сечения волокна и сигнала датчика веса является необходимым для автоматизации процесса. В отличие от выращивания кристаллов со свободной поверхности, наличие формообразователя может приводить к некачественному регулированию в процессе выращивания за счет

несоответствия тепловых условий в зоне кристаллизации и температуры формообразователя.

Прежде чем передать управление процессом выращивания автоматизированной системе, оператор вводит параметры таким образом, чтобы система оставалась свободной. Управление при этом пока не происходит. Оператор следит, через смотровое окно, за состоянием зоны кристаллизации и показаниями программы (изменениями амплитуды колебаний $\delta \dot{M}$, и “реальным” радиусом волокна $r(t)$ (рассчитанный на основании показаний датчика веса). Происходит корректировка параметров для вычисления скорости изменения расчётной массы \dot{M} . Программный радиус подбирается с учетом $r(t)$, после чего запускается управление.

Во время стационарного роста корректировка программного радиуса осуществляется в зависимости от состояния фронта кристаллизации. Так как программная скорость нарастания массы определяется площадью сечения выращиваемого кристалла, а значит и программным радиусом, меняя его значение мы можем менять среднее значение амплитуды колебаний $\delta \dot{M}$. Таким образом, поиск оптимальных условий кристаллизации происходит за счёт изменения программного радиуса.

Еще одним параметром, которым оператор имеет возможность управлять амплитудой колебаний $\delta \dot{M}$, является варьирование максимальной величиной изменения мощности $|\delta P|_{max}$. В зависимости от ее величины возможны следующие ситуации:

- 1) Когда регулирование происходит в узком диапазоне величин $|\delta P|_{max}$, происходит большое запаздывание регулирования и увеличиваются автоколебания мощности нагрева, что, в свою очередь приводит к переохлаждению зоны кристаллизации.
- 2) Регулирование в широком диапазоне величин $|\delta P|_{max}$ дает большую свободу регулирования и более точные управляющие воздействия.

В процессе выращивания волокон приращение массы, которое измеряет датчик веса, относительно мало. Поэтому в автоматизированной системе управления, использующей датчик веса в качестве источника косвенной информации о форме и качестве растущего кристалла, осуществляется «скользящее» накопление измеренных сигналов в ходе процесса. Это может вносить существенные задержки в процесс измерения и управления, что может приводить к возникновению автоколебаний в системе управления и к соответствующему искажению формы и потере качества кристалла. Один из вариантов изменения мощности при выращивании сапфировых волокон приведен на рисунке 30.

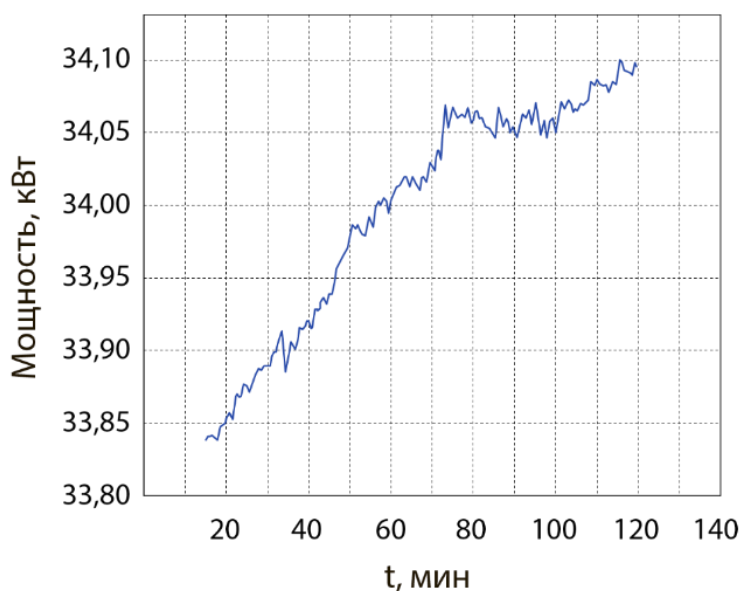


Рисунок 30 — Изменение мощности генератора ростовой установки в зависимости от времени (скорость выращивания составляла 150 мм/час).

Как видно из рисунка 30, мощность нагрева в ходе процесса увеличивается. Это связано с возрастающим теплоотводом от затравкодержателя и волокна при его вытягивании в холодную часть тепловой зоны. Поэтому для предотвращения автоколебаний в системе управления и для более точного поддержания формы и качества растущего волокна наряду с автоматическим регулированием процесса роста, использующим ПИД-

закон, применяется асимметричный управляющий сигнал, учитывающий характер изменения мощности нагрева, а именно ее увеличение.

Идея состоит в том, что если мощность повышается в ходе процесса, то нет смысла при отрицательном отклонении скорости нарастания весового сигнала уменьшать мощность на такую же величину, как при положительном отклонении. То есть при отрицательном отклонении скорости нарастания весового сигнала можно ввести меньшую величину отрицательного изменения мощности нагрева, давая системе «кристалл-расплав» самой «охладиться» до нужной величины.

Для реализации этой идеи применяется асимметричное регулирование с использованием “коэффициента перекоса” k_+ . При этом сигнал регулирования, рассчитанный по ПИД-закону в случае отрицательного отклонения скорости нарастания весового сигнала, умножается на этот коэффициент, который находится в диапазоне от 0 до 1. На практике этот диапазон как правило сужается до 0.3 - 0.7.

Таким образом, используя факт необходимого монотонного изменения мощности нагрева, можно «помочь» ПИД-регулятору асимметричным управлением и уменьшить временные запаздывания в системе управления, повышая тем самым точность регулирования.

3.3 Выращивание монокристаллических волокон



Рисунок 31 — Установки НИКА (слева) и РУМО-1С (справа) для выращивания профилированных кристаллов из расплава.

Процесс выращивания проводился в инертной атмосфере на установках индукционного нагрева НИКА и РУМО-1С, оснащенных высокочувствительным датчиком веса кристалла, с максимальной длиной выращиваемых кристаллов 0,5 и 1,3 м, соответственно, рисунок 31. В качестве газа использовался аргон, давление в ростовой камере 1,2-1,5 атм.

При выращивании единичных волокон и, как следствие, очень малых приращений массы с уже имеющейся системой управления показания датчика веса не могут являться параметром регулирования вследствие зашумленности сигнала датчика веса. В таком случае используется визуальный контроль и ручное управление. Необходимо учитывать, что положение тигля оказывает влияние на тепловые условия в зоне кристаллизации и на внешнее статическое давление в мениске. Перемещение тигля, в свою очередь, используется совместно с управлением мощностью в АСУ.

Для увеличения производительности разработан способ группового выращивания оксидных монокристаллических и эвтектических оксидных волокон (рисунок 32), который позволяет использовать весовой сигнал в качестве источника информации для АСУ.

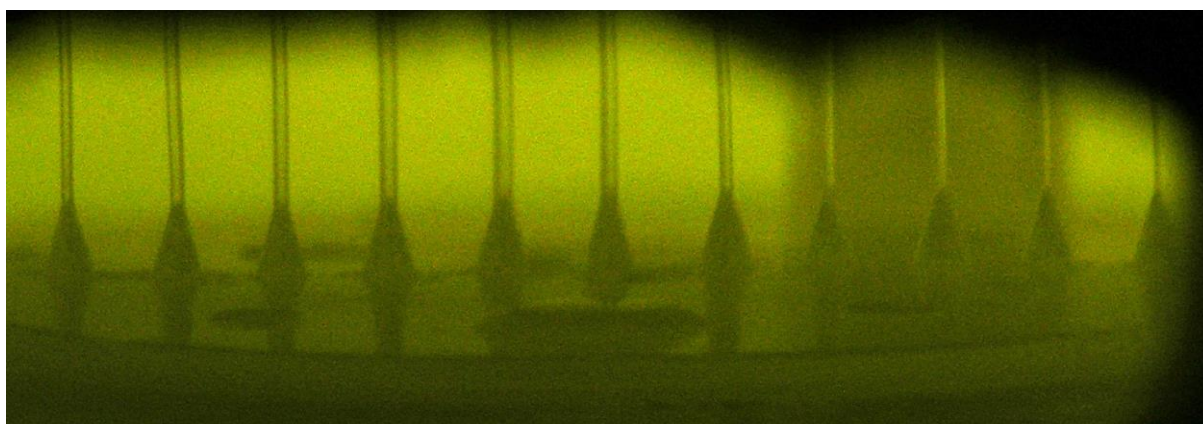


Рисунок 32 — Групповой процесс выращивания сапфировых волокон диаметром 180-250 мкм. Вариант линейного расположения формообразующих устройств.

Также для выращивания волокон в групповом режиме использовался вариант кругового расположения формообразователей. Для получения сапфировых волокон необходимой ориентации (вдоль оси c $\{0001\}$) использовались специальные ориентированные затравочные кристаллы, которые фиксировались на верхнем штоке ростовой установки с помощью затравкодержателя.

На рисунке 33 показан процесс одновременного выращивания 11-ти волокон для случая кругового расположения формообразователей.

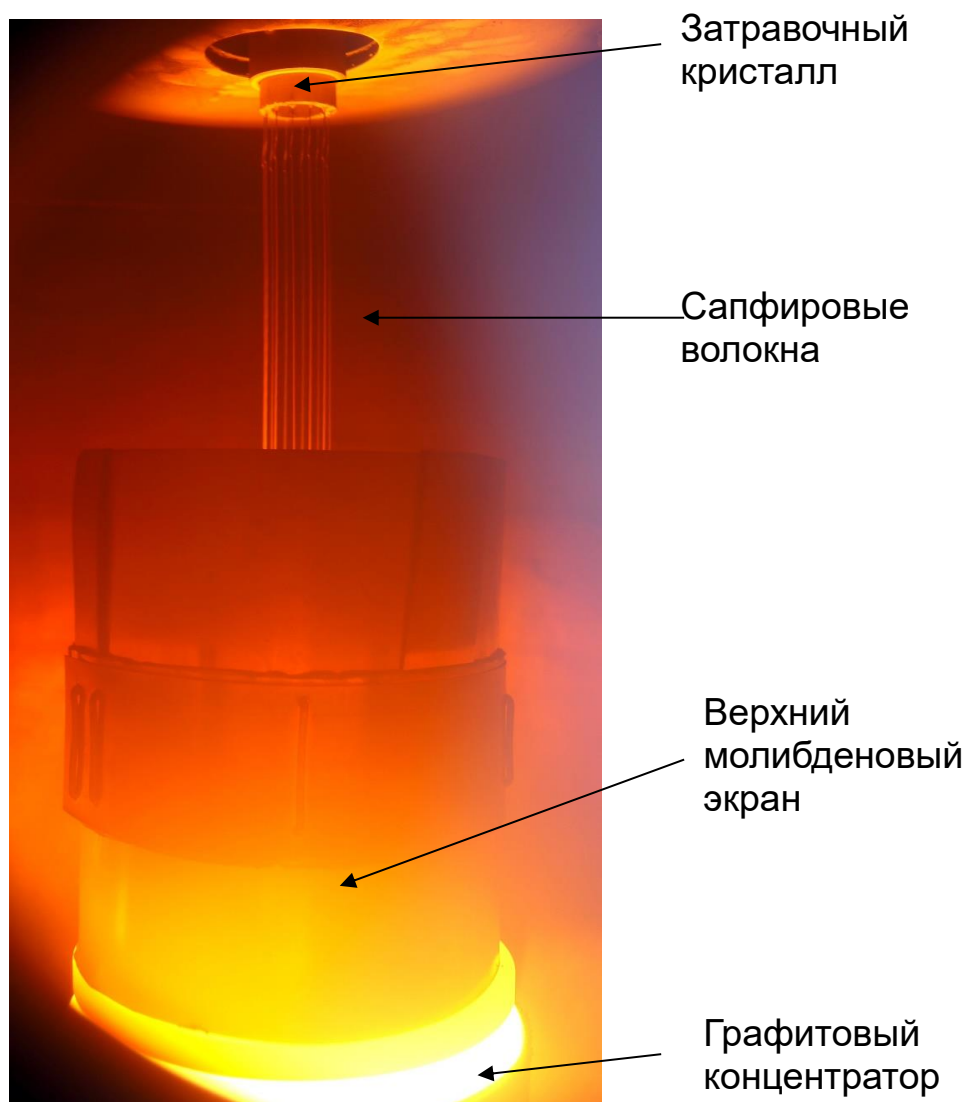


Рисунок 33 – Выращивание сапфировых волокон диаметром до 180 мкм в групповом режиме при круговом расположении формообразующих устройств.

Одной из специфик выращивания кристаллических волокон в групповом режиме является возможность отрыва одного или нескольких волокон от формообразователя в процессе роста. Это требует коррекции программной скорости нарастания массы, измеряемой датчиком веса, которая используется в программе АСУ. Для этого в управляющей программе был разработан анализ поведения весового сигнала при отрыве одного или нескольких волокон по типовому скачку изменения реальной скорости

нарастания массы. При обнаружении программой такого скачка автоматически пересчитывается программный радиус эквивалентного цилиндрического кристалла в сторону его уменьшения. Затем управляющая программа продолжает свое функционирование в обычном режиме. При последующих отрывах волокон от формообразователя данная процедура повторяется.

При отрыве одного волокна диаметром менее 180 мкм изменение скорости нарастания реального веса может быть очень маленьким. Поэтому помимо быстрой реакции на отрыв нескольких волокон, управляющая программа осуществляет «медленную» реакцию на отрыв одного волокна. Это осуществляется на основе накопления показаний датчика веса в течение нескольких минут, их фильтрации и уже затем их сравнения с исходной скоростью нарастания веса с последующим изменением программного радиуса эквивалентного цилиндрического кристалла.

Параллельно с анализом весового сигнала проводилась визуализация процесса выращивания с помощью цифровой камеры. На рисунке 34 показан процесс выращивания сапфирового волокна диаметром 250 мкм. Видеосигнал позволяет получать дополнительную информацию о состоянии условий в зоне выращивания.

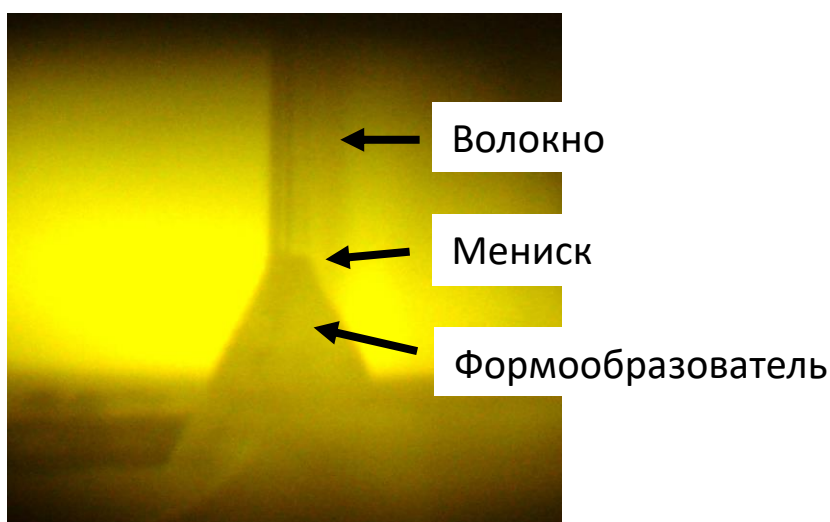


Рисунок 34 — Выращивание одиночного сапфирового волокна диаметром 250 мкм.

Существенным фактором, влияющим на процесс выращивания нескольких волокон одновременно, является однородность теплового поля в зоне кристаллизации. Равномерный осесимметричный температурный градиент достигается за счет системы молибденовых экранов в тепловой зоне.

Дефекты волокон, выращенных методом Степанова/ЕFG, аналогичны дефектам объемных и профилированных кристаллов большого поперечного сечения, выращиваемых тигельными методами: микровключения молибдена, блоки, полосчатость, полосы скольжения, газовые включения. К специфическим дефектам можно отнести колебания диаметра, вызванные вибрациями (эффект увеличивается при увеличении длины волокна).

При выращивании сапфировых волокон методом Степанова/ЕFG, одним из главных факторов, влияющих на поверхностные качества волокна, является стабильность мениска расплава. Малый диаметр и объем мениска расплава под фронтом кристаллизации приводит к колебаниям сапфирового волокна в процессе его выращивания в восходящем газовом потоке тепловой зоны. Колебание волокна, находящегося в зацеплении с мениском расплава, возникает на длине 200-300 мм (чем меньше диаметр волокна, тем раньше возникает колебание) и при дальнейшем выращивании амплитуда колебания увеличивается, что приводит к изменению поперечного сечения и шероховатости внешней поверхности волокна, рисунок 35, и, как следствие, существенному снижению его механических характеристик. Дальнейшее увеличение амплитуды приводит к отрыву волокна от формообразователя и прекращению процесса выращивания.

Первоначальный контроль качества поверхности осуществлялся с помощью оптического и электронного микроскопа, путем визуального осмотра, а параметры шероховатости поверхности определялись на стилусном профилометре Taylor Hobson Talystep.

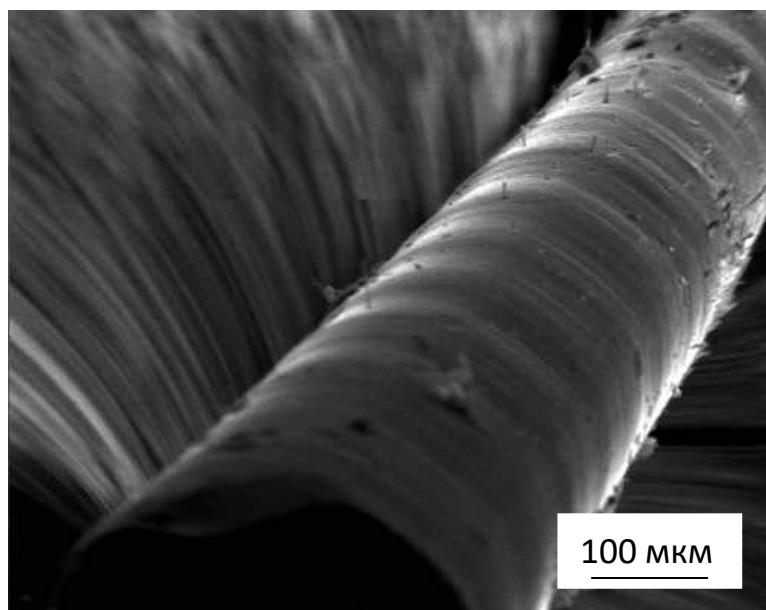


Рисунок 35 — Фото (СЭМ) поверхности сапфирового волокна, выращенного без использования системы стабилизации диаметра.

В связи со сложностью формы были подобраны режимы скорости, длины пути, а также методы анализа данных. На рисунке 36 показан двумерный профиль выращиваемых волокон. При построении профиля учитывалась цилиндрическая поверхность измеряемого образца и все значения указаны к эквивалентной плоской поверхности. Сумма высоты наибольшего выступа и глубины наибольшей впадины P_t такого волокна составило 7,15 мкм.

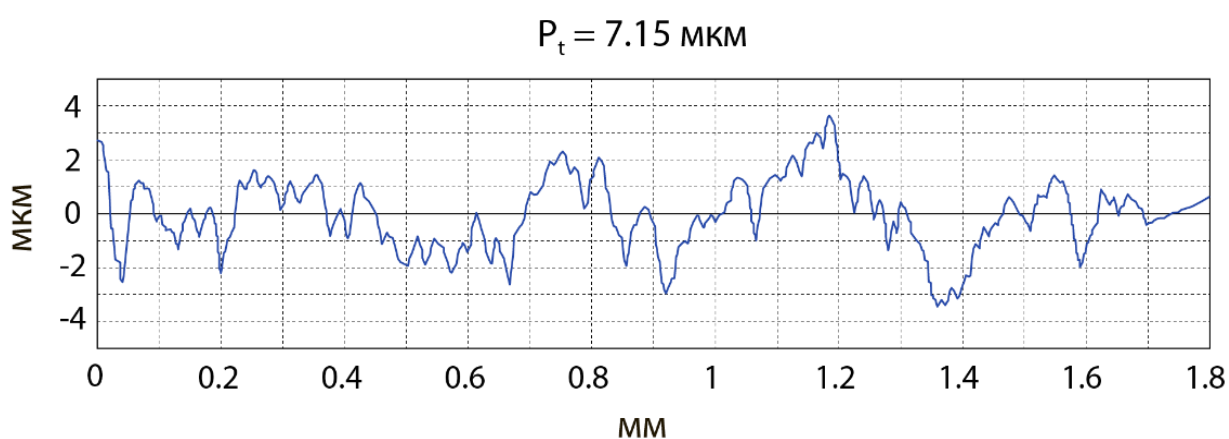


Рисунок 36 — Шероховатость поверхности сапфирового волокна, выращенного без использования системы стабилизации диаметра.

Для предотвращения колебания волокон и снижения их шероховатости была разработана система стабилизации их диаметра, рисунок 37 [143]. Принцип работы системы стабилизации волокна состоит в принудительном контакте выращиваемого волокна (или волокон в случае группового выращивания) с двумя сапфировыми валками, расположенными на высоте 20-50 мм от рабочего торца формообразователя. Минимальное расстояние расположения валков от формообразователя обусловлено вероятностью их подплавления в процессе нагрева или затравливания.

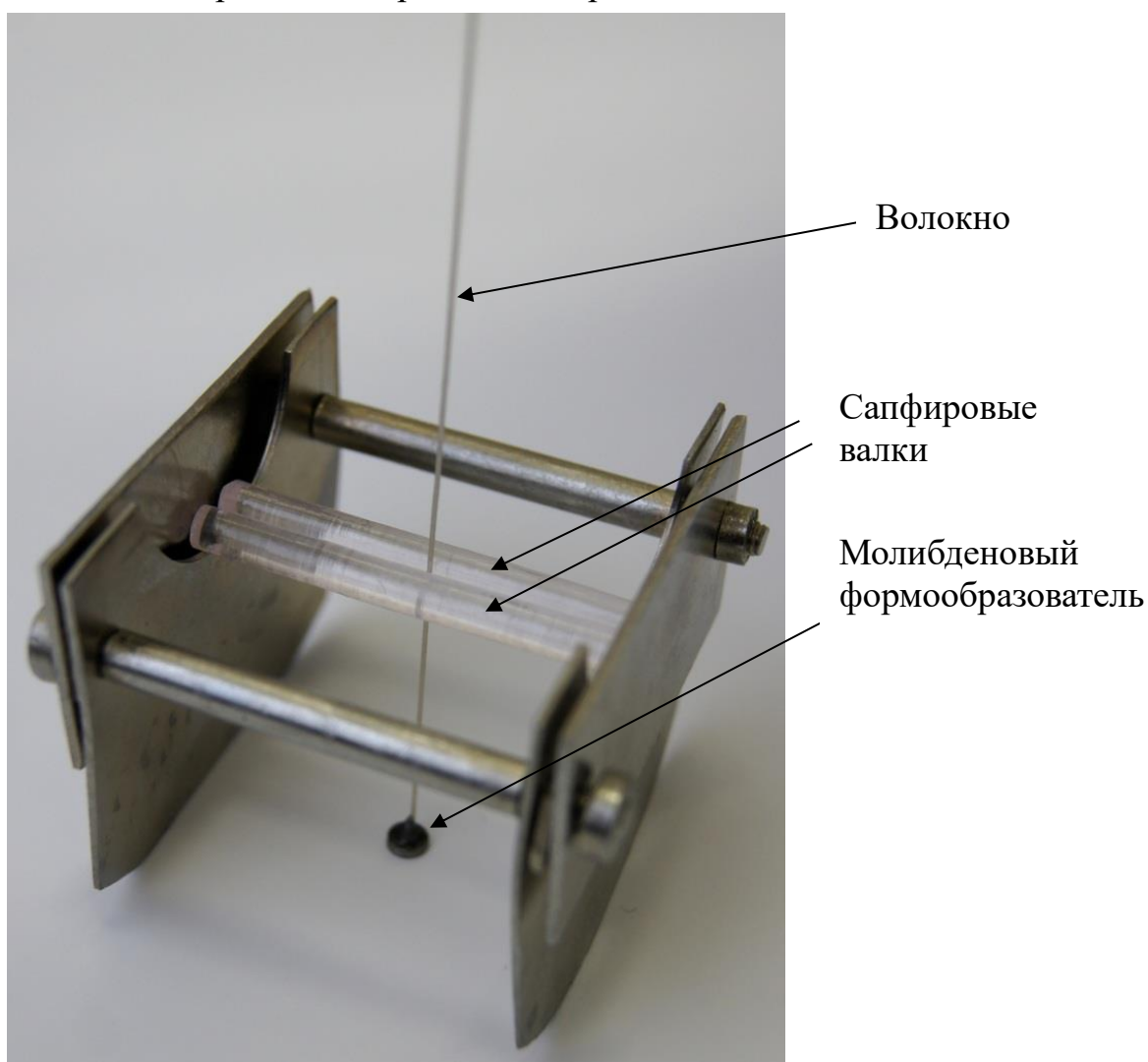


Рисунок 37 — Система стабилизации диаметра сапфирового волокна.

Волокно пропускается между сапфировыми валками диаметром 4-7 мм, которые могут свободно перемещаться в желобе молибденовой подставки и за счет своего веса немного зажимают волокно между собой, что обеспечивает

возможность беспрепятственного прохождения волокна между валками и предотвращение его колебания (и, как следствие, изменение поперечного сечения и шероховатости) в зоне контакта с мениском расплава на рабочем конце формообразователя. Сапфировые валики выступают здесь в качестве демпфера точки фиксации волокна, что существенно снижает амплитуду колебаний волокна.

На рисунке 38 показан двумерный профиль выращиваемых волокон с использованием системы стабилизации волокна. При построении профиля также учитывалась цилиндрическая поверхность измеряемого образца и все значения указаны к эквивалентной плоской поверхности. Сумма высоты наибольшего выступа и глубины наибольшей впадины P_t такого волокна составило 29,6 нм. Параметры шероховатости волокна, выращенного с использованием системы стабилизации волокна уменьшились почти на 3 порядка.

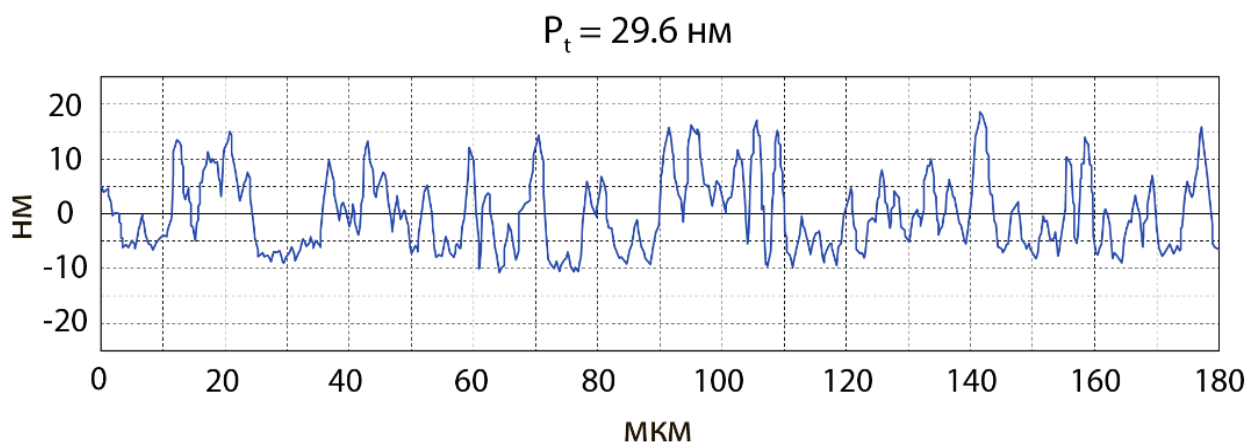


Рисунок 38 — Шероховатость поверхности волокна, выращенного с использованием системы стабилизации диаметра.

Система стабилизации позволяет выращивать высококачественные сапфировые монокристаллические волокна постоянного сечения, имеющие гладкую ростовую поверхность, рисунок 39.

Разработанная конструкция системы стабилизации может быть использована как для выращивания одиночных сапфировых волокон, так и в режиме группового выращивания.

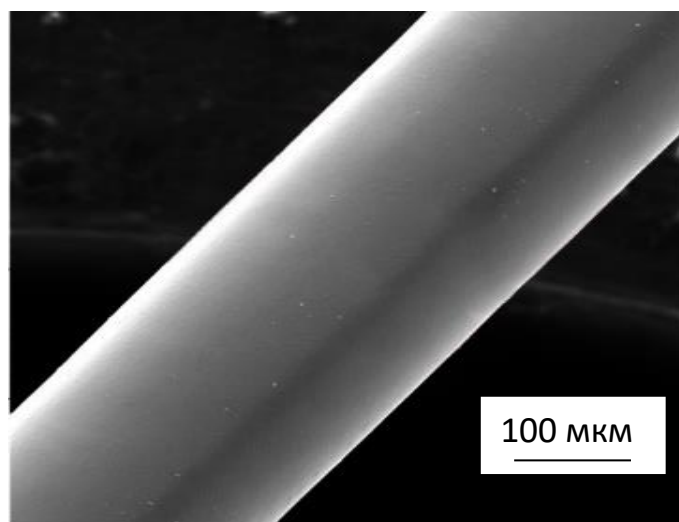


Рисунок 39 – Фото (СЭМ) поверхности сапфирового волокна, выращенного с использованием системы стабилизации диаметра.

В автоматизированном режиме получены сапфировые волокна диаметром от 150 до 500 мкм (рисунок 40), длина волокон составляла до 1300 мм (максимальная длина ограничивалась возможностями вытягивающего механизма ростовой установки) [144].

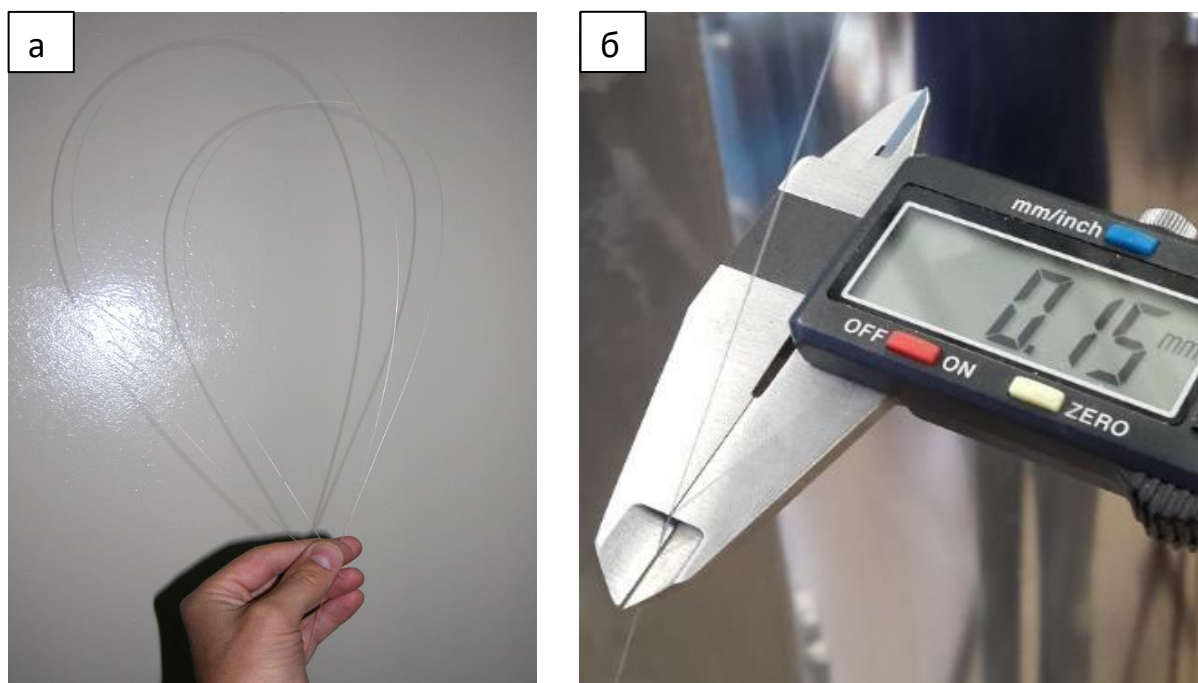


Рисунок 40 – Сапфировые волокна диаметром 300 мкм(а) и 150 мкм(б).

Выращивание сапфировых волокон проводилось при относительно больших скоростях вытягивания, вплоть до 500 мм/час. В качестве шихты

использовался бой кристаллов, выращенных методом Вернейля. Выращивание волокон осуществлялось в кристаллографическом направлении [0001]. Для удаления загрязнений на поверхности и снижения остаточных напряжений, возникших в процессе выращивания, волокна отжигались в отжиговой установке УПО в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) при температуре 1850°C в течение 2 часов.

Рентгеноструктурные методы анализа и наблюдения волокна в поляризованном свете показывают, что выращенные со скоростями до 500 мм/час волокна монокристалличны, причем ориентация, задаваемая затравочным кристаллом, сохраняется на всей длине выращиваемого волокна, рисунок 41. Термические напряжения в сапфировых волокнах в поляризованном свете не проявлялись.

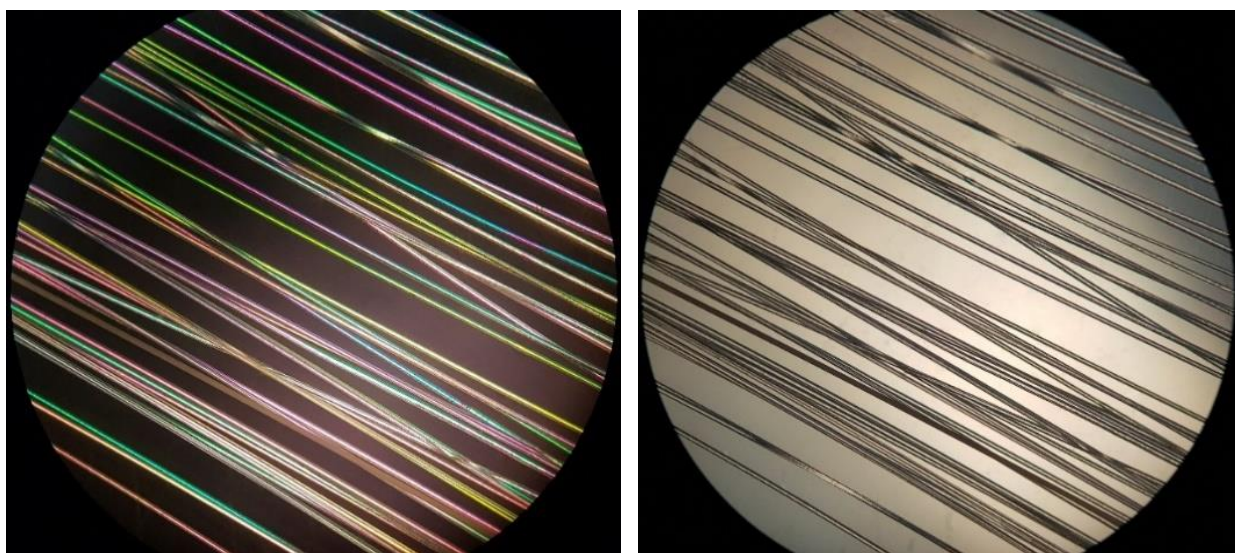


Рисунок 41 — Фото сапфировых волокон диаметром 200 мкм в поляризованном свете.

Также проводилось выращивание волокон с использованием затравочных кристаллов другой ориентации. В частности, были выращены волокна в направлениях $[10\bar{1}1]$ и $[11\bar{2}0]$. У волокон, ориентированных в указанных направлениях, на боковой поверхности волокна проявляется дополнительная огранка, снижающая механические характеристики сапфировых волокон. Особенно сильно ограничение выражено при

выращивании в направлении $[11\bar{2}0]$, когда на боковой поверхности волокна проявляются две базисных плоскости $\{0001\}$.

Высота мениска (положение фронта кристаллизации) определяется температурным полем в мениске, расчет которого довольно затруднителен из-за сложного характера теплопереноса в мениске и теплообмена волокна с окружающей средой. С увеличением скорости вытягивания уменьшается интервал регулируемых значений температуры формообразователя, что усложняет регулирование и повышает требования к точности стабилизации температуры, которая во многом определяет амплитуду колебания диаметра волокна.

Верхняя граница скоростей вытягивания волокон также ограничена образованием газовых микровключений размером 1-5 мкм, которые образуются в результате захвата кристаллом выделяющихся из расплава растворенных газов, рисунок 42 (а). Увеличение скорости вытягивания, сопровождающееся увеличением высоты столба расплава, ведет к снижению температурного градиента в расплаве и увеличению переохлаждения в объеме мениска расплава. Переохлаждение (в первую очередь концентрационное), возникающее при высоких скоростях выращивания ведет к морфологической неустойчивости положения фронта кристаллизации и массовому захвату газовых включения, снижающих прочность волокон.

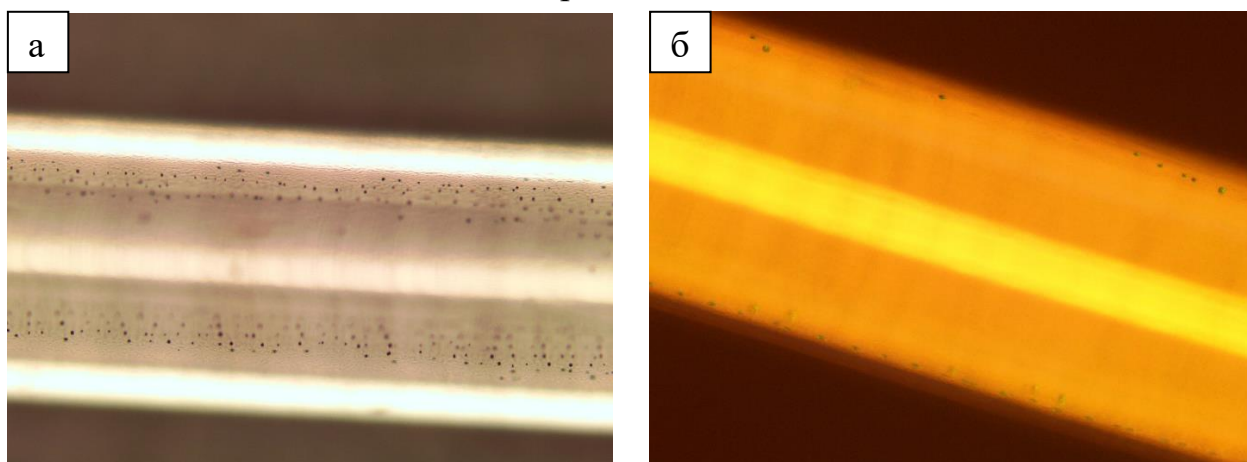


Рисунок 42 — Сапфировые волокна, выращенные со скоростью вытягивания: а) 300 мм/ч, б) 125 мм/ч.

Учитывая все сложности, связанные с малой устойчивостью фронта кристаллизации и возможностью отрыва волокна от формообразователя, а также образованием характерных дефектов в объеме волокна, нами был выбран оптимальный интервал скоростей вытягивания 100-150 мм/час, рисунок 42 (б).

Также по описанной методике были получены волокна иттрий-алюминиевого граната (YAG), рисунок 43. Скорость выращивания составляла 120 мм/ч.

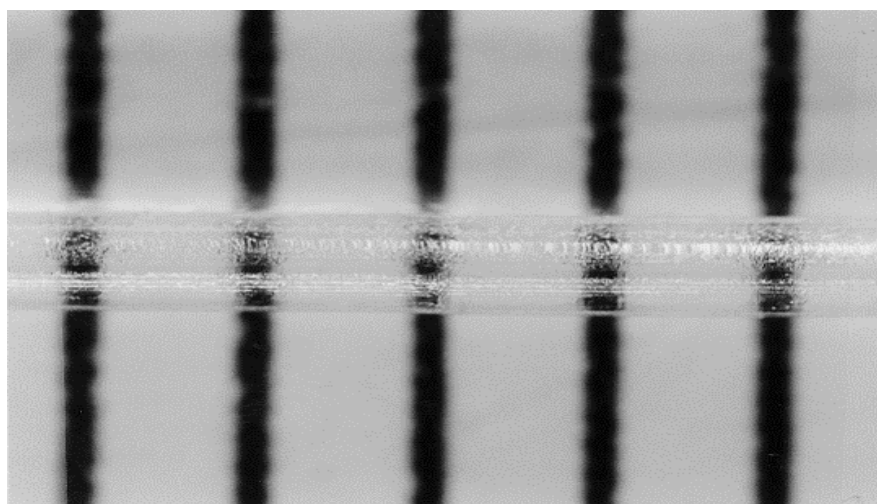


Рисунок 43 — Монокристаллическое волокно YAG диаметром 210 мкм.

Получение фазовчистых монокристаллических волокон состава $Y_3Al_5O_{12}$ является сложной задачей. Одной из принципиальных особенностей процесса при выращивании YAG является контроль за температурой расплава, так как даже невысокий перегрев приводит к его “расслоению”, происходит формирование фаз перовскита YAP ($YAlO_3$) и, как следствие, за счет снижения концентрации иттрия в расплаве, возникает фаза эвтектической композиции $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$ [145].

3.4 Измерение прочности сапфировых волокон

В данном разделе описаны экспериментальные результаты испытаний прочности волокон при изгибе и растяжении.

3.4.1. Прочность при изгибе

Оценка прочности сапфировых волокон при изгибе проводилась по методике, описанной в работе [146]. Волокна испытывались при комнатной температуре. Результатами измерений являются зависимости деформации волокон при разрушении от их длины. Деформационная характеристика материала волокон практически линейна (см. рисунок 50), поэтому величина их прочности может быть определена умножением величины деформации при разрушении на модуль Юнга.

Суть методики оценки прочности волокон состоит в том, что волокна помещаются между подложками из металлической фольги и наматываются на серию жестких цилиндров, рисунок 44 (а), последовательно от максимального до минимального диаметра, рисунок 44 (в). В процессе намотки на цилиндры различного диаметра происходит фрагментация волокон, рисунок 44 (г). Для каждого диаметра цилиндра определяется число фрагментов и среднее расстояние между обрывами. Кроме того, рассчитывается максимальная деформация, возникающая в волокне:

$$\varepsilon = d/2R, \quad (19)$$

где d - диаметр поперечного сечения волокна, R – радиус цилиндра.

В результате получаем зависимость предельной (максимальной) деформации разрушения в волокне от его длины, как показано на рисунке 45 [147, 148]. Умножая ε на величину модуля Юнга E материала волокна, получаем значения прочности волокна σ при изгибе:

$$\sigma = E\varepsilon. \quad (20)$$

Принимая значение модуля Юнга для сапфировых волокон 400 ГПа получаем зависимость деформации разрушения и прочности сапфировых волокон от длины для волокон различных диаметров, рисунке 45.

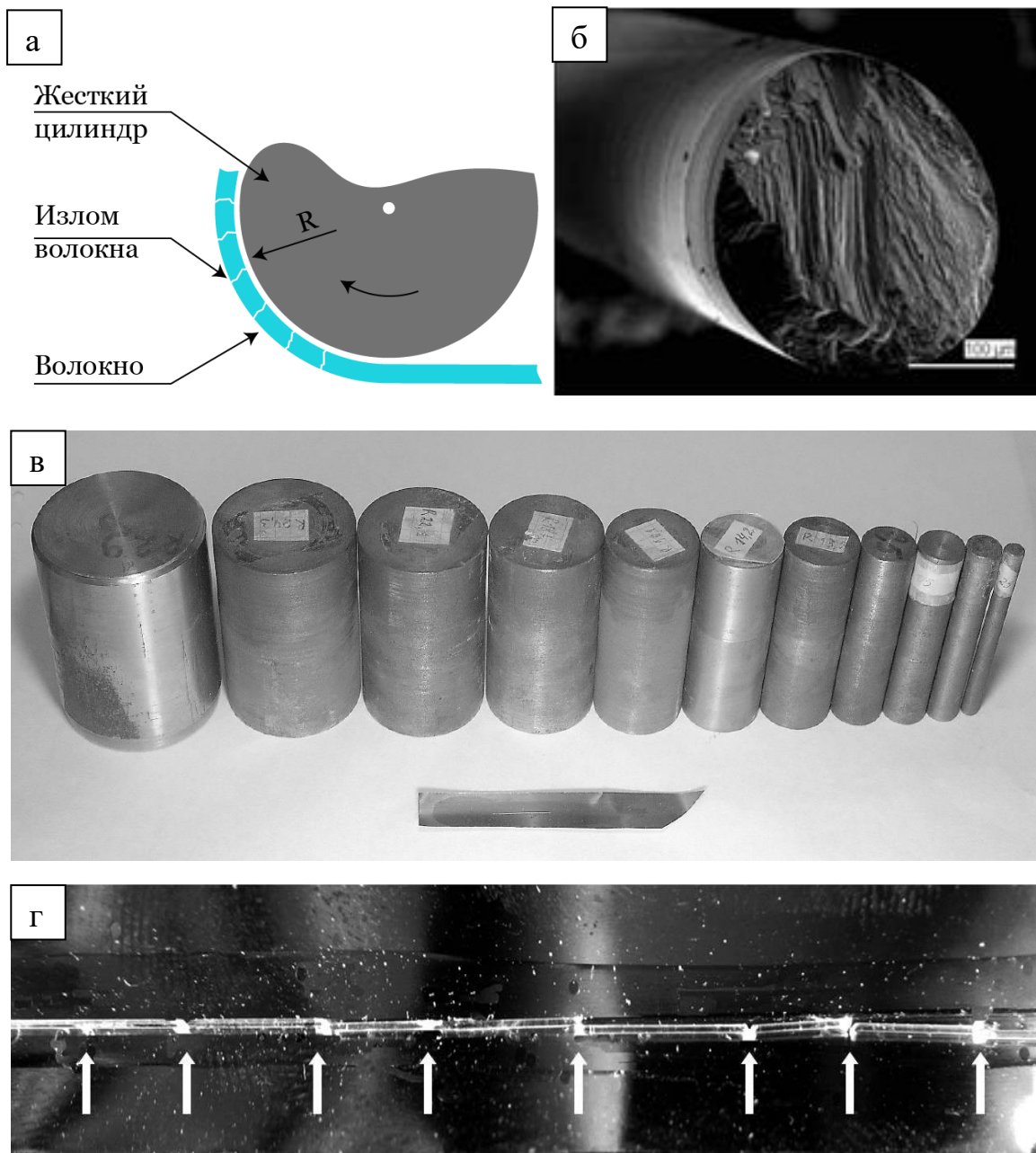


Рисунок 44 — а - Схема измерения прочности монокристаллических волокон, б - фото (СЭМ) поверхности разрушения сапфирового волокна, в — набор жестких цилиндров разного диаметра (от 2 до 200 мм), г — металлическая фольга с волокном после испытаний (стрелками указаны места обрывов волокна).

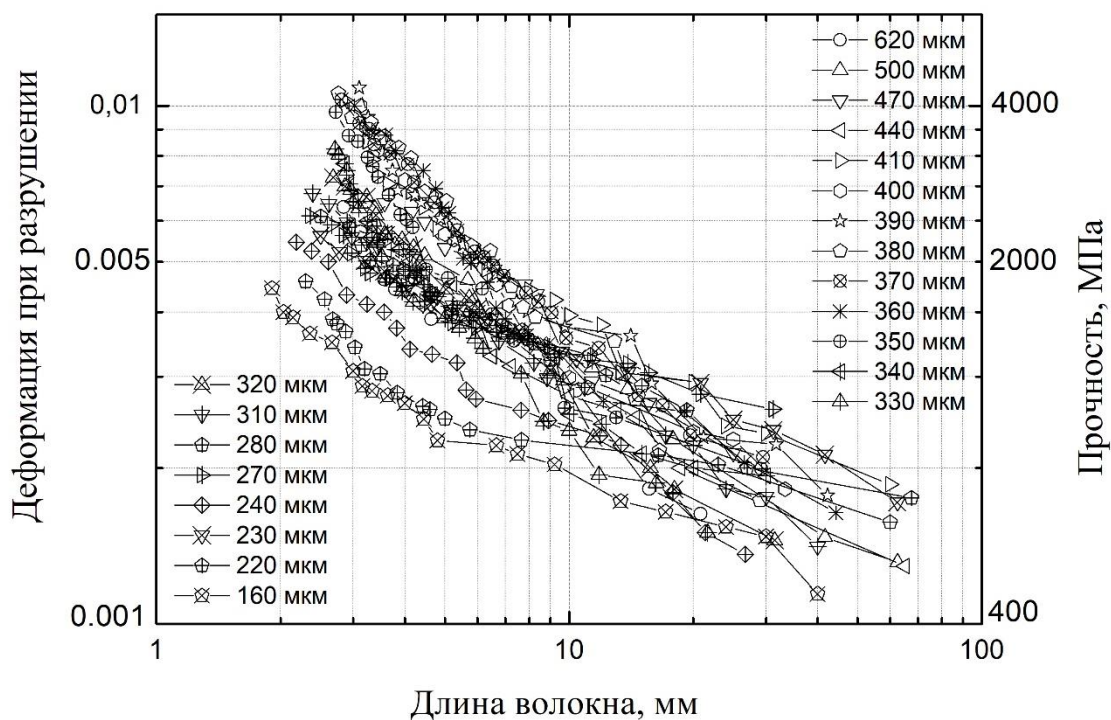


Рисунок 45 — Зависимость деформации разрушения и прочности сапфировых волокон от длины для волокон различных диаметров (отмечены различными значками); модуль упругости - 400 ГПа.

Модуль Юнга для волокон YAG принимался равным - 300 ГПа, зависимость деформации разрушения и прочности представлена на рисунке 46.

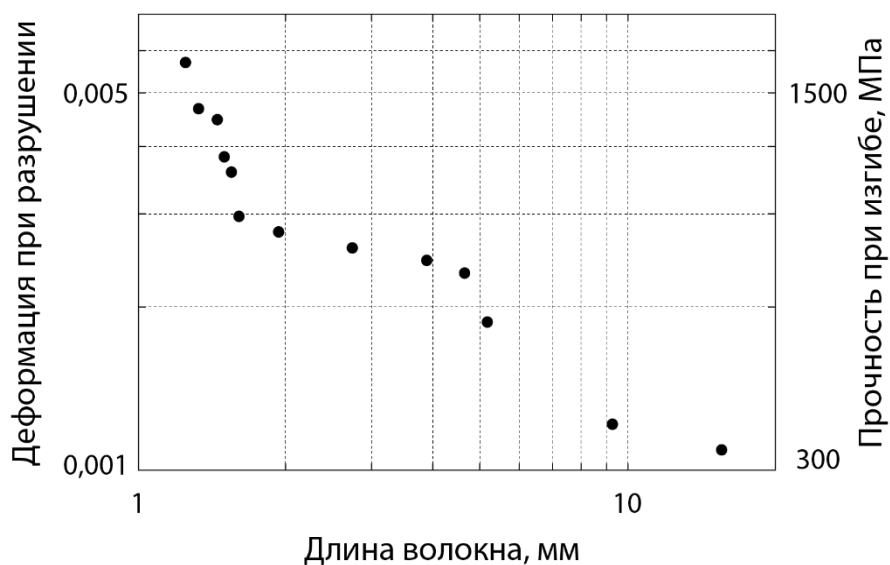


Рисунок 46 — Зависимость деформации разрушения и прочности волокна YAG диаметром 210 мкм от длины; модуль упругости - 400 ГПа.

3.4.2. Прочность при растяжении

Испытания сапфировых волокон при растяжении проводились на базе ВИАМ.

Исследования предела прочности сапфировых волокон при растяжении при комнатной температуре проводились в ФГУП «ВИАМ» на установке Instron 5965 (база испытаний составляла 25 мм). На торцы подготовленных образцов с помощью газовой горелки наплавлялись стеклянные шарики, рисунок 47. Затем, образцы вклеивались в бумажные рамки при помощи эпоксидного клея. Данные испытаний, при которых разрушение происходило в местах крепления, считались нерелевантными. Скорость перемещения траверсы составляла 2 мм/мин.



Рисунок 47 — Наплавление стеклянного шарика на сапфировое волокно.

Зависимость прочности монокристаллических волокон от диаметра при комнатной температуре представлена на рисунке 48 [149]. Видно, что при увеличении диаметра испытываемого волокна снижается его прочность.

Максимальное значение предела прочности при растяжении на волокне диаметром 180 мкм составило ~ 3250 МПа, что сопоставимо с прочностью волокон, выращиваемых компанией Photran, LLC (2.1 – 3.4 ГПа) [117].

Также проведены эксперименты по определению предела прочности сапфировых волокон при растяжении на установке Instron 1195 (ФГУП «ВИАМ») при температуре при 1400 °С. Длина горячей зоны испытательной машины составляла 150 мм, минимальное расстояние между захватами 180

мм. Испытания проводились на воздухе, скорость перемещения траверсы, как и в случае испытаний при комнатной температуре, составляла 2 мм/мин.

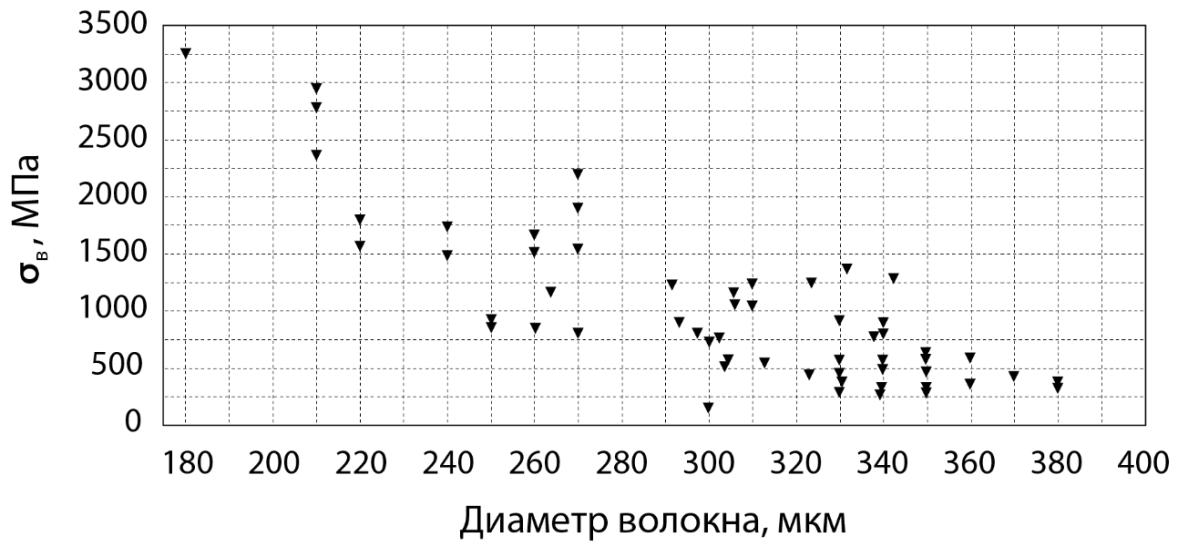


Рисунок 48 — Зависимость предела прочности при растяжении от диаметра сапфировых волокон при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Зависимость прочности монокристаллических волокон от диаметра при температуре $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ представлена на рисунке 49.

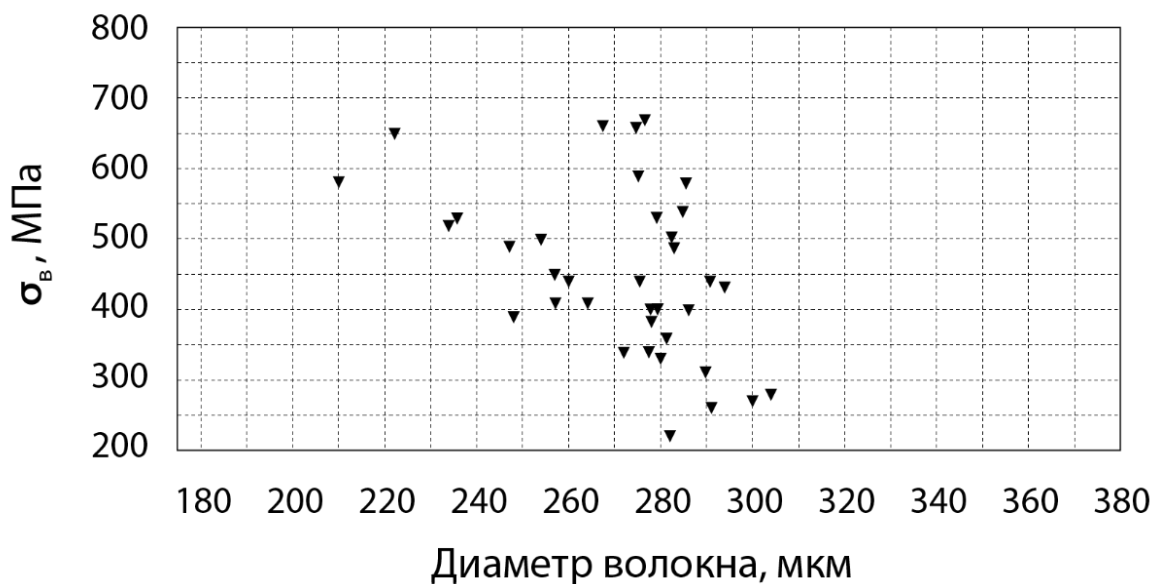


Рисунок 49 — Зависимость предела прочности при растяжении от диаметра сапфировых волокон при $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рисунке 50 представлены типичные диаграммы «нагрузка-удлинение», полученные при испытаниях на прочность монокристаллических сапфировых волокон. Видно, что разрушение волокон происходит в зоне упругости, что подтверждает возможность использования описанной выше методики для измерения прочности при изгибе.

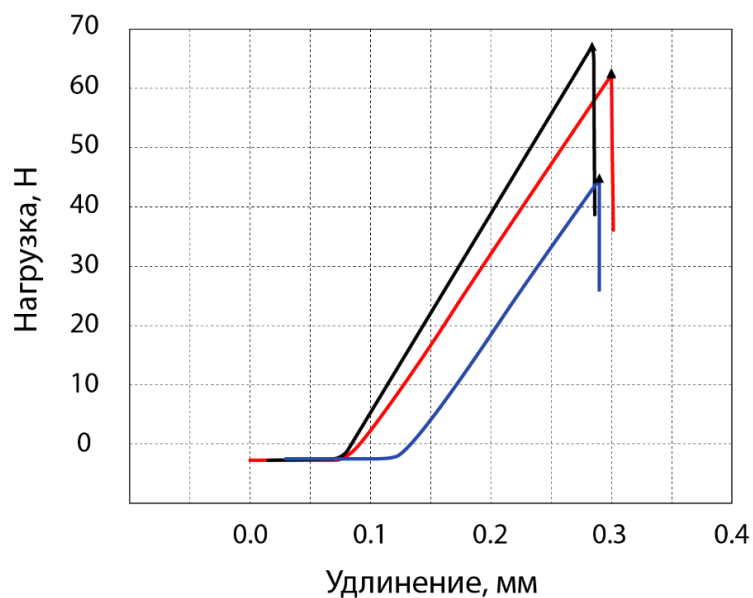


Рисунок 50 — Диаграмма "нагрузка-удлинение" для сапфировых волокон диаметром 300 мкм.

3.5 Устройство ввода излучения в сапфировое волокно

В данном разделе описаны экспериментальные результаты формирования сферических линзовых окончаний на торцах получаемых волокон непосредственно в процессе выращивания.

Сапфировые световоды (окно прозрачности от 150 нм до 5 мкм) являются альтернативой громоздким зеркальным шарнирным рукавам, используемым в области длин волн ИК-излучения, где кварц неэффективен или непрозрачен. Сапфир - один из немногих материалов, пригодных для изготовления световодов, работающих на длине волны 2.94 мкм ErYAG лазера для доставки излучения к инструменту хирурга или дантиста. Сапфир биологически инертен и может быть стерилизован любым способом. Также, благодаря своей высокой радиационной стойкости, может быть использован, как элемент сцинтилляционного детектора радиоактивного излучения, для передачи световых сигналов от активных зон реакторов к фотоприемникам [150].

Сапфировые волокна могут иметь оптическую оболочку или использоваться без оболочки. У сапфирового волокна без оболочки числовая апертура NA больше единицы ($NA \sim (n_{\text{серд}}^2 - n_{\text{об}}^2)^{1/2}$, где $n_{\text{серд}}$ и $n_{\text{об}}$ - коэффициенты преломления сердцевины и оболочки, коэффициент преломления сапфира 1,76). Это значит, что обнаженное сапфировое волокно должно захватывать и передавать все лучи, попадающие на торец волокна. На практике из-за рассеяния на объемных приповерхностных дефектах и рассеяния на поверхности волокна, в нем распространяются преимущественно приосевые пучки и говорят об «эффективной» числовой апертуре $NA_{\text{эфф}}$. $NA_{\text{эфф}}$ определяется как синус угла ввода, при котором эффективность спадает до 50% по сравнению с эффективностью при нормальном падении (0 град.). Для волокна 300 мкм при передаче излучения от ErYAG лазера числовая апертура определена на уровне 0,35 (двойной угол около 40 град.) [106].

Важной задачей при создании световода из монокристаллического волокна является формирование высококачественных торцов, которые вместе с системой фокусировки должны обеспечивать эффективное введение излучения в волокно. Полировка торцов является технически сложной задачей. Полировка требует многостадийной обработки волокна, а также постоянной корректировки положения входа волокна для фокусировки вводимого излучения [151]. Чтобы ввести излучение лазерного диода или лазерный пучок в оптическое волокно требуется фокусирующая система, которая также может компенсировать ошибки взаимного расположения источника излучения и входного торца волокна. В случае сапфировых волокон выбор должен быть сделан в пользу системы с минимальным числом актов преломления и отражения при передаче излучения в волокно для снижения световых потерь.

Нами предложено оригинальное решение по формированию торцов, имеющих форму сферических поверхностей непосредственно в процессе выращивания волокон — линзовые окончания [152].

Температура рабочей кромки формообразователя немного выше температуры расплава, заполняющего питающий капиллярный канал. Это приводит к тому, что фронт кристаллизации выгибается в сторону рабочей кромки формообразователя, рисунок 51 (а). Таким образом, при резком отрыве волокна на торцевой поверхности формируется линзовые окончания, рисунок 51 (б).

С помощью данного способа возможно непосредственно в процессе роста кристалла изготавливать предлагаемое устройство без дополнительной механической обработки. При этом потери излучения, передаваемого устройством, являются минимальными, так как все сапфировые поверхности являются ростовыми, атомно-гладкими в микромасштабе.

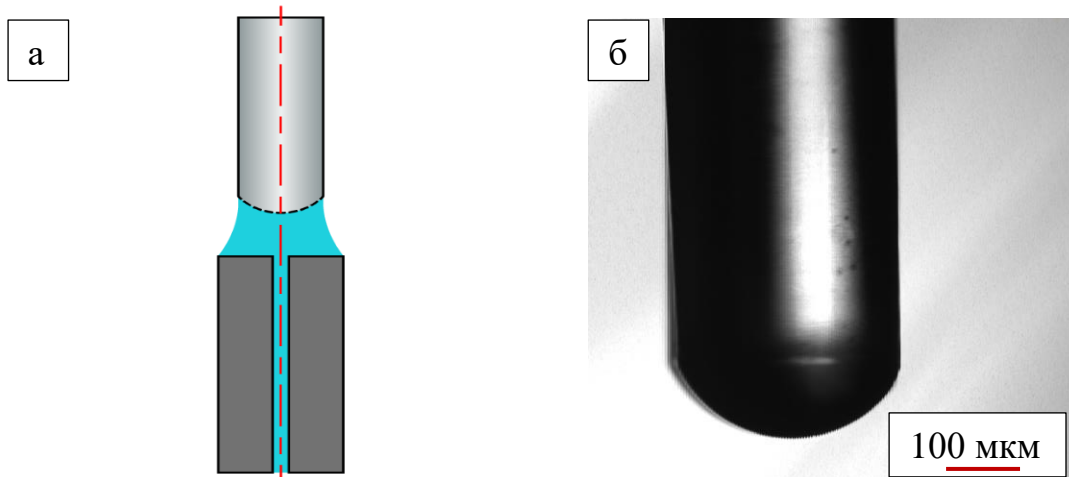


Рисунок 51 — Фронт кристаллизации с прогибом в сторону рабочей кромки формообразователя (а). Микролинза на сапфировом волокне диаметром 300 мкм полученная в процессе выращивания (б).

Линзовое окончание хорошо подходит для эффективной передачи в волокно пучков, близких к коллимированным (параллельным, нерасходящимся), а также для ввода в волокно излучения от источника с расходимостью в пределах 40 градусов, расположенного на некотором небольшом расстоянии от вершины сферы (например, лазерного диода).

При использовании источника лазерного излучения, лазерный пучок падает на переднюю полусферу сапфировой линзы. Излучение, пройдя через нее, фокусируется у оси в форме перетяжки из-за сильной сферической аберрации линзы (более сильное преломление для крайних лучей по сравнению с приосевыми). Наибольшая плотность энергии в теоретическом фокусе линзы достигается на расстоянии примерно 1,14 радиуса сферы, т.е. лежит в объеме волокна.

Имитационное моделирование (Монте-Карло) проводилось путем построения двумерных изображений в виде совокупности траекторий модельных фотонов, рисунок 52.

Линзовые элементы, монолитные с волокном, сокращают энергетические потери за счет отсутствия границ раздела материалов с разными показателями преломления, а также сохраняют диапазон пропускания облучателя.

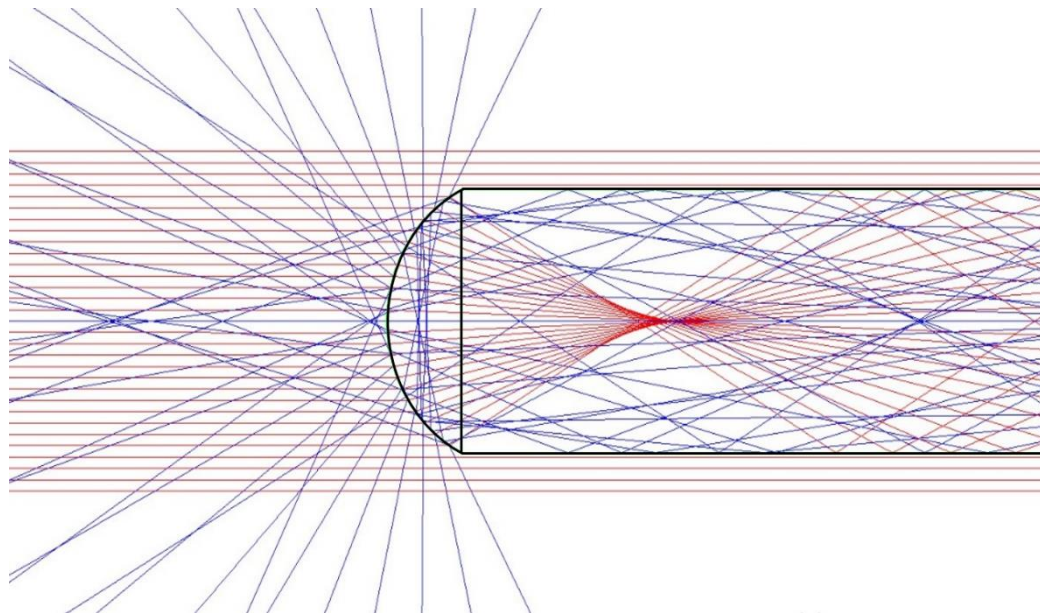


Рисунок 52 — Моделирование распространения коллимированного пучка излучения в сапфировом волокне с линзовым окончанием.

3.6 Выводы к главе 3

Разработана лабораторная технология выращивания сапфировых волокон по методу Степанова/EFG, включая создание тепловой зоны, разработку технологической оснастки для установок с индукционным нагревом. Разработана автоматизированная система управления процессом выращивания кристаллических волокон. Проведена оптимизация параметров выращивания волокна.

Методом Степанова/EFG выращены сапфировые волокна диаметром поперечного сечения 150-400 мкм.

Разработана групповая методика выращивания волокон, позволяющая получать до 20 волокон за один рабочий процесс.

Измерена шероховатость поверхности получаемых волокон. Разработана система механической стабилизации диаметра монокристаллических и эвтектических волокон, позволяющая существенно снизить шероховатость их поверхности.

Проведены механические испытания сапфировых волокон при температурах 20 °С и 1400 °С. Показано, что полученные волокна по своим механическим характеристикам не уступают волокнам, выращенным методом EFG компанией Photran (США).

Разработана система ввода излучения в сапфировое волокно через микролинзу в форме полусферы, получаемой непосредственно в процессе выращивания волокна.

Глава 4. Выращивание и исследование оксидных эвтектических волокон

В данной главе описаны особенности выращивания оксидных эвтектических волокон по сравнению с монокристаллическими. Получены эвтектические волокна $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - GdAlO_3$. Изучена микроструктура, показано, что изменение характерного размера микроструктуры от скорости выращивания соответствует теории Ханта-Джексона [153]. Описаны условия формирования rod-like структуры для волокон $Al_2O_3 - GdAlO_3$. Проведены механические испытания прочности при изгибе при комнатной температуре и прочности при растяжении волокон при температуре 1400 °C [154].

Как говорилось выше в обзоре литературы, помимо монокристаллических волокон, в качестве наполнителя волокнистых композитов, могут использоваться оксидные эвтектические волокна на основе оксида алюминия [155]. Исследователями всего мира ведутся разработки оксид-оксидных эвтектических материалов на основе оксида алюминия и оксидов редкоземельных металлов, получаемых методом направленной кристаллизации [42, 58, 156].

Эти материалы сохраняют высокую прочность вплоть до температур, близких к точке плавления, обладают хорошим сопротивлением высокотемпературной ползучести, стойкости к окислению, а также микроструктурной стабильностью [59]. Температуры плавления таких материалов зависят от состава и находятся в диапазоне от 1750 °C до 1850 °C. Таким материалам присуща уникальная, мелкодисперсная структура, характерный размер которой имеет порядок в несколько микрон.

В процессе направленной кристаллизации формируется композитная структура, в которой матрицей является монокристаллический оксид алюминия, а ориентированные пластинчатые или волокнистые кристаллы являются армирующей фазой. Такого рода материалы принято называть

“естественными” композитами, поскольку структура в них образуется естественным путем, в процессе кристаллизации, а не путем искусственного введения армирующих компонентов в матрицу.

Механические свойства оксидных эвтектик в значительной степени определяются структурой материала, которая, в свою очередь напрямую зависит от скорости кристаллизации [157].

Традиционно, при продолжительном высокотемпературном отжиге, из-за уменьшения площади границ раздела, полная поверхностная энергия системы снижается. Однако, для оксидных эвтектических материалов, благодаря преимущественным кристаллографическим соотношениям, между фазами возникают низкоэнергетические поверхности раздела. В следствие этого, система стремится стабилизировать поверхность раздела, тем самым уравнивая ее. Таким образом, система остается термодинамически устойчивой и мелкозернистой (содержит большую площадь границ раздела) одновременно.

Волокна на основе таких материалов обладают целым набором свойств, позволяющих им оставаться структурно стабильными при высоких температурах, сохранять свои высокие характеристики вплоть до температур, близких к температуре плавления. При этом, при малых скоростях нагружения и высоких температурах для таких материалов характерно нехрупкое разрушение за счет появления зоны пластичности [158].

Важным преимуществом применения метода Степанова/EFG при выращивании эвтектических волокон является широкий диапазон скоростей выращивания, что позволяет варьировать микроструктурой волокна посредством изменения скорости, как дискретно, так и непрерывно непосредственно в процессе выращивания. А возможность формообразования в совокупности с АСУ позволяют получать волокна, имеющие постоянное сечение и однородную микроструктуру.

4.1 Выращивание эвтектических волокон

Общие принципы выращивания оксидных эвтектических волокон во многом схожи с выращиванием монокристаллических волокон, описанными в предыдущих главах, но есть и существенные отличия.

Оксидные эвтектические волокна выращивались из расплава с использованием той же тепловой зоны и технологической оснастки, которые применялись для выращивания монокристаллических волокон (глава 3).

Условия кристаллизации при выращивании волокон эвтектических составов на основе оксида алюминия и оксидов редкоземельных материалов заметно отличаются от условий, присущих выращиванию волокон из сапфира.

Одним из принципиальных отличий при выращивании эвтектических волокон от сапфировых волокон является капиллярная постоянная, входящая в уравнение Лапласа, и влияющая на характеристики менисков. Также исключается влияние лучистого теплоотвода на тепловые условия в зоне кристаллизации.

4.1.1 Подготовка шихты

Подготовка исходного материала требует особой точности и аккуратности. Отклонение состава от эвтектической точки приводит к выращиванию волокон не эвтектического состава, а также к появлению объемных дефектов в получаемых волокнах.

В качестве исходного материала в данной работе использовались порошки высокой чистоты ($> 99.99\%$) следующих оксидов Al_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 . Чистота порошков косвенно проверялась путем проведения элементного анализа на электронном микроскопе. Фазовые диаграммы получаемых материалов представлены на рисунке 53 ($Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$ [159], $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ [160], $Al_2O_3 - GdAlO_3$ [161]).

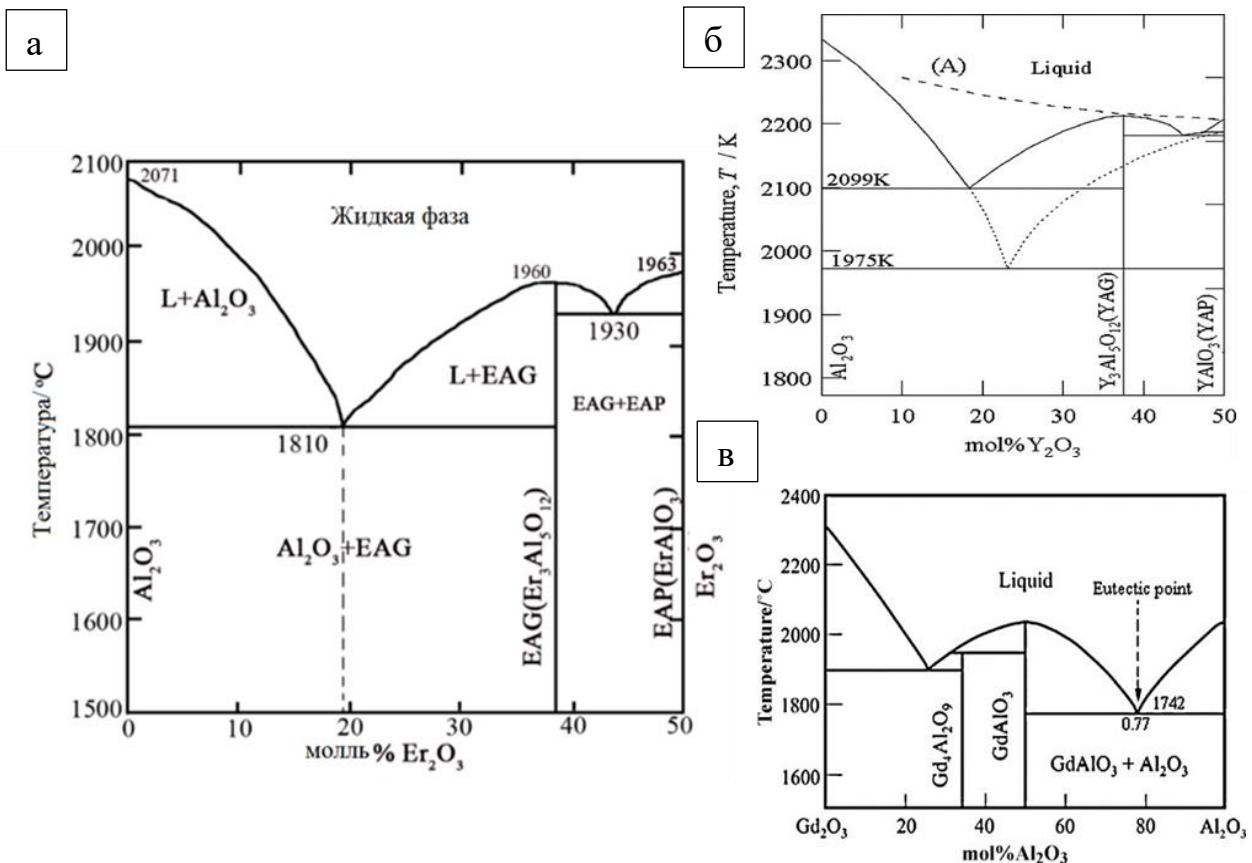


Рисунок 53 – Фазовые диаграммы двойных оксидных систем $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$ (а), $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ (б), $Al_2O_3 - GdAlO_3$ (в).

При подготовке шихты порошки предварительно отжигались в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 1,5 часов, смешивались в ступке в пропорциях эвтектической композиции, таблица 1 [162], и затем прессовались давлением ~1 МПа в цилиндры массой 12 г и 20 мм в диаметре.

Получаемый материал	Порошок	Чистота	Эвтектический состав X, (моль%)	Молярная масса M, г/моль	Эвтектический состав m, (грамм%)
Al_2O_3	Al_2O_3	4N	81,5	101,96	54
	$- Y_3Al_5O_{12}$	Y_2O_3	4N	18,5	225,80
Al_2O_3	Al_2O_3	4N	81	101,96	53,2
	$- Er_3Al_5O_{12}$	Er_2O_3	4N	19	382,52
Al_2O_3	Al_2O_3	4N	77	101,96	48,5
	$- GdAlO_3$	Gd_2O_3	4N	23	362,50

Таблица 1 – Исходные материалы и эвтектический состав.

Взвешивание исходных компонентов проводилось на электронных весах, точность которых составляет 0,005 г.

Весовое соотношение рассчитывалось по формуле:

$$m_i = \frac{X_i \cdot M_i}{\sum X_i \cdot M_i} \cdot 100\%. \quad (21)$$

Сформированные таблетки помещались в тигель. При разогреве установки крайне важно не перегреть расплав. Перегрев расплава приводит к расслоению компонентов расплава, что делает дальнейшее выращивание невозможным.

4.1.2 Затравливание

Процесс затравливания при выращивании эвтектических волокон немного отличается от описанного в главе 3. Здесь также используется специальным образом ориентированный вдоль оси *c* сапфировый затравочный кристалл. Однако, в связи с тем, что температуры плавления шихты и выращивания существенно ниже, подплавления затравки не происходит. Подводить затравку к формообразователю необходимо с осторожностью, т.к. при таких температурах легко повредить окончания формообразователей, определяющих качество и форму будущих волокон.

Касание затравки фиксируется в первую очередь по датчику веса и подтверждается визуально. Зацепление расплава происходит с плоской поверхностью затравки. Затравливание в режиме переохлаждения приводит к появлению объемных дефектов. На рисунке 54 представлено изображение границы затравка- волокно для оксидной эвтектики $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$.

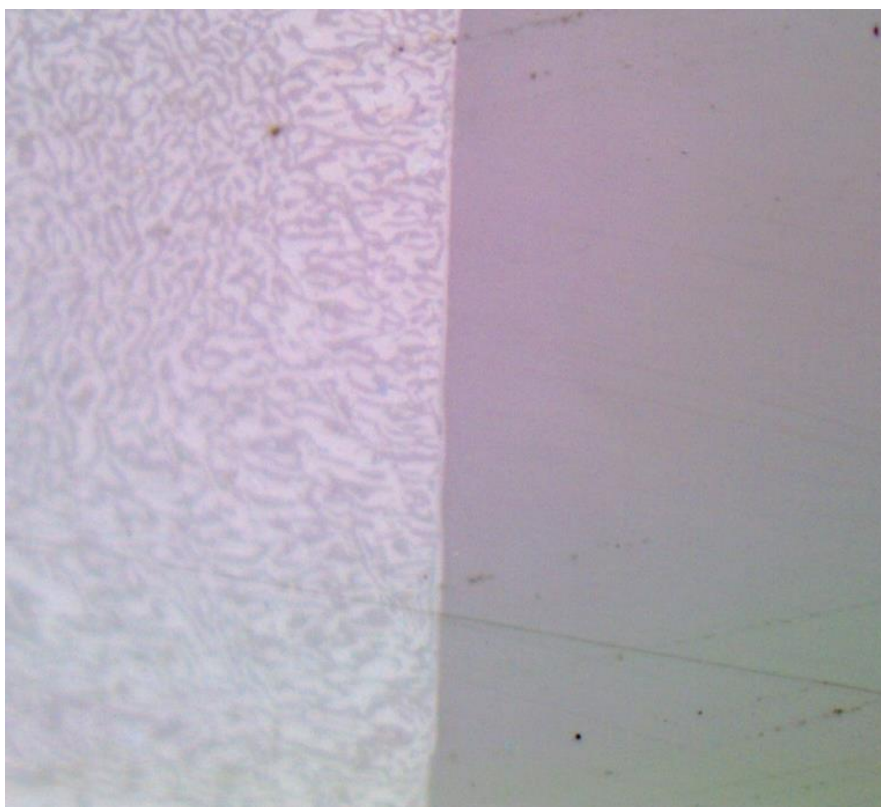


Рисунок 54 – Изображение границы затравка- волокно для оксидной эвтектики $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$.

4.1.3 Выращивание оксидных эвтектических волокон

Выращивание эвтектических волокон также проходило на ростовой установке высокочастотного индукционного нагрева НИКА. Основные элементы установки описаны в предыдущей главе. Процесс выращивания также проводился в атмосфере аргона, при небольшом избыточном давлении.

Волокна были выращены при различных скоростях от 30 до 400 мм/ч. Поверхность волокон гладкая и представлена различными цветами, в зависимости от используемых оксидов редкоземельных металлов, и однородными по всей длине, рисунок 55.

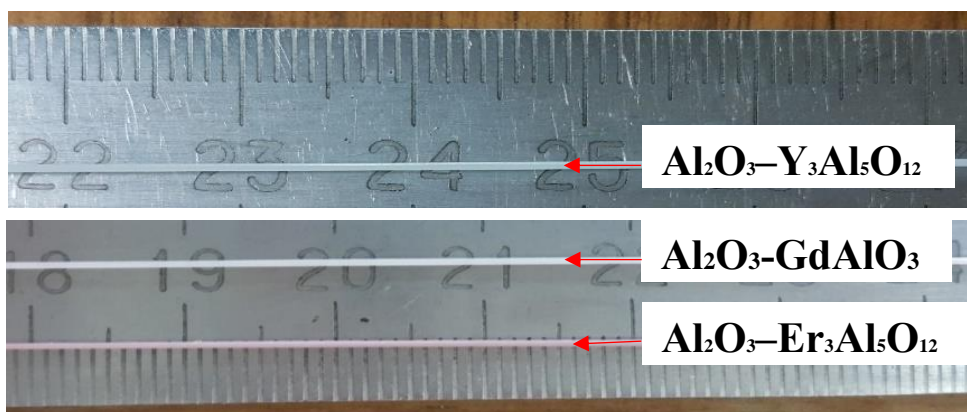


Рисунок 55 – Оксидные эвтектические волокна разных составов.

4.1.4 Исследование микроструктуры

На рисунке 56 показано полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа изображение общего вида поперечного сечения волокна $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$. Такая структура типична для гранат-содержащей эвтектики. Темные области соответствуют фазе Al_2O_3 , а светлые фазе граната $Er_3Al_5O_{12}$.

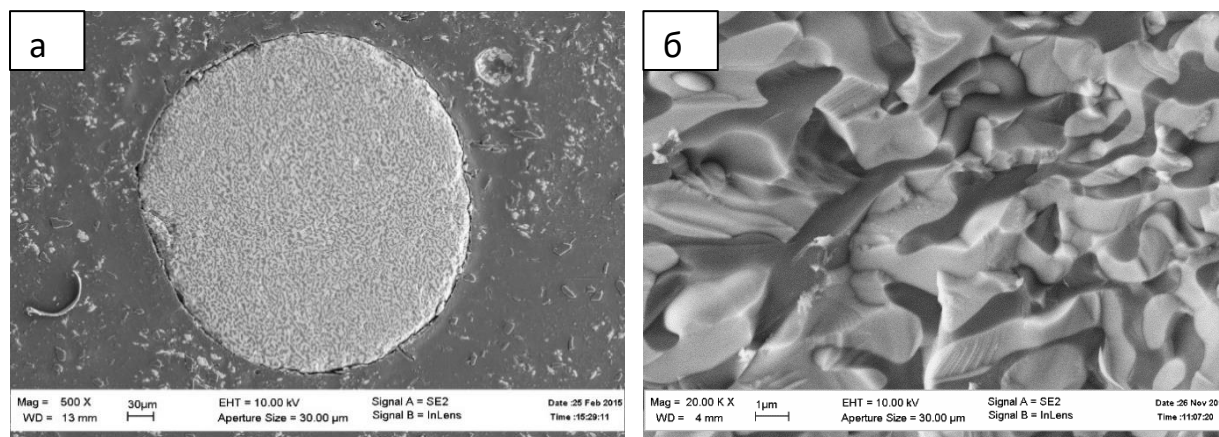


Рисунок 56 – Фото (СЭМ) поперечного сечения волокна $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ диаметром 400 мкм (а), и его поверхность разрушения (б). Темная фаза - Al_2O_3 , светлая фаза - $Er_3Al_5O_{12}$.

У всех эвтектических волокон этой системы, составляющие эвтектику фазы сплетены в трёхмерную взаимопроникающую структуру, известную как Chinese script (CS). При низких скоростях выращивания она полностью

однородна по всему поперечному сечению получаемых волокон. Характерный размер микроструктуры полностью зависит от скорости выращивания, причем с увеличением скорости структура становится мельче, рисунок 57 (а), (б). При больших скоростях вытягивания появляется колонийная структура, рисунок 57 (в).

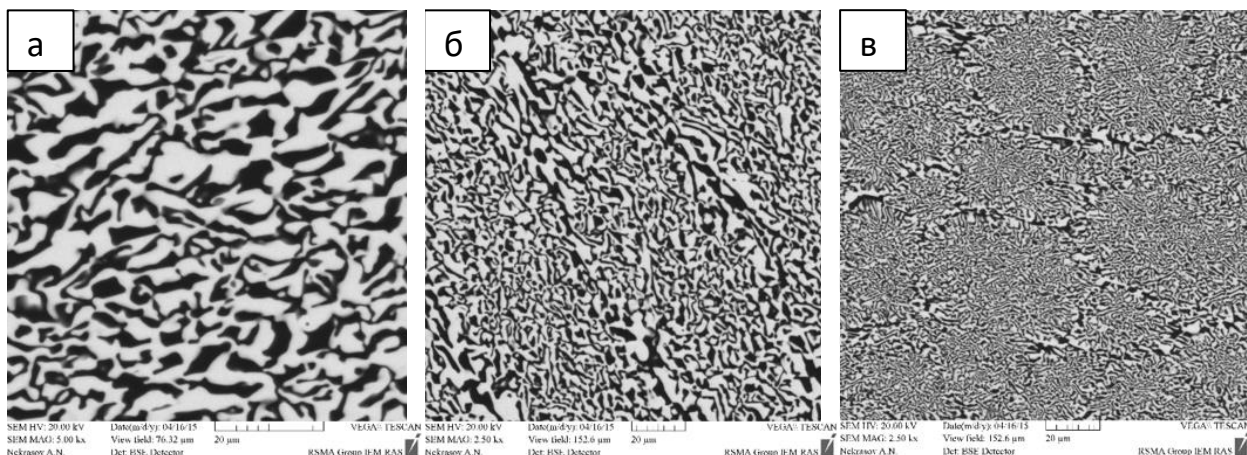


Рисунок 57 – Фото (СЭМ) поперечных сечений волокон эвтектического состава $Al_2O_3-Er_3Al_5O_{12}$, полученных при различных скоростях вытягивания: (а) 30 мм/ч, (б) 120мм/ч, (в) 400 мм/ч. Темная фаза - Al_2O_3 , светлая фаза - $Er_3Al_5O_{12}$.

На рисунке 58 изображена микроструктура эвтектических волокон $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - GdAlO_3$ выращенных со скоростью 200 мм/ч. Полученные образцы также имели однородную микроструктуру Chinese script (CS).

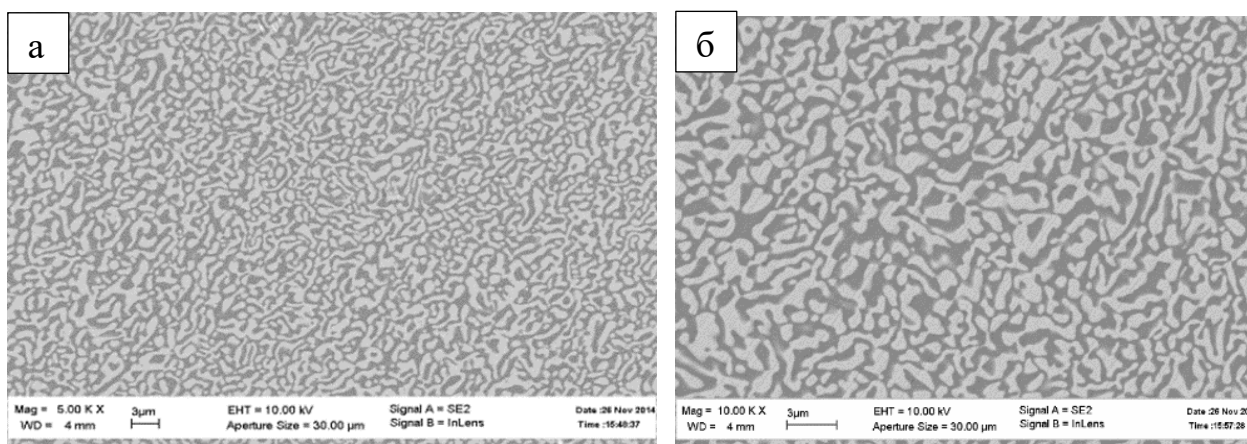


Рисунок 58 – Фото (СЭМ) эвтектических волокон а) $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, б) $Al_2O_3 - GdAlO_3$.

Микроструктура волокна с перовскит-содержащей (Al_2O_3 - $GdAlO_3$) эвтектикой показана на рисунке 59. В диапазоне скоростей выращивания 90-150 мм/ч в волокне наблюдалась так называемая rod-like структура, в которой стержни $GdAlO_3$ регулярным образом располагались в матрице Al_2O_3 , рисунок 12 (а), (б), (в). Диаметр стержней $GdAlO_3$ уменьшался от 550 нм до 450 нм с увеличением скорости от 90 до 150 мм/ч. При скоростях выращивания близких к 90 мм/ч и 150 мм/ч наблюдается смешанная структура, состоящая из rod-like и chinese script фрагментов, рисунок 59 (г), причем размер как одного, так и другого типа структуры также зависит от скорости вытягивания. При скоростях выращивания менее 90 мм/ч и более 150 мм/ч наблюдается структура chinese script.

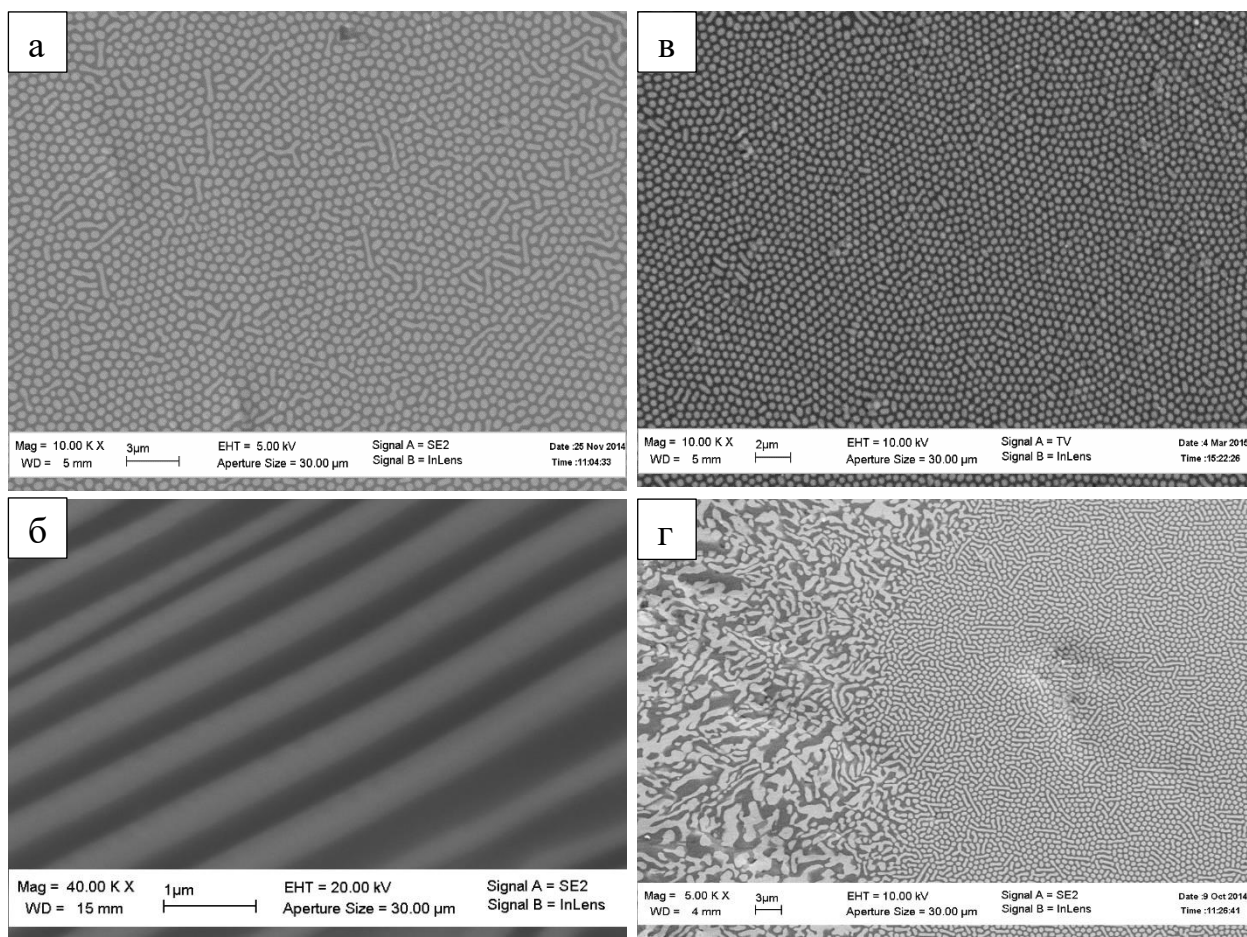


Рисунок 59 – Фото (СЭМ): поперечные сечения волокон эвтектического состава Al_2O_3 - $GdAlO_3$, выращенных при различных скоростях - (а) 100 мм/ч, (в) 120 мм/ч, (г) 150 мм/ч; продольное сечение волокна с rod-like структурой (б), где чёрная фаза - Al_2O_3 , светлая фаза - $GdAlO_3$.

4.2 Зависимость микроструктуры от скорости выращивания

Наиболее распространенным описанием процесса кристаллизации эвтектик является модель кристаллизации Ханта Джексона [153].

Для волокон $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ было показано, что модель кристаллизации данных образцов соответствует теории Ханта-Джексона :

$$\lambda^2 v = C, \quad (22)$$

где λ – средний размер микроструктуры, v – скорость роста, C – константа, которая зависит от фазовой диаграммы и коэффициента диффузии ионов в расплаве.

Для определения характерного размера микроструктуры λ использовался метод случайных секущих. При различных скоростях выращивания, с некоторым шагом от 30 мм/ч до 250 мм/ч, были получены семь образцов. После механической полировки поперечных сечений образцов проводился анализ их микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе (TESCAN VEGA-II XMU, Carl Zeiss), рисунок 60.

По полученным данным построена зависимость размера микроструктуры λ от скорости выращивания, рисунок 61. Как и ожидалось, чем выше скорость, тем мельче микроструктура, а средний размер микроструктуры становится близким к 500 нм при скорости выращивания 250 мм/ч. Значения констант для данных типов эвтектик получились следующие:

$C_{Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}} = 98 \text{ мкм}^3/\text{с}$ и $C_{Al_2O_3-Er_3Al_5O_{12}} = 123 \text{ мкм}^3/\text{с}$. Размер микроструктуры также влияет на прочность, причем чем он меньше, тем выше прочность [157, 163].

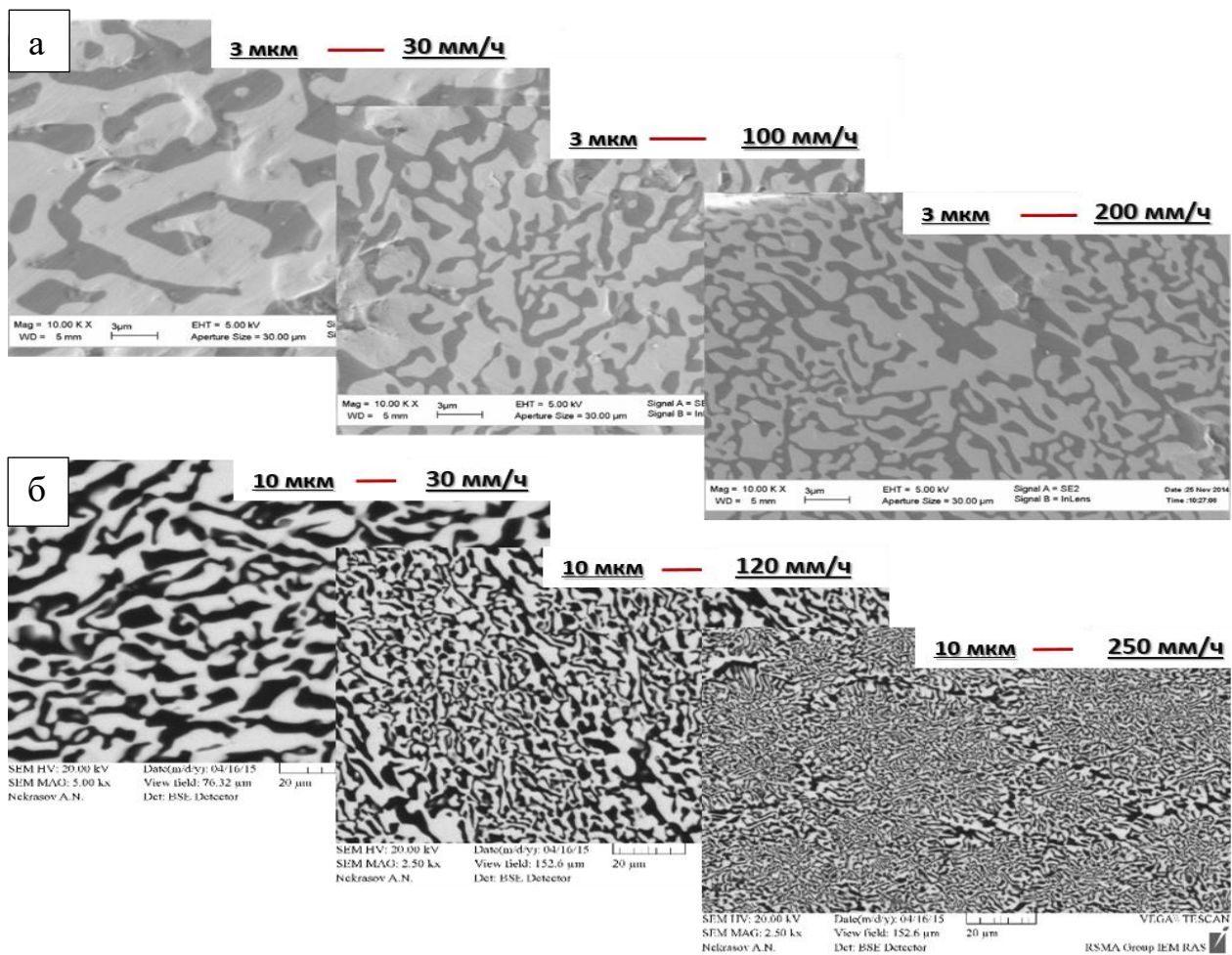


Рисунок 60 – Фото (СЭМ) микроструктуры эвтектических волокон а) $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, б) $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$, выращенных при разных скоростях.

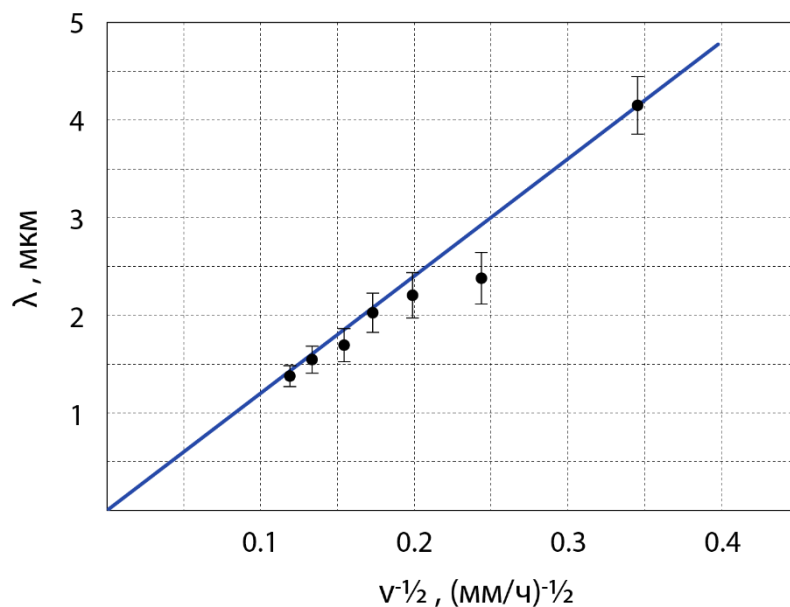


Рисунок 61 – Зависимость среднего (характерного) размера микроструктуры λ от скорости выращивания для волокон эвтектического состава $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$.

4.3 Измерение прочности эвтектических волокон

Методики, используемые для измерения механической прочности волокон, аналогичны описанной в предыдущей главе.

Испытание на прочность при изгибе.

Результаты испытаний эвтектических волокон $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - GdAlO_3$ на прочность при изгибе представлены на рисунках, 62, 63, 64. Модуль Юнга материала волокна брался из литературных данных [157, 164, 165]. Величины прочности отвечают мировому уровню [63, 64, 157].

При испытаниях на изгиб измеряли зависимость деформации при разрушении и прочности от длины волокон (точки разного цвета указывают на различные волокна). На рисунках 62, 63, 64, показаны зависимости деформаций и прочности при разрушении эвтектических волокон от длины в логарифмических координатах. Практически линейные зависимости свидетельствуют о степенной зависимости прочности (деформации при разрушении) от длины. Убывающая зависимость прочности волокон характеризует распределение дефектов разного вида по длине и типична для хрупких материалов такого рода, в частности, для волокон, изготовленных другими методами [146]. Поверхность разрушения эвтектических волокон $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - GdAlO_3$, показанная на рисунке 65, имеет развитую топологию со сколами по относительно слабым плоскостям, что увеличивает эффективную поверхность разрушения.

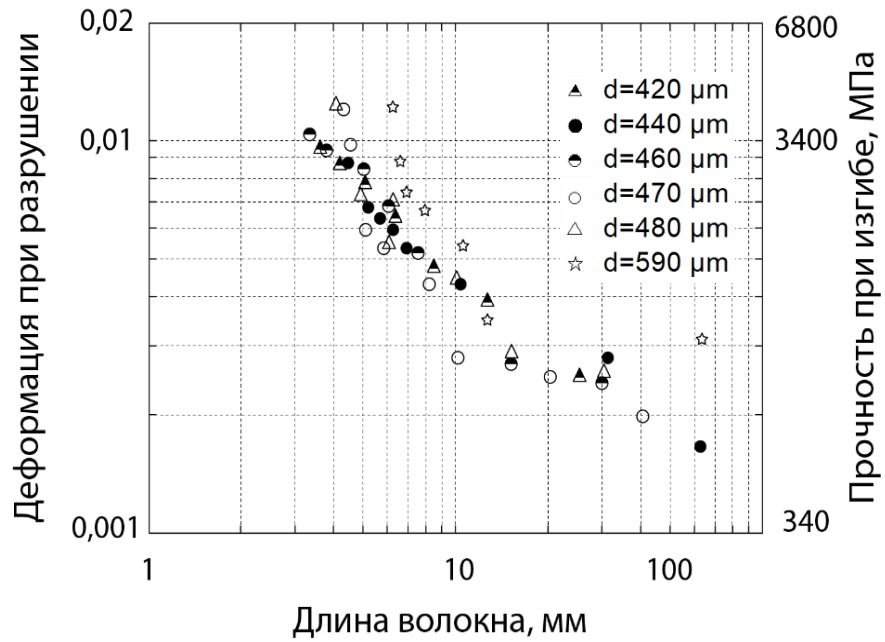


Рисунок 62 – Зависимости деформации разрушения и прочности для волокон $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ от длины; модуль упругости волокна - 345 ГПа.

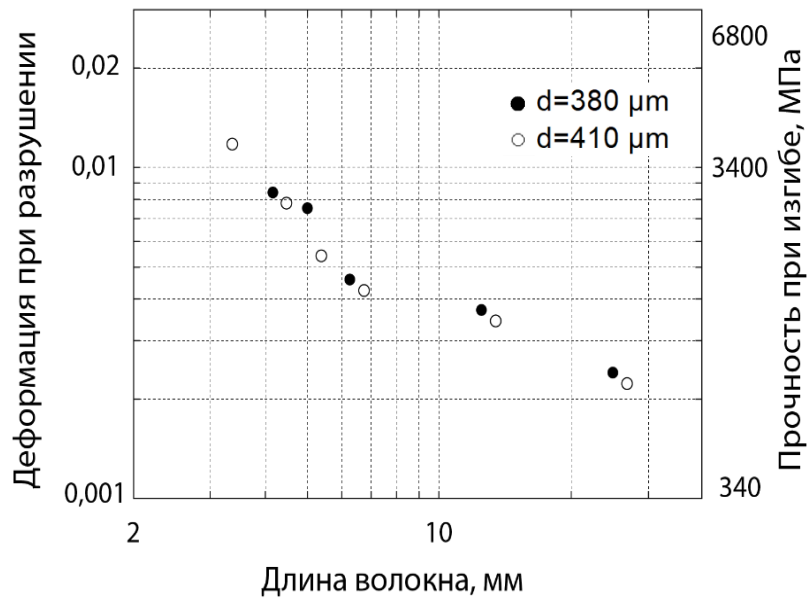


Рисунок 63 – Зависимости деформации разрушения и прочности для волокон $Al_2O_3-GdAlO_3$ от длины; модуль упругости волокна - 343 ГПа.

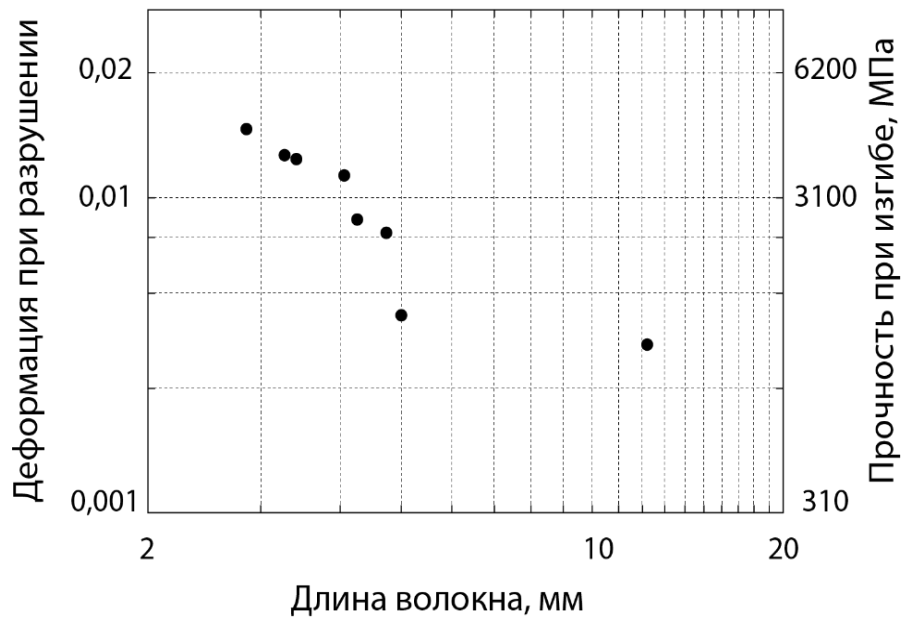


Рисунок 64 – Зависимости деформации разрушения и прочности для волокна $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ диаметром 380 мкм от длины; модуль упругости волокна - 311 ГПа.

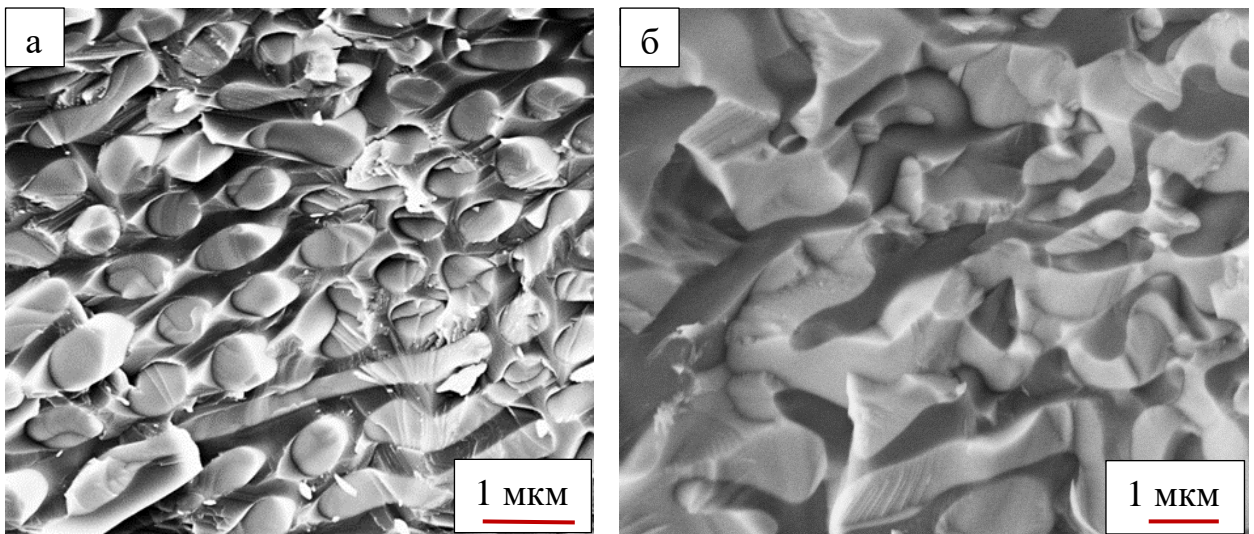


Рисунок 65 – Поверхность разрушения эвтектических волокон $Al_2O_3 - GdAlO_3$ (а), $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ (б).

Испытание на прочность при растяжении

Волокна $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$ были испытаны на растяжение на испытательной установке Instron 5965 при температуре 1400 °С.

Испытания проводились на воздухе. В следствии технологических ограничений расстояние между захватами составляло 180 мм, длина горячей зоны считалась равной 150 мм, скорость перемещения траверсы составляла 2 мм/мин. Данные испытаний, при которых разрушение происходило в местах крепления, считались нерелевантными.

На рисунке 66 представлены диаграммы «нагрузка-удлинение». Предел прочности σ определяли при максимальной нагрузке P по известной формуле [170]. Максимальное значение прочности, полученное при температуре 1400 °С на воздухе, составило 647 МПа, при диаметре волокна в 530 мкм, выращенного со скоростью 200 мм/ч, таблица 2.

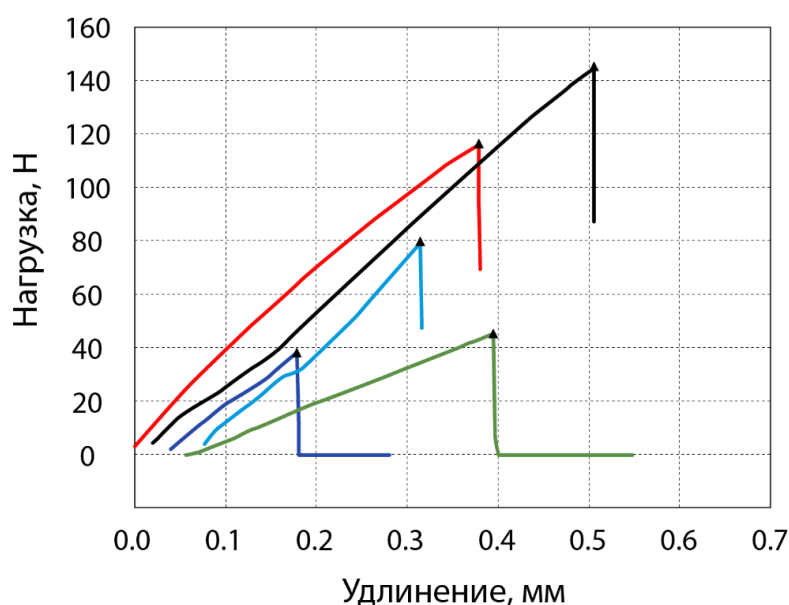


Рисунок 66 – Диаграмма "нагрузка-удлинение" для волокна оксидной эвтектики Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$.

	Диаметр волокна D, мкм	Максимум нагрузки, Н	Деформация при растяжении (%)	Прочность, МПа
1	540	114,22	0,8	499
2	530	142,59	1,0	647
3	480	37,52	0,3	208
4	480	78,44	0,5	434
5	460	44,45	0,7	268

Таблица 2 – Результаты испытаний волокна оксидной эвтектики Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ при температуре 1400 °С.

4.4 Выводы к главе 4

Методом Степанова/EFG выращены эвтектические гранат-содержащие ($Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$) и перовскит-содержащие ($Al_2O_3 - GdAlO_3$) волокна. Исследована их микроструктура.

Определена зависимость среднего характерного размера микроструктуры от скорости выращивания эвтектических волокон. Показано, что для эвтектических гранат-содержащих волокон со структурой «chinese-script» она соответствует модели кристаллизации эвтектик Ханта и Джексона.

Определены условия формирования регулярной волоконной субмикронной структуры в эвтектической системе $Al_2O_3 - GdAlO_3$.

Проведены механические испытания при изгибе и при растяжении эвтектических волокон $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - GdAlO_3$ при температурах 20 °С и 1400 °С.

Глава 5. Армирование слоистых композитов

Одним из наиболее перспективных применений оксидных волокон является применение их в качестве армирующих компонентов композитных материалов с различными матрицами. В данном разделе представлены варианты использования оксидных волокон для разработки конструкционного слоисто-волоконного высокотемпературного композитного материала [166, 167, 168]. Выбор слоистой матрицы на основе металлов и интерметаллидов в сочетании с высокопрочными монокристаллическими волокнами потенциально способен обеспечить необходимый баланс прочности, трещиностойкости и сопротивления ползучести разрабатываемого композита.

В процессе создания нового материала необходимо учесть ряд различных факторов, таких как, взаимодействие волокно-матрица на границе раздела, которое, в свою очередь, во многом определяет прочность, трещиностойкость и сопротивление ползучести композита, а также необходимое соответствие физических свойств материалов, входящих в состав композита.

Были получены образцы слоисто-волоконистых композитов, армированных оксидными волокнами, с двумя различными матрицами: с матрицей на основе ниобия и с матрицей на основе ниобия и молибдена.

5.1 Слоисто-волоконистый композит с матрицей на основе ниобия и алюминия, армированный монокристаллическими сапфировыми волокнами

Композит изготавливался в установке для горячего прессования методом диффузионной сварки в вакууме [169] многослойной заготовки из фольг ниобиевого сплава $Nb - 0.1C$ и Al , между которыми помещались волокна и порошок Nb (суспензия в полиэтиленгликоле). Схематическое изображение сборки заготовки представлено на рисунке 67. Процесс проводился при температуре $1400\text{ }^{\circ}C$ и давлении 12 МПа в течение 30 минут. Затем, для повышения характеристик прочности, проводился двухстадийный отжиг в атмосфере аргона при следующих режимах: 1) температура - $1750\text{ }^{\circ}C$, давление - $0,16\text{ МПа}$, время выдержки - 2 часа; 2) температура $1950\text{ }^{\circ}C$, давление - $0,28\text{ МПа}$, время выдержки - 2 часа.

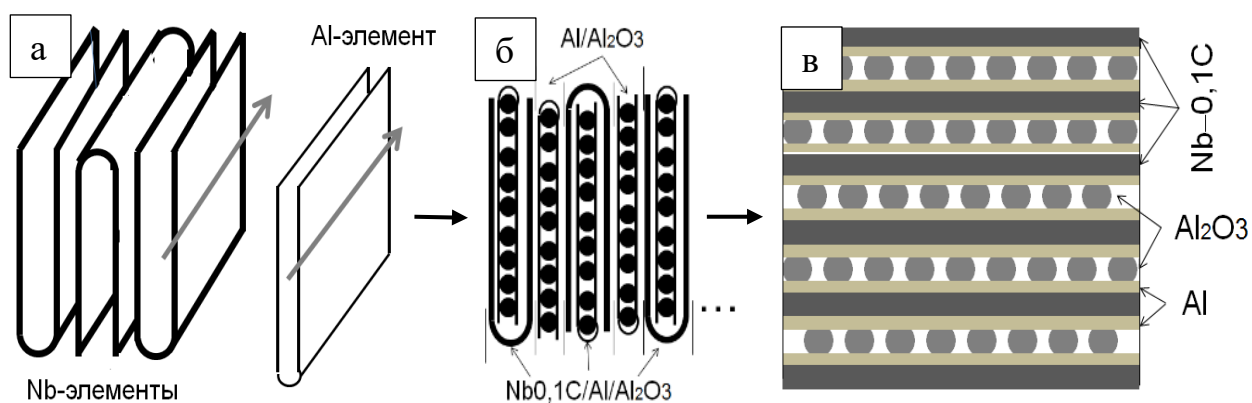


Рисунок 67 – Nb – и Al – элементы U-образной или «книжной» формы (а), схема сборки заготовки (б), заготовка после сборки (в). Стрелками показано направление прокатки фольг из сплава $Nb - 0.1C$ и алюминия.

Первоначальное связывание компонентов структуры происходит за счет пластической деформации фольги алюминия, имеющей более низкую температуру плавления по сравнению с остальными компонентами заготовки. При дальнейшем нагреве пары фольг алюминия и ниобия образуют твердый раствор алюминия в ниобии и интерметаллиды системы $Nb - Al$, которые

существенно определяют свойства матрицы (трещиностойкость, модуль упругости, сопротивление ползучести).

На рисунке 68 показано поперечное сечение полученного композита. Исследование структуры композитов и волокон выполнялось на сканирующих электронных микроскопах Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM), оснащенных энергодисперсионными рентгеновскими микроанализаторами.

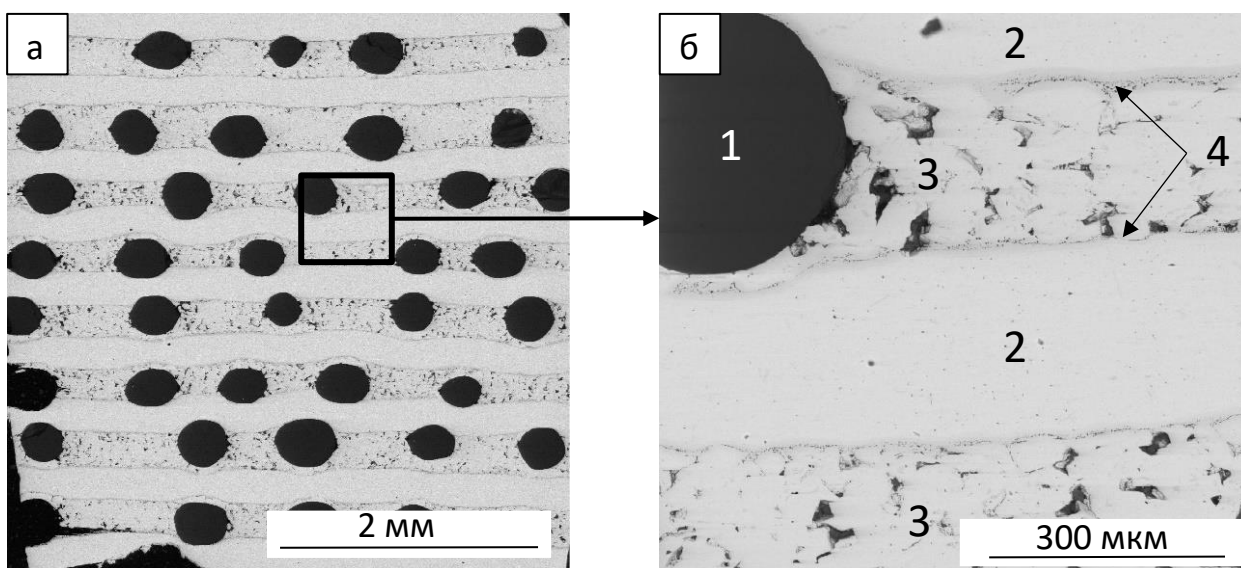


Рисунок 68 – Общий вид (а) и увеличенный фрагмент (б) поперечного сечения композита $Al_2O_3/Nb - Al$ с объемной долей волокна 18%. 1 – сапфировое волокно, 2 – наследие фольги из исходного сплава $Nb - 0.1C$, 3 – спеченный порошок ниобия, 4 – область с твердым раствором алюминия в ниобии и интерметаллидами Nb_2Al и Nb_3Al .

Испытания образцов прямоугольного сечения проводились при нагружении трехточечным изгибом перпендикулярно плоскостям слоистой структуры композитов. В процессе испытаний регистрировались зависимости прогиба композитного образца от нагрузки. Получаемые зависимости позволяют качественно судить о деформационных свойствах композитных материалов, содержащих как пластичные, так и хрупкие компоненты, рисунок 69. Видно, что несмотря на наличие в составе композита хрупких компонентов (сапфировое волокно, интерметаллиды Nb-Al), деформационные зависимости

свидетельствуют о квазипластичном поведении материала под нагрузкой. Величина прочности образцов σ^* определялась по известным формулам сопротивления материалов (см., например, [170]).

Эффективная поверхностная энергия композитных материалов g^* задавалась выражением $g^* = (1/2 S) \int_y P(y) dy$, где P – нагрузка на образец, y – перемещение точки приложения нагрузки к образцу (прогиб образца), S – площадь поперечного сечения образца [171]. Величина g^* определялась численно по экспериментальной зависимости «нагрузка – прогиб» образца с использованием программной системы MathCAD.

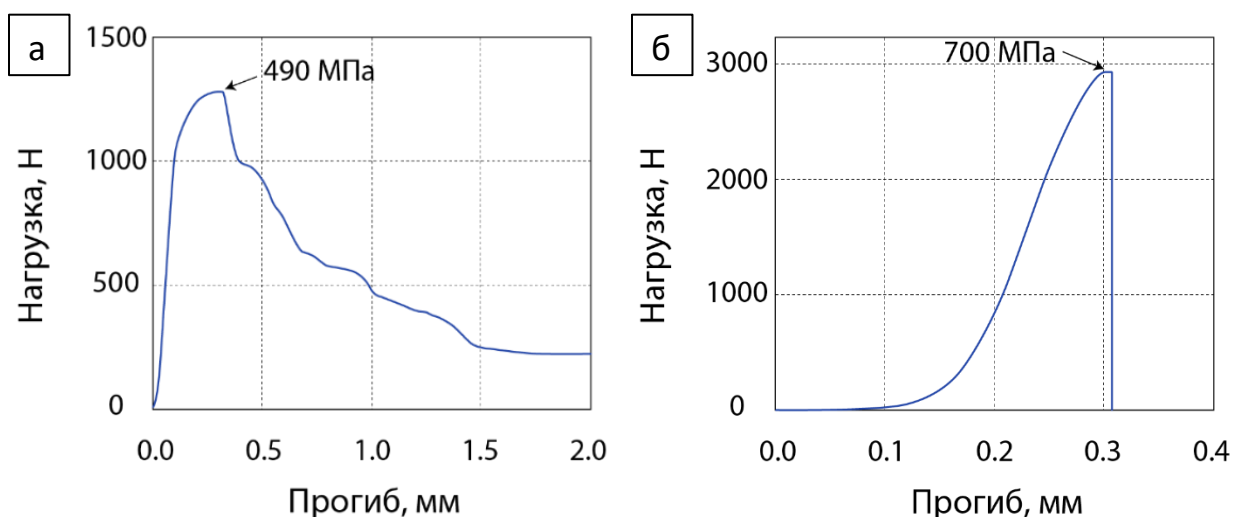


Рисунок 69 – Зависимость прогиба композитных образцов от нагрузки в процессе испытаний на прочность при трехточечном изгибе:

а – образец до отжига, $\sigma^* = 490$ МПа, $g^* = 49 \times 10^3$ Дж/м²,

б – образец после отжига, $\sigma^* = 700$ МПа, $g^* = 8,8 \times 10^3$ Дж/м².

На рисунке 70 показаны поверхности разрушения композитных образцов до и после двухстадийного отжига. Композиты демонстрируют нехрупкое поведение с величинами прочности и эффективной поверхностной энергией, вполне соответствующими требованиям к конструкционным материалам такого рода. Поверхность разрушения при испытании образцов до

отжига достаточно развита, происходит расслоение по границам раздела компонентов, выдергивание сапфирового волокна из матрицы.

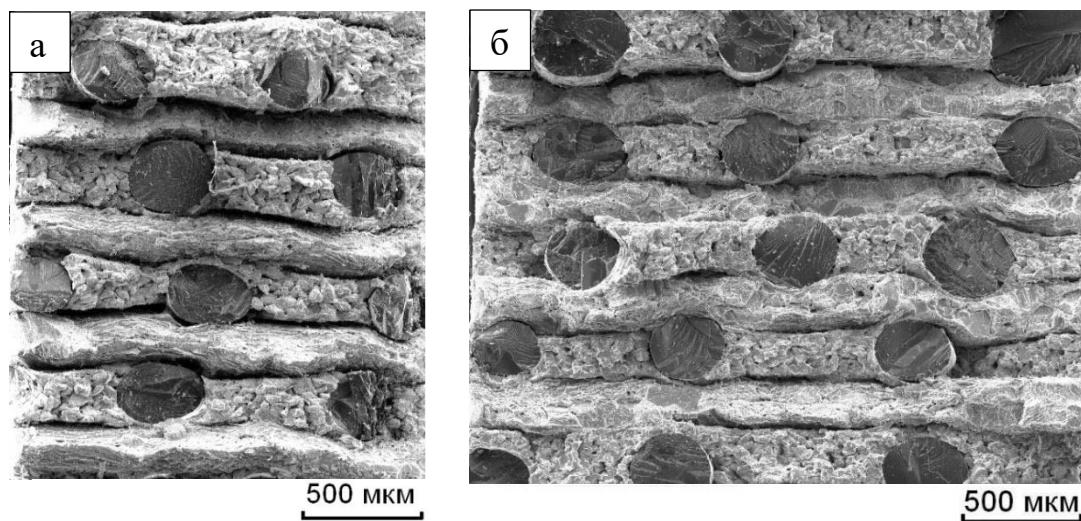


Рисунок 70 – Поверхности разрушения $Al_2O_3/Nb - Al$ композитных образцов после испытаний: а – до отжига, б – после отжига.

5.2 Слоисто-волокнистый композит с матрицей на основе ниобия и молибдена, армированный оксидными волокнами

Композит также изготавливался в установке для горячего прессования методом диффузионной сварки в вакууме. Слоистая структура формировалась из повторяющихся отдельных элементов - слоя с двумя алюминиевыми фольгами, между которыми размещались волокна, промежутки между которыми заполнялись суспензией порошка *Nb* в полиэтиленгликоле, и слоя молибденовой фольги. Волокна в пределах одного слоя расположены однонаправленно, во всем объеме композита направление укладки волокон одинаковое или меняется от слоя к слою. Структура исходной заготовки в поперечном сечении показана на рисунке 71 (а). Сварка производилась при давлении 10 МПа и температуре 1630 °С в течение 0.5 часов. Участок поперечного сечения композита с матрицей на основе ниобия и молибдена показан на рисунке 71 (б). Объемная доля оксидных волокон в композите составила 34%.

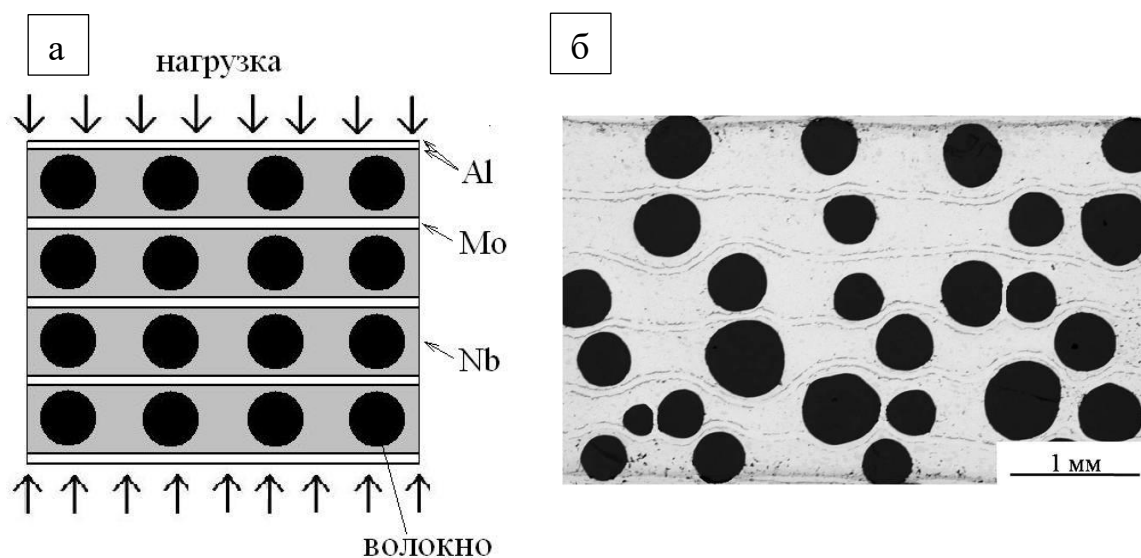


Рисунок 71 – Схема сборки заготовки слоисто-волокнистого композитного образца с матрицей на основе ниобия и молибдена (а); участок поперечного сечения композита с матрицей на основе ниобия и молибдена с объемной долей волокон 34% (шлиф) (б).

На рисунке 72 показано поперечное сечение полученного композита. В результате обработки, алюминий, содержащийся первоначально в фольге, полностью переходит в соединения с ниобием и молибденом. На границах молибденовой фольги образуется слой из Mo_3Al , и твердых растворов Mo-Al , со стороны ниобия - слой из интерметаллидов Nb_2Al , Nb_3Al и твердых растворов Nb-Al .

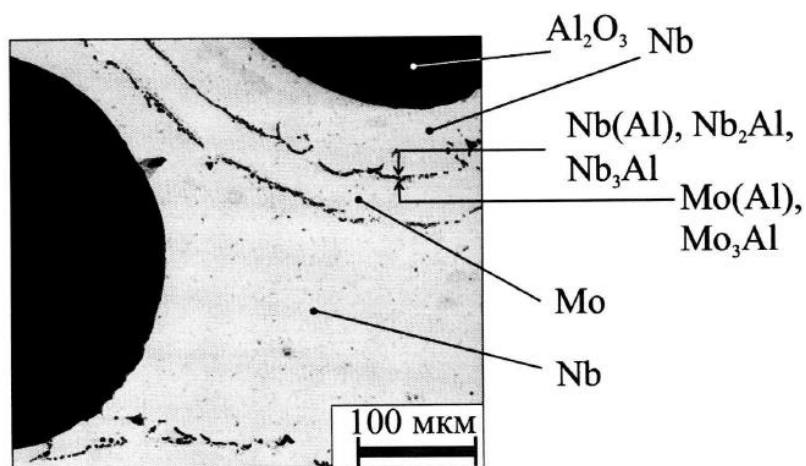


Рисунок 72 – Микроструктура слоисто-волокнутого композита с оксидными волокнами и матрицей на основе ниобия и молибдена в сечении, перпендикулярном волокнам.

Испытания образцов также проводились при нагружении трехточечным изгибом в диапазоне температур 20-1400 °С. На рисунке 73 (а) приведены значения прочности композитных образцов от температуры. Полученные значения прочности, превышающие 700 МПа при комнатной температуре, и эффективной поверхностной энергии (до $12 \cdot 10^3$ Дж/м²) удовлетворяют уровню рабочих характеристик высокотемпературных композитов. Также показаны деформационные зависимости при температурах 20 °С и 1200 °С характер которых говорит о заметной роли пластических деформаций в структуре композита при высоких температурах, рисунок 73 (б), (в).

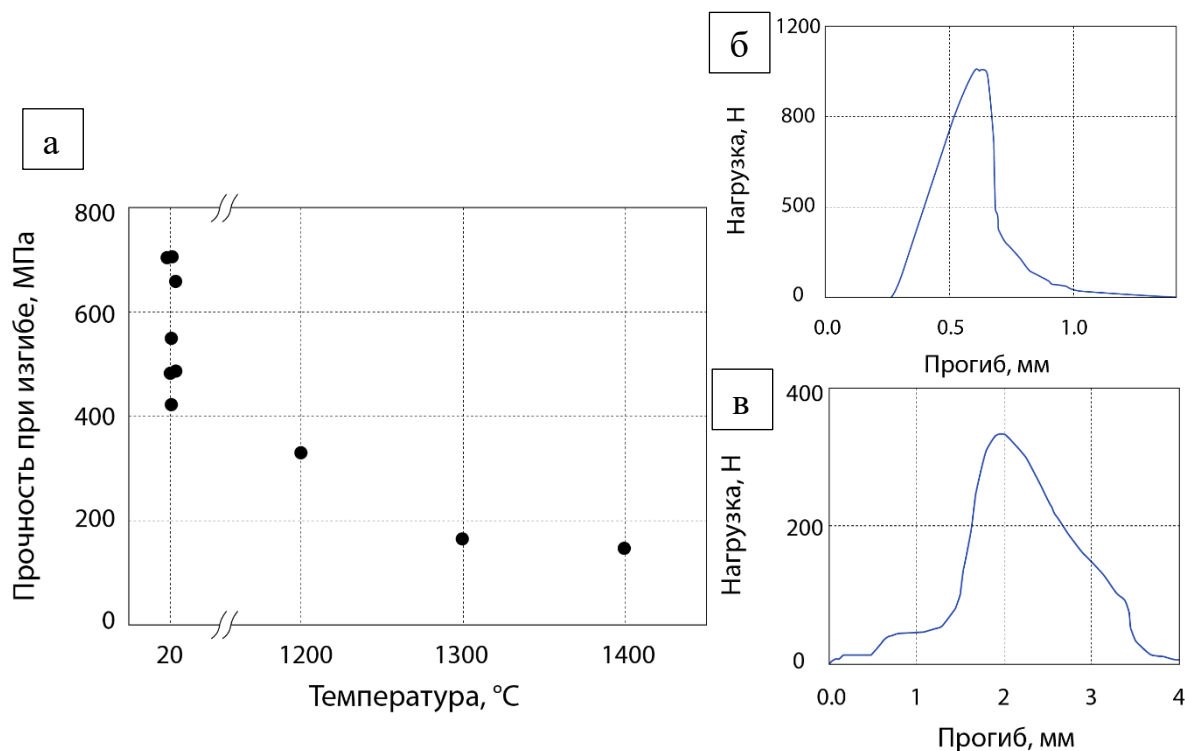


Рисунок 73 – а) Прочность в зависимости от температуры и зависимости прогиба композитных образцов от нагрузки в процессе испытаний на прочность при трехточечном изгибе б) при комнатной температуре и в) при температуре 1200°C.

На рисунке 74 показаны поверхности разрушения композитных образцов. Топография поверхности разрушения композита также свидетельствует о нехрупком разрушении образцов и возникновении различных механизмов микроразрушений при нагружении материала: множественного дробления волокон, вытягивания волокон из матрицы, расслоений по границам раздела компонентов, служащих стопорами трещин, пластической деформации твердых растворов, которые в совокупности обеспечивают необходимую трещиностойкость структуры композита, содержащего хрупкие компоненты. Достаточно пластичные твердые растворы вносят существенный вклад в трещиностойкость композита, а интерметаллиды - в повышение жесткости, прочности и сопротивления ползучести.

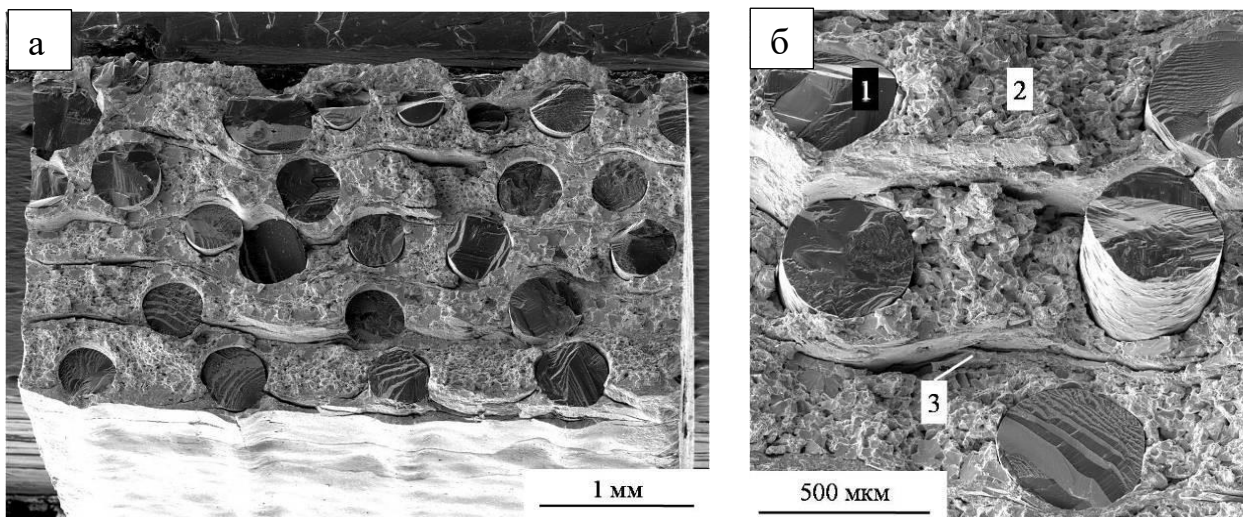


Рисунок 74 а) поверхность разрушения композитного образца после испытаний на прочность; б) - участок поверхности разрушения: 1 - волокно, 2 - слой ниобия с интерметаллидами, 3 - слой молибдена с примыкающими слоями интерметаллидов молибдена и алюминия;

5.3 Выводы к главе 5

Получены слоистые композиты с матрицей на основе Nb и Mo, а также их твердых растворов и интерметаллидов с алюминием, армированные сапфировыми волокнами. Проведены механические испытания полученных композитов. Показано, что деформационные зависимости свидетельствуют о квазипластичном поведении композиционных материалов под нагрузкой.

Основные результаты и выводы

Проведен анализ поведения профильных кривых менисков расплава на основе численного решения капиллярного уравнения Лапласа с различными параметрами и краевыми условиями, соответствующими параметрам и условиям выращивания волокон из расплава методом Степанова/EFG.

На основе измеряемого сигнала датчика веса растущего кристалла проведен расчет реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла.

Разработана автоматизированная система управления выращиванием волокон с использованием датчика веса, в которой производится расчет реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла.

Разработан способ группового выращивания монокристаллических и эвтектических волокон диаметром 150-400 мкм, позволяющий выращивать более 20 волокон в одном процессе.

Методом Степанова/EFG в автоматическом режиме выращены монокристаллические (сапфир, иттрий-алюминиевый гранат) и эвтектические гранат-содержащие ($Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3-Er_3Al_5O_{12}$) и перовскит-содержащие ($Al_2O_3-GdAlO_3$) волокна.

Разработана система механической стабилизации диаметра монокристаллических и эвтектических волокон, позволяющая существенно снизить шероховатость их поверхности.

Проведены механические испытания монокристаллических и эвтектических волокон при температурах 20 °С и 1400 °С.

Определена зависимость среднего характерного размера микроструктуры от скорости выращивания эвтектических волокон. Показано, что для эвтектических гранат-содержащих волокон со структурой «chinese-script» она соответствует модели кристаллизации эвтектик Ханта и Джексона.

Определены условия формирования регулярной волоконной («rod-like») субмикронной структуры в эвтектической системе $Al_2O_3 - GdAlO_3$.

Получены слоистые композиты с матрицей на основе Nb и Mo, а также их твердых растворов и интерметаллидов с алюминием, армированные сапфировыми волокнами. Проведены механические испытания полученных композитов. Показано, что деформационные зависимости свидетельствуют о квазипластичном поведении материалов под нагрузкой.

Список литературы

- 1 Gardiner, G. Aeroengine Composites, Part 2: CFRPs Expand. Composite / G. Gardiner [Электронный ресурс] // Composites World. – 2015. – Vol. 31. – Режим доступа : <https://www.compositesworld.com/articles/aeroengine-composites-part-2-cfrps-expand>
- 2 Shirzadi, A. Gas turbines: operating conditions, components and material requirements / A. Shirzadi, S. Jackson // Structural Alloys for Power Plants. – Woodhead Publishing, 2014. – P. 3-21.
- 3 Evaluation of Oxide–Oxide Composites in a Novel Combustor Wall Application / T. Parthasarathy, L. Zawada, R. John [et al.]// International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2005. – Vol.2, Iss.2. – P.122 - 132.
- 4 Gardiner, G. Aeroengine Composites, Part 1: the CMC invasion / G. Gardiner [Электронный ресурс] // Composites World. – 2015. – Vol. 31. – Режим доступа : <https://www.compositesworld.com/articles/aeroengine-composites-part-1-the-cmc-invasion>.
- 5 Кузьмина, Л.В. Авиационная промышленность России: современные проблемы и перспективы развития / Л.В. Кузьмина // Известия СПбГЭУ. – 2019. – № 5-1 (119). – С.163-166.
- 6 Reed, R. The physical metallurgy of nickel and its alloys / R. Reed // The Superalloys: Fundamentals and Applications. – Cambridge University Press, 2006. – Ch. 2. – P. 33-120.
- 7 Creep of CMSX-4 superalloy single crystals: effects of rafting at high temperature / R.C. Reed, N. Matan, D. Cox, [et al.] // Acta Materialia. – 1999. – Vol. 47, Iss.12. – P. 3367-3381.
- 8 Research Progress of Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composite in Hot Section Components of Aero engine / M. Chen, H. Qiu, W. Xie , [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 678, Iss. 012043. – P. 1-10.
- 9 Osorio, J Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications: Failure Mechanisms and Key Microstructural Features / J. Osorio, A. Toro, J. Hernández-Ortiz // Dyna. – 2012. – Vol. 79, Iss. 176. – P. 149-158.
- 10 Development of Cast Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels / G. Muralidharan, Y. Yamamoto, M.P. Brady, [et al.] // The Journal of The Minerals. – 2016. – Vol. 68, Iss. 11. – P. 2803–2810.

-
- 11 DiCarlo, J.A. Ceramic composite development for gas turbine engine hot section components / J.A. DiCarlo, M. van Roode // *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*. – Woodhead Publishing, 2006. – P. 221-231.
- 12 Mackin, T.J. Influence of Fiber Roughness on the Sliding Behavior of Sapphire Fibers in TiAl and Glass Matrices / T.J. Mackin, J. Yang, P.D. Warren // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. – Vol. 75, Iss. 12. – P. 3358–3362.
- 13 Keller, K.A. Oxide-Oxide composites / K.A Keller, G. Jefferson, J. Kerans // *Handbook of Ceramic Composites*. – Boston: Springer, 2005. – Ch. 16. – P. 377-421.
- 14 Kelly, A. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum / A. Kelly, W.R. Tyson // *Journal of Mechanics and Physics of Solids*. – 1965. – Vol. 13, Iss. 6. – P. 329-338.
- 15 Callister, W.D. Composites: Fiber-Reinforced Composites / W.D. Callister Jr., D.G. Rethwisch // *Materials Science and Engineering: An Introduction*. – Wiley, 2018. – Ch. 16. – P. 572-595.
- 16 Васильев, В.В. Композиционные материалы. Справочник / В.В. Васильев, Ю.М. Тарнопольский // М.: Машиностроение, 1990. – С. 512
- 17 Ma, Q. Measurement of residual stresses in sapphire fiber composites using optical fluorescence / Q. Ma, D.R. Clarke // *Acta metallurgica et materialia*. – 1993. – Vol. 41, Iss. 6. – P. 1817–1823.
- 18 Mechanics of the push-out test from in-situ measurement of the stress distribution along embedded sapphire fibers / Q. Ma, L.C. Liang, D.R. Clarke, J. W. Hutchinson // *Acta metallurgica et materialia*. – 1994. – Vol. 42, Iss. 10. – P. 3299-3308.
- 19 Residual Stresses and Resulting Damage Within Fibers Intersecting A Free Surface / J.M. Galbraith, M.N Kallas, D.A Koss, J.R. Hellmann // *MRS Proceedings*. – 1992. – Vol. 273. – P. 119-126.
- 20 Larsen, J.M. An Overview of Potential Titanium Aluminide Composites in Aerospace Applications/ J.M. Larsen, W.C. Revelos, M.L. Gambone // *Materials Research Society Symposia Proceedings*. – 1992. – Vol. 273, Iss. 1. – P. 3–16.
- 21 Asthana, R. Strength degradation of sapphire fibers during pressure casting of a sapphire-reinforced Ni-base superalloy / R. Asthana, S.N. Tewari, S.L. Draper // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – Vol. 29, Iss. 5. – P. 1527–1530.

-
- 22 Hu, W. Diffusion of Ni into Al₂O₃-fibres during hotpressing of Al₂O₃/Ni₃Al long fibre composites / W. Hu, P. Karduck, G. Gottstein // *Acta materialia*. – 1997. – Vol. 45– P. 4535-4545.
- 23 Influence of interfacial reactions on the fiber-matrix interfacial shear strength in sapphire fiber-reinforced NiAl(Yb) composites / S.N. Tiwari, R. Asthana, R. Tiwari, [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1995. – Vol. 26, Iss. 2. – P. 477–491.
- 24 Asthana, R. Influence of fabrication technique on the fiber pushout behavior in a sapphire-reinforced NiAl matrix composite / R. Asthana, S.N. Tewari, R.R. Bowman // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – Vol. 26, Iss. 1. – P. 209–223.
- 25 Krenkel, W. *Fibers for Ceramic Matrix Composites* / W. Krenkel // *Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their Applications*. – Wiley, 2008. – Ch. 1. – P. 1-20.
- 26 Callender, R.L. Formation and evaluation of highly uniform aluminate interface coatings for sapphire fiber reinforced ceramic matrix composites (FRCMCs) using carboxylate-alumoxane nanoparticles / R.L. Callender, A.R. Barron // *Journal of Materials Science*. – 2001. – Vol. 36– P. 4977–4987.
- 27 Sapphire-fiber reinforced RBAO / J. Wendorff, D. García, R. Janssen, N. Claussen // *Proceedings of the 18th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials*. – The American Ceramic Society, 1994. – Ch. 41. – P. 364-370.
- 28 Janssen, R. *Fiber Reinforced Oxide Ceramic Matrix Composites* / R. Janssen // *Advanced Multilayered and Fibre-Reinforced Composites*. – Springer, 2003. – Vol. 43– P. 409–414.
- 29 Saruhan, B. *Characteristics of Oxide-Based Fiber-Reinforced Composites* / B. Saruhan // *Oxide-Based Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composites*. – Boston: Springer, 2003. – Ch. 2. – P. 11-46.
- 30 Kazmin, V.I Strength of ceramic matrix - metal fibre composites / V.I. Kazmin, S.T. Mileiko, V.V. Tvardovsky // *Composites Science and Technology*. – 1990. – Vol. 38– P. 69 – 84.
- 31 Taya, M Introduction / M. Taya, R. J. Arsenault // *Metal matrix composites: thermomechanical behavior*. – Elsevier, 1989. – Ch. 1. – P.1-8.

-
- 32 Wilson, D.M. High Performance Oxide Fibers for Metal and Ceramic Matrix Composites / D.M. Wilson, L.R. Visser // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2001. – Vol. 32, Iss. 8. – P. 1143-1153.
- 33 Marshall, D.B. Ceramics for future power generation technology: fiber reinforced oxide composites / D.B. Marshall, J.B. Davis // Current Opinion in Solid State & Materials Science. – 2001. – Vol. 5, Iss. 4. – P. 283–289.
- 34 Preparation of NiAl-ceramics composite by reactive sintering / P. Novák, M. Novák, D. Šotka, , [et al.] // Powder Metallurgy, 2011. – Vol. 54, Iss. 3. – P. 308-313.
- 35 Effects of steam environment on high-temperature mechanical behavior of Nextel™720/alumina (N720/A) continuous fiber ceramic composite / M.B. Ruggles-Wrenn, S. Mall, C.A. Eber, L.B. Harlan // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2006. – Vol. 37, Iss. 11. – P. 2029-2040.
- 36 Ruggles-Wrenn, M.B. Effects of environment on creep behavior of two oxide-oxide ceramic matrix composites at 1200 °C / M.B. Ruggles-Wrenn, P. Koutsoukos, S.S. Baek // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43, Iss. 20. – P. 6734-6746.
- 37 Bansal, P Oxide Fibers / P. Bansal // Handbook of Ceramic Composites. – Boston: Springer, 2005. – Ch. 1. – P. 3-31.
- 38 Davis, J. Effects of composite processing on the strength of sapphire fiber-reinforced composites / J. Davis, J. Yang, A.G. Evans // Acta Metallurgica et Materialia. – 1995. – Vol. 43, Iss. 1. – P. 259-268.
- 39 Пат. US005468548A, IPC D04H 1/00; D02G 3/00; C04B 35/02; C04B 35/48. Directionally solidified eutectic reinforcing fibers and fiber reinforced composites containing the fibers / F. Anthony, E. R Thompson,. Заявитель и патентообладатель United Technologies Corporation (Hartford, CT), заявл. 02.08.1993, опубл. 21.11.1995.
- 40 Oxidation of Al₂O₃ continuous fiber-reinforced/NiAl composites / J. Doychak, J.A. Nesbitt, R.D. Noebe, R.R. Bowman // Oxidation of Metals. – 1992. – Vol. 38, Iss. 7. – P. 45–72.
- 41 Morscher, G. Bend properties of sapphire fibers at elevated temperatures I: Bend survivability / G. Morscher, H. Sayir // Materials Science and Engineering: A. – 1995. – Vol. 190, Iss. 1-2. – P. 267-274.
- 42 Waku, Y. Unidirectionally Solidified Eutectic Ceramic Composites for Ultra-High Efficiency Gas Turbine Systems / Y. Waku // Advances in Gas Turbine Technology. – London: IntechOpen; 2011. – Ch. 16. – P. 371-398.

-
- 43 Martinez, F.J. High temperature creep deformation of directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / F.J. Martinez, A. Sayir, S.C. Farmer // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51, Iss. 6. – P. 1705-1720.
- 44 Dobrovinskaya, E.R. Application of Sapphire / E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, V. Pishchik // *Sapphire: Material, Manufacturing, Applications*. – Springer, 2009. – Ch. 1. – P. 1-54.
- 45 Классен-Неклюдова, М.В. Рубин и сапфир / М.В. Классен-Неклюдова, Х.С. Багдасаров // М.: Наука, 1974. – С. 236
- 46 Kurlov, V.N. Sapphire: Properties, Growth, and Applications / V.N. Kurlov // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. – Elsevier, 2016. – P. 1-11.
- 47 Pollock, J.T.A. Filamentary sapphire. Part 4 Dendritic growth / J.T.A. Pollock, J.S. Bailey // *Journal of Materials Science*. – 1974. – Vol. 9, Iss. 2. – P. 323-328.
- 48 Pollock, J.T.A. Fracture strength in tension of a-axis filamentary sapphire grown by EFG / J.T.A. Pollock, J.S. Bailey // *Journal of Materials Science*. – 1974. – Vol. 9, Iss. 3. – P. 510–512.
- 49 Rudolph, P. Fiber Crystal Growth from the Melt / P. Rudolph, T. Fukuda // *Crystal Research and Technology*. – 1999. – Vol. 34, Iss. 1. – P. 3-40.
- 50 Антонов, П.И. Получение профилированных монокристаллов и изделий способом Степанова / П.И. Антонов, Л.М. Затуловский, А.С. Костыгов, [и др.] // Ленинград : Наука, 1981. – С. 280.
- 51 Rudolph, P. What Do We Want With Fiber Crystals? An Introductory Overview / T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda // *Fiber Crystal Growth from the Melt*. – Springer, 2004. – Ch. 1. – P. 1-46.
- 52 Pollock, J.T.A. Filamentary sapphire. Part 3 The growth of void-free sapphire filament at rates up to 3.0 cm/min / J.T.A. Pollock // *Journal of Materials Science*. – 1972. . – Vol. 7. – P.787–792.
- 53 Sapphire fibres grown by a modified internal crystallization method / V.N. Kurlov, V.M. Kiiko, A.A. Kolchin, S.T. Mileiko // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Vol. 204, Iss. 4. – P. 499-504.
- 54 Caslavsky, J.L. Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and YAlO_3 determined by optical differential thermal analysis / J.L. Caslavsky, D.J. Viechnicki // *Journal of Materials Science*. – 1980. – Vol. 15, Iss. 7. – P. 1709-1718.
- 55 Sayir, A. Fracture Characteristics of a single crystal and eutectic fiber / A. Sayir, S. Farmer // *Fiber Fracture*. – Elsevier , 2002. – Ch. 6. – P. 107-123.

-
- 56 Deformation and fracture behaviours of a YAG single crystal characterized using nanoindentation method / D. Du, Y.Q. Wu, Y.T. Zhao, [et al.] // *Materials Characterization*. – 2020. – Vol. 164. – P. 110302-110312.
- 57 Corman, G.S. Creep of Yttrium Aluminum Garnet Single Crystal / G.S. Corman // *Journal of Materials Science Letters*. – 1993. – Vol. 12. – P. 379-382.
- 58 LLorca, J. Directionally solidified eutectic ceramic oxides / J. LLorca, V.M. Orera // *Progress in Materials Science*. – 2006. – Vol. 51, Iss. 6. – P. 711-809.
- 59 Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic fibers grown by μ -PD method / B.M. Epelbaum, A. Yoshikawa, K. Shimamura, [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Vol. 198–199, Iss. Part 1. – P. 471-475.
- 60 A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K / Y. Waku, N. Kohtoku, T. Wakamoto, [et al.] // *Nature*. – 1997. – Vol. 389, Iss. 6646. – P. 49-52.
- 61 Viechnicki, D. Eutectic solidification in the system $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / D. Viechnicki, F. Schmid // *Journal of Materials Science*. – 1969. – Vol. 4. – P. 84–88.
- 62 Microstructural Stability and Strength Retention in Directionally Solidified Al_2O_3 -YAG Eutectic Fibers / S. Farmer, A. Sayir, P. Dickerson, S. Draper // *Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – The American Ceramic Society, 1995. – Vol. 16. – Ch. 40. – P. 969–976.
- 63 Growth of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic fiber by micro-pulling-down method and its high-temperature strength and thermal stability / A. Yoshikawa, B.M. Epelbaum, T. Fukuda, [et al.] // *Japanese journal of applied physics*. – 1999. – Vol. 38, Iss. 1A. – P. 55-58.
- 64 Microstructure and Mechanical Properties of Oxide Eutectic Fibers / S. Durbin, A. Yoshikawa, K. Hasegawa, , [et al.] // *Materials Research Society Proceedings*. – 1999. – Vol. 581. – P. 577-582.
- 65 Matson, L.E. Creep of directionally solidified alumina/YAG eutectic monofilaments / L.E. Matson, N. Hecht // // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 25. – P. 1225-1239.
- 66 High Temperature Creep Deformation of Al_2O_3 -Based Eutectic Ceramics Grown by the Laser Heated Float Zone Method / J. Ramirez-Rico, A.R. Pinto-Gómez, J. Fernández, [et al.] // *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics II: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 2008. – Vol. 27, Iss. 2. – P. 101 - 112.

-
- 67 Orientation relationships of unidirectionally aligned GdAlO₃/ Al₂O₃ eutectic fibers / Y. Ohashi, N. Yasui, T. Suzuki, [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. 2014– Vol. 34. – P. 3849-3857.
- 68 Martinez, F.J. High temperature creep deformation of directionally solidified Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂ / F.J. Martinez, A. Sayir, S.C. Farmer // Acta Materialia. – 2003. – Vol. 51, Iss. 6. – P. 1705-1720.
- 69 Laidoune, A. Microstructure of the yttria doped Al₂O₃-ZrO₂ eutectic fibers grown by the laser heated pedestal growth (LHPG) method / A. Laidoune, K. Lebbou, D. Bahloul // Journal of Crystal Growth. – 2013. – Vol. 380. – P. 224-227.
- 70 Пат. US3527574A, IPC B01j 17/18. Growth of sapphire filaments / H. E. La Belle, Jr., Заявитель и патентообладатель Saint Gobain Ceramics and Plastics Inc, заявл. 27.09.1966, опубл. 08.09.1970.
- 71 LaBelle, H.E. Growth of sapphire filaments from the melt / H.E. LaBelle, A.I. Mlavsky // .] // Nature. – 1967. – Vol. 216. – P. 574-575.
- 72 LaBelle, H.E. EFG, the invention and application to sapphire growth / H.E. LaBelle // Journal of Crystal Growth. – 1980. – Vol. 50. – P. 8-17.
- 73 Пат. US3471266A, IPC B01j 17/20; C01f 7/02, 9/00 18. Growth of inorganic filaments / H. E. La Belle, Jr., Заявитель и патентообладатель Saint Gobain Ceramics and Plastics Inc, заявл. 29.05 1967, опубл. 07.10.1969.
- 74 LaBelle, H.E. Growth of controlled profile crystals from the melt. Part I. Sapphire filaments / H.E. LaBelle, Jr., A.I. Mlavsky // Materials Research Bulletin. – 1971. – Vol. 6, Iss. 7. – P. 571-580.
- 75 LaBelle, H.E. Growth of controlled profile crystals from the melt. Part II. Edge-defined, film-fed growth (EFG) / H.E. LaBelle, Jr // Materials Research Bulletin. – 1971. – Vol. 6, Iss. 7. – P. 581-590.
- 76 Chalmers, B. Growth of controlled profile crystals from the melt. Part III. Theory / B.Chalmers, H.E.LaBelle, Jr., A.I.Mlavsky // Materials Research Bulletin. – 1971. – Vol. 6, Iss. 7. – P. 681-690.
- 77 Chalmers, B. Edge-defined, film-fed crystal growth / B.Chalmers, H.E.LaBelle,Jr., A.I.Mlavsky // Journal of Crystal Growth. – 1972. – Vol. 13/14. – P. 84-87.
- 78 Weddell, J.K. Continuous Ceramic Fibres / J.K. Weddell // The Journal of The Textile Institute. – 1990. – Vol. 81, Iss. 4. – P. 333–359.
- 79 Степанов, А.В. Будущее металлообработки / А.В.Степанов // Ленинград : Лениздат, 1963 г. – С. 130.

-
- 80 Antonov, P.I. A review of developments in shaped crystal growth of sapphire by the Stepanov and related techniques / P.I. Antonov, V.N. Kurlov // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2002. – Vol. 44, Iss. 2. – P. 63-122.
- 81 Shaped Crystal Growth / V.N. Kurlov, S.N. Rossolenko, N.V. Abrosimov, Kh. Lebbou // *Crystal Growth Processes Based on Capillarity Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques*. – Wiley, 2010. – Ch. 5. – P. 277-354.
- 82 Sapphire shaped crystals for waveguiding, sensing and exposure applications / G.M. Katyba, K.I. Zaytsev, I.N. Dolganova, [et al.] // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2018– Vol. 64, Iss. 4. – P. 133-151.
- 83 Sapphire waveguides and fibers for terahertz applications / G.M. Katyba, K.I. Zaytsev, I.N. Dolganova, [et al.] // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2021– Vol. 67, Iss. 3. – P. 100523
- 84 Ravi, K.V. The growth of EFG silicon ribbons / K.V. Ravi // *Journal of Crystal Growth*. – 1977. – Vol. 39, Iss. 1. – P. 1–16.
- 85 Fukuda, T. Growth and characteristics of LiNbO₃ plate crystals / T. Fukuda, H. Hirano // *Materials Research Bulletin*. – 1975. – Vol. 10, Iss. 8. – P. 801–806.
- 86 Kurlov, V.N. Growth of lithium tantalate crystals / V.N. Kurlov, B.S. Red'kin // *Journal of Crystal Growth*. – 1990. – Vol. 104, Iss. 1. – P. 80-83.
- 87 Edge-defined film-fed (EFG) growth of rare-earth orthovanadates REVO₄ (RE = Y, Gd): Approaches to attain high-quality shaped growth / B.M. Epelbaum, K. Shimamura, K. Inaba, [et al.] // *Crystal Research and Technology*. – 1999– Vol. 34, Iss. 3. – P. 301–309.
- 88 Machida, H. Growth of TiO₂ plate single crystals by the edge-defined, film-fed growth process / H. Machida, K. Hoshikawa, T. Fukuda // *Japanese journal of applied physics*. – 1992. – Vol. 31, Iss. 7B. – P. 974-976.
- 89 Кузнецов, С.П. Профилированные кристаллы для оптических целей / С.П. Кузнецов, Н.В. Волкова, В.М. Крымов, [и др.] // *Известия АН СССР, серия физическая*. – 1985. – №49. – С. 2428-2431.
- 90 Кравецкий, Д.Я. Получение способом Степанова профилированных кристаллов корунда и граната и некоторые области их применения / Д.Я.Кравецкий, Л.П.Егоров, Л.М.Затуловский, [и др.] // *Известия АН СССР, серия физическая*. – 1980. – №2. – С. 378-385.
- 91 Growth of YAG:Re³⁺ (Re=Ce, Eu)-shaped crystals by the EFG/Stepanov technique / V.N. Kurlov, N.V. Klassen, A.M. Dodonov, [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators,*

Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2005– Vol. 537, Iss. 1-2. – P. 197-199.

92 The growth of multicomponent oxide single crystals by Stepanov's technique / L.I. Ivleva, Y.S. Kuz'minov, V.V. Osiko, N.M. Polozkov // Journal of Crystal Growth. – 1987. – Vol. 82, Iss. 1-2. – P. 168–176.

93 Hurley, G.F. Preparation of eutectic superalloys by EFG // G.F. Hurley, N.W. Marr // Materials Science (B2100) . – 1976. – Vol. 8, Iss. 24. – P. 263-272.

94 Исследование роста, структуры и свойств профилированных эвтектических композиций галлоидных соединений / Г.И. Рогальский, В.И. Веттегрень, В.В. Пеллер, Э. Хартманн // Известия АН СССР, серия физическая. – 1985. – №49. – С. 2428-2431.

95 Bates, H.E. EFG growth of alumina-zirconia eutectic fiber / H.E. Bates // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – Wiley, 1994. – Ch. 21. – P. 190–197.

96 Carroz, L. Tuning the sapphire EFG process to the growth of $Al_2O_3/YAG/ZrO_2:Y$ eutectic / L. Carroz, Th. Duffar // Journal of Crystal Growth. – 2018. – Vol. 489. – P. 5-10.

97 Crystal growth of dislocation-free $LiNbO_3$ single crystals by micro pulling down method / D.H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, N. Ohnishi // Journal of Crystal Growth. – 1994. – Vol. 142, Iss. 3-4. – P. 339-343.

98 Yoon, D.H. Characterization of $LiNbO_3$ micro single crystals grown by the micro-pulling-down method / D.H. Yoon, T. Fukuda // Journal of Crystal Growth. – 1994. – Vol. 144, Iss. 3-4. – P. 201-206.

99 Fukuda, T. Shaped Crystals: Growth by Micro-Pulling-Down Technique / T. Fukuda, V.I. Chani. – New York : Springer, 2007.

100 Haggerty, J.S. Production of fibers by a floating zone fiber drawing technique / J.S. Haggerty // Final Rep. NASA-CR-120948. – 1972.

101 Growth and characterization of single crystal refractory oxide fibers / M.M. Fejer, R.L. Byer, R.S. Feigelson, W. Kway // SPIE Proceedings. Advances in Infrared Fibers II. – 1982. – Vol. 320. – P. 50-55.

102 Laser-heated miniature pedestal growth apparatus for single-crystal optical fibers / M.M. Fejer, J.L. Nightingale, G.A. Magel, R.L. Byer // Review of Scientific Instruments. – 1984. – Vol. 55, Iss. 11. – P. 1791–1796.

103 Feigelson, R.S. Growth of fiber crystals / R.S. Feigelson // Crystal Growth of Electronic Materials. – Amsterdam: Elsevier, 1985. – P. 127.

-
- 104 Andreeva, M. Laser-Heated Pedestal Growth of Oxide Fibers / M. Andreeva, A.Hernandes // Springer Handbook of Crystal Growth. – Berlin: Springer, 2010. – Ch. 13. – P. 393–432.
- 105 Gasson, D. Oxide crystal growth using gas lasers / D. Gasson, B. Cockayne // Journal of Materials Science. – 1970. – Vol. 5– P. 100-104.
- 106 Nubling, R.K. Optical properties of single-crystal sapphire fibers / R.K. Nubling, A. Harrington // Applied Optics. – 1997. – Vol. 36, Iss. 24. – P. 5934-5940.
- 107 Andreeva M. Automatic diameter control system applied to the laser heated pedestal growth technique / M. Andreeva, L. Hernandez, A.Hernandes // Materials Research. – 2003. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 107-110.
- 108 Facet Appearance on the Lateral Face of Sapphire Single-Crystal Fibers during LHPG Growth / L.D. Iskhakova, V.V. Kashin, S.V. Lavrishchev, [et al.] // Crystals. – 2016 – Vol. 6, Iss. 9. – P. 101-113.
- 109 Merberg, G. Optical and mechanical properties of single-crystal sapphire optical fibers / G. Merberg, J. Harrington // Applied Optics. – 1993. – Vol. 32, Iss. 18. – P. 3201-3209.
- 110 Nie, C. D. Growth of single-crystal YAG fiber optics / C. D. Nie, S. Bera, J. A. Harrington // Optics Express. – 2016. – Vol. 24, Iss. 14. – P. 15522-15527.
- 111 Mileiko, S.T. Crystallization of fibres inside a matrix: a new way of fabrication of composites / S.T. Mileiko, V.I. Kazmin // The Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 2165-2172.
- 112 Mileiko, S.T. Structure and mechanical properties of oxide fibre reinforced metal matrix composites produced by the internal crystallization method / S.T. Mileiko, V.I. Kazmin // Composites Science and Technology. – 1992. – Vol. 45, Iss. 3. – P. 209-220.
- 113 Mileiko, S.T. Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites / S.T. Mileiko // Composites Science and Technology. – 2005. – Vol. 65, Iss. 15-16. – P. 2500-2513.
- 114 Kurlov, V.N. Growth of oxide fibers by the internal crystallization method / V.N. Kurlov, S.T. Mileiko, A.A. Kolchin, [et al.] // Crystallography Reports. – 2002– Vol. 47. – P. 53-62
- 115 Толстун А.Н. Высокотемпературные оксид-оксидные композиты : автореф. дис. ... к.т.н : 05.16.06. : защищена 03.03.10 / Толстун Александр Николаевич. – Черногловка, 2009. – 21 с.

-
- 116 Chang, R.S.F. Single-Crystal Fibers / R.S.F. Chang, N. Djeu// Infrared fiber optics. . – Washington, D.C.: CRC press, 1998. – Ch. 5. – P. 185-208.
- 117 Photran | Single Crystal Sapphire Optical Fiber: [сайт]. URL: <https://www.photran.com>
- 118 Micromaterials. Crystal fiber pioneers: [сайт]. URL: <http://www.micromaterialsinc.com/>
- 119 Fibercryst - High Power Laser Gain Module Taranis for Short Pulses Lasers: [сайт]. URL: <https://www.fibercryst.com/>
- 120 Kurlov, V.N. Growth of shaped sapphire crystals using automated weight control / V.N. Kurlov, S.N. Rossolenko // Journal of Crystal Growth. – 1997. – Vol. 173, Iss. 3-4. – P. 417-426.
- 121 Abrosimov, N.V. Automated control of Czochralski and shaped crystal growth processes using weighing techniques / N.V. Abrosimov, V.N. Kurlov, S.N. Rossolenko // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2003. – Vol. 46, Iss. 1-2. – P. 1-57.
- 122 Цивинский, С.В. Применение теории капиллярных явлений к получению изделий заданной формы непосредственно из расплава по методу А. В. Степанова / С.В. Цивинский // Инженерно-физический журнал. – 1962. – Т. 5, № 9. – С. 59-64.
- 123 Щелкин, Ю.Ф. Определение формы жидкого столбика при выращивании монокристаллов методом Чохральского из расплава со свободной поверхностью / Ю.Ф. Щелкин // Физика и химия обработки материалов. – 1971. – Т. 3. – С. 29—33.
- 124 Tatarchenko, Y. A. Dynamic Stability of Crystallization — The Basis of Shaped Crystal Growth / Y. A. Tatarchenko // Shaped Crystal Growth. Fluid Mechanics and Its Applications. – Berlin: Springer, 1993. – Ch. 1. – P. 19-43.
- 125 Surek, T. The edge-defined film-fed growth of controlled shape crystals / T. Surek, B. Chalmers, A. Mlavsky // Journal of Crystal Growth. – 1977. – Vol. 42. – P. 453-465.
- 126 Kuandykov, L.L. Shaped melt column optimal choice on the basis of an equilibrium growth angle value / L.L. Kuandykov , P.I. Antonov // Journal of Crystal Growth. – 2001. – Vol. 222, Iss. 4. – P. 852-861.
- 127 Rossolenko, S.N. Menisci masses and weights in Stepanov (EFG) technique: Ribbon, rod, tube / S.N. Rossolenko // Journal of Crystal Growth. – 2001. – Vol. 231. – P. 306-315.

-
- 128 Satunkin, G.A. Analysis of the dynamics of the controlled crystallization process using the Czochralski method // G.A. Satunkin, S.N. Rossolenko // *Crystal Research and Technology*. – 1986. – Vol. 21, Iss. 9. – P. 1125- 1138.
- 129 Стрюков, Д.О. Исследование капиллярных и волоконных менисков / Д.О. Стрюков, С.Н. Россоленко // *Материаловедение*. – 2012. – № 9. – С. 32-37.
- 130 Rossolenko, S.N. Numerical Analysis of Liquid Menisci in the EFG Technique / S.N. Rossolenko, G.M. Katyba, I.N. Dolganova, [et al.] // *Crystal Growth*. – London : IntechOpen, 2019. – Ch. 3. – P. 1–21
- 131 Ландау, Л.Д. Механика сплошных сред. Часть 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // *Теоретическая физика*. – М. : Гостехтеоретиздат, 1953. – 788 с.
- 132 Татарченко, В.А. Устойчивый рост кристаллов / В.А. Татарченко // Москва: Наука, 1988. – 240 с.
- 133 Satunkin, G.A. Determination of growth angles, wetting angles, interfacial tensions and capillary constant values of melts / G.A. Satunkin // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 255, Iss. 1-2. – P. 170-189.
- 134 Россоленко, С.Н. Анализ профильных кривых менисков для процесса выращивания кристаллов по способу Степанова. Часть II / С.Н. Россоленко, В.Н. Курлов, А.А. Асрян // *Материаловедение*. –2008. – Т. 10. – С. 2 – 8.
- 135 Россоленко, С.Н. Анализ профильных кривых менисков для процесса выращивания кристаллов по способу Степанова. Часть I / С.Н. Россоленко, В.Н. Курлов, А.А. Асрян // *Материаловедение*. –2008. – Т. 9. – С. 6 – 16.
- 136 Rossolenko, S.N. Analysis of the profile curves of the menisci for the sapphire tubes growth by EFG (Stepanov) technique / S.N. Rossolenko, V.N. Kurlov, A.A. Asrian // *Crystal Research and Technology*. – 2009. – Vol. 44, Iss. 7. – P. 689-700.
- 137 Rossolenko, S.N. Analysis of the profile curves of the menisci for the sapphire capillaries and fibers growth by EFG (Stepanov) technique / S.N. Rossolenko, V.N. Kurlov, A.A. Asrian // *Crystal Research and Technology*. – 2009. – Vol. 44, Iss. 7. – P. 701- 706.
- 138 Россоленко, С.Н. Определение уровня расплава из реального весового сигнала в автоматизированном процессе выращивания кристаллов по способу Степанова (EFG) и использование перемещения тигля в качестве управляющего воздействия / С.Н. Россоленко, Д.О. Стрюков, В.Н. Курлов // *Журнал Технической Физики*. – 2015. – Т.85, №6. – С.34–39.
- 139 Россоленко, С.Н. Определение реального радиуса кристалла из весового сигнала в процессе выращивания способом Степанова (EFG)» / С.Н.

Россоленко, Д.О. Стрюков, В.Н. Курлов // Журнал Технической Физики. – 2015. – Т.85, №6. – С.87–89.

140 Rossolenko, S.N. Estimating the real crystal radius from the weight signal in a course of growth process by the Stepanov (EFG) technique / S.N. Rossolenko, D.O. Stryukov, V.N. Kurlov // Crystal Research and Technology. – 2015. – Vol. 50, Iss.8. – P.641–644

141 Servo-controlled crystal growth by the Czochralski method estimating the state vector of the controlled object / S.N. Rossolenko, I.S. Pet'kov, V.N. Kurlov, B.S. Red'kin // Journal of Crystal Growth. – 1992. – Vol. 116, Iss. 1-2. – P. 185-190.

142 Owens, A. Growth Techniques / A. Owens // Compound Semiconductor Radiation Detectors. – CRC Press, 2012. – Ch.2. – P. 49-118.

143 Пат. 2552436 Российская Федерация, МПК С 30 В 15/24, С 30 В 15/34, С 30 В 29/62. Устройство для выращивания из расплава тугоплавких волокон со стабилизацией их диаметра / Курлов В.Н., Шикунова И.А., Стрюков Д.О. ; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН). – № 2014106723/05 ; заявл. 21.02.2014 ; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 16. – 1 с. : ил.

144 Kurlov, V.N Growth of sapphire and oxide eutectic fibers by the EFG technique / V.N. Kurlov, D.O. Stryukov, I.A. Shikunova // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 673. – P.12017.

145 Галахов, Ф.Я. Диаграммы состояния тугоплавких оксидов; справочник. Вып. 5. Двойные системы Ч.1 / Ф.Я. Галахов // Л.: Наука, 1985. – 284 с.

146 Kiiko, V.M. Evaluation of room temperature strength of oxide fibres produced by the internal crystallization method / V.M. Kiiko, S.T. Mileiko // Composites Science and Technology. – 1999. – Vol. 59, Iss. 13. – P. 1977-1981.

147 Стрюков, Д.О. Исследование зависимости прочности при изгибе от длины и диаметра сапфировых волокон, полученных методом Степанова / Д.О. Стрюков, В.М. Кийко // Физика и химия обработки материалов. – 2022. – № 5. – P. 47 – 52. DOI: 10.30791/0015-3214-2022-5-47-52

148 Кийко, В. М. Оксидные волокна для армирования жаропрочных композитов / В. М. Кийко, В. Н. Курлов, Д. О. Стрюков // Актуальные проблемы прочности. – Минск : УП"ИВЦ Минфина", 2022 . – Гл. 7. – С. 85–98. – ISBN: 978-985-880-240-0

149 Щетанов Б.В., Стрюков Д.О., Колышев С.Г., Мурашева В.В. Монокристаллические волокна оксида алюминия: получение, структура,

свойства // Все материалы. Энциклопедический справочник, Т. 4, 2014. С. 14-18

150 Klassen, N.V. Nanostructured Materials and Shaped Solids for Essential Improvement of Energetic Effectiveness and Safety of Nuclear Reactors and Radioactive Wastes / N.V. Klassen, A.E. Ershov, V.V. Kedrov, V.N. Kurlov, S.Z. Shmurak, I.M. Shmytko., O.A. Shakh-ray, D.O. Stryukov // in Current Research in Nuclear Reactor Technology in Brazil and Worldwide, Ed. by A. Z. Mesquita. – London : IntechOpen, 2013. – Chapter 11. – P. 251-278. – ISBN 978-953-51-0967-9

151 Photran | Sapphire Setup/Alignment Kit: [сайт]. URL: https://www.photran.com/photran_pages/product_pages/alignment_kit.html

152 Пат. 138570 Российская Федерация, МПК G 02 В 6/26. Устройство ввода излучения в сапфировое волокно / Стрюков Д.О., Шикунова И.А., Курлов В.Н. ; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН). – № 2013149749/28 ; заявл. 06.11.2012 ; опубл. 20.03.2014, Бюл. № 8. – 1 с. : ил.

153 Jackson, K.A. Transparent compounds that freeze like metals / K.A. Jackson, J.D. Hunt // Acta Metallurgica. – 1965. – Vol. 13, Iss. 11. – P. 1212-1215.

154 Growth of Shaped Oxide Eutectics by the EFG Technique / D.O. Stryukov [et al.] // 5th European Conference on Crystal Growth (ECCG-6) : Abstracts book. – Bologna, 2015. – P. 192.

155 Yang, J.M. Single crystal oxide and oxide/oxide eutectic fibers for high temperature composites / J.M. Yang // Journal of Materials and Product Technology. – 2001. – Vol. 16, Iss. 1–3. – P. 12–21.

156 High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified Al₂O₃/YAG eutectic composite / Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, [et al.] // Journal of Materials Science. – 1998– Vol. 33, Iss. 5. – P. 1217-1225.

157 Mechanical properties up to 1900 K of Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂/ZrO₂ eutectic ceramics grown by the laser floating zone method / M.C. Mesa, P.B. Oliete, V.M. Orera, [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2011– Vol. 34, Iss. 9. – P. 2081-2087.

158 Fracture characteristics of Al₂O₃/YAG composite at room temperature to 2023 K / S. Ochiaia, Y. Sakaib, K. Satob, [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2005– Vol. 25, Iss. 8. – P. 1241–1249.

159 Maier, A.A. Melting behavior and crystal growth of YAlO₃ / A.A. Maier, I.G. Savinova // Inorganic Materials. – 1996– Vol. 32, Iss. 10. – P. 1230-1232.

-
- 160 Wu, P. Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems / P. Wu, A.D. Pelton // Journal of Alloys and Compounds. – 1992– Vol. 179, Iss. 1-2. – P. 259-287.
- 161 Lin, L. Phase diagram estimation of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system / L. Lin, Z.J. Tang, W.Y. Sun, [et al.] // Physics and Chemistry of Glasses. – 1999– Vol. 40, Iss. 3. – P. 126-129.
- 162 Directional Solidification and Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic In Situ Composite by Laser Zone Remelting / H.J. Sua, J. Zhang, Y. Deng, [et al.] // The Journal of Alloys and Compounds. – 2010– Vol. 654-656. – P. 1347–1350.
- 163 Microstructures and mechanical properties of directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ eutectic ceramic by laser floating zone melting with high temperature gradient / H. Su, Q. Ren, J. Zhang, [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2017– Vol. 37, Iss. 4. – P. 1617-1626.
- 164 Rapid Fabrication of Eutectic Ceramic Structures by Laser Engineered Net Shaping / F. Niu, D. Wu, G. Ma, [et al.] // Procedia CIRP. – 2016– Vol. 42. – P. 91–95.
- 165 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ fiber for dental porcelain reinforcement / I. S. Medeiros, L.A. Luz, H.N. Yoshimura [et al.] // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2009– Vol. 2, Iss. 5. – P. 471-477.
- 166 Твердофазный способ получения слоистого композита на основе ниобия с оксидными волокнами, полученными методом Степанова / В.П. Коржов [и др.] // 9-я Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (МРФР-2018) : сб. тр. – 2018. – С. 8.
- 167 Разработка (Nb-Al)-композита с оксидными волокнами / В.П. Коржов, В.Н. Курлов, Д.О. Стрюков, В.М. Кийко // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. – 2018. – Т. 23, № 123. – С. 427-431.
- 168 Пат. 2751062 Российская Федерация, МПК С 22 С 49/02, С 22 С 49/12. Высокотемпературный слоисто-волокнистый композит, армированный оксидными волокнами, и способ его получения / Кийко В.М., Коржов В.П., Стрюков Д.О., Шикунов С.Л., Шикунова И.А., Курлов В.Н. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – № 2020137869 ; заявл. 17.11.2020 ; опубл. 07.07.2021, Бюл. № 19. – 13 с. : 6 ил.

169 Коржов, В.П. Структура слоистых композитов Mo–Si–B и Nb–Si–B / В.П. Коржов, В.М. Кийко // Российской академии наук. Серия Физическая. – 2017. – Т. 81, № 11. – С. 1513–1521.

170 Рудицин, М.Н. Справочное пособие по сопротивлению материалов / М.Н. Рудицин // Минск : Вышэйшая школа, 1970. – 630 с.

171 Кийко, В.М. Оценка эффективной поверхностной энергии материалов в условиях изгиба / В.М. Кийко // IX Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов": сб. тр. – Черногловка, 2016. – С. 156.