

УДК 538.539.2 539.3

КОМПОЗИТЫ И НАНОСТРУКТУРЫ

С.Т.Милейко

Институт физики твёрдого тела РАН

COMPOSITES AND NANOSTRUCTURES

S.T.Mileiko

Institute of Solid State Physics of RAS, Chernogolovka, Moscow distr., Russia

История материаловедения композитов (композитоведения), начавшаяся рождением наноструктурированных волокон, графитовых и борных, предоставляет непрерывный ряд примеров родства технологии композитов и нанотехнологий. Наноструктуры волокна, матрицы и границы раздела во многом определяют уникальные характеристики композитов. Осознание и понимание этого – необходимый этап накануне нового скачка характеристик конструкционных композитов и появления нового разнообразия технологий получения композитов и композитных конструкций. Предлагаются лишь некоторые из примеров указанного выше рода, продолжение – автор надеется – последует в виде новых достижений композитоведения и нанотехнологий (с. 6–37; ил. 30).

Ключевые слова: композиты, наноструктуры, волокна, граница раздела, прочность, модули упругости, авиационное.

The history of science of composites, which started with the development of nano-structured nano-structured fibres, those being of carbon and boron, has provided us with a continuous row of the examples of close relationships between composite technologies and nanotechnologies. Nanostructures of fibres, matrix and fibre/matrix interfaces determine unique properties of the composites. If we are now on the eve of a new jump of the characteristics of structural composites and a variety of new fabrication technologies, we have to realize an importance of the composite-nano interactions.

Only some examples of the nature mentioned above are the subject of the paper. The author hopes that the continuation in a form of a new advance in the field of composites will follow.

Keywords: composites, nanostructures, fibres, interface, strength, elastic moduli, aviation.

1. Введение

Современные композиты, которым предшествовали здравствующие поныне стеклопластики [1] и прародители которых упоминаются в Библии [2], начались с появления в начале второй половины прошлого столетия наноструктурированных волокон, борных и углеграфитовых, последовавших за пионерской работой Галли [3] в США и усилиями команды Вотт – Джонсон – Филлипс, работавшей в Фарнборо [4]. В дальнейшем своём развитии конструкционные волокнистые композиты всё более поглощали наноструктурированные компоненты, выходя за пределы волокна, внедряясь и в границу раздела, и в матрицу. Всё это, вместе со многими другими факторами, обеспечило их успехи на инженерной сцене, переходящие иногда в триумфы (об одном глобальном триумфе – триумфе углеволокон – рассказывается в статье А.Келли в настоящем выпуске журнала [5]). Безусловно, заявленная в заголовке данной статьи тема не может быть в полной мере раскрыта в рамках одной статьи, написанной одним автором, пусть он и будет главным редактором журнала «Композиты и наноструктуры», – иначе не было бы смысла запускать этот новый проект. Поэтому автор, основываясь в большой степени на личном опыте и личных пристрастиях, представляет ниже своё понимание предмета, концентрируя внимание главным образом на конструкционных композитах, построенных на волокнах.

Таблица 1

Температуры плавления, модули упругости
и плотности различных веществ

Вещество	Температура плавления, °С	Модуль Юнга, E , ГПа	Плотность, ρ , кг/м ³ ·10 ⁻³	E/ρ , (м/с) ²
Металлы				
Fe	1536	200	7,87	25,4
Al	660	70	2,7	26,0
Ti	1665	100	4,5	22,2
Ni	1455	200	8,9	22,5
Mg	650	45	1,74	25,9
W	3400	410	19,3	21,2
Mo	2620	330	10,2	32,4
Nb	2415	82	8,57	9,6
Be	1287	240	1,85	130
Керамики				
TaC	4255	550	14,3	38,5
HfC	3890	450	12,6	35,7
NbC	3615	500	7,56	66,1
TiC	3260	490	4,92	100,0
TaB ₂	3040	690	11,70	59,0
α -BN	3000	86	2,29	37,5
TiB ₂	2850	540	4,45	121,3
MgO	2825	290	3,65	9,4
SiC	2600	460	3,2	143,8
B ₄ C	2470	450	2,5	180
B	2300	400	2,7	148,1
Al ₂ O ₃	2050	400	3,97	100,8
MoSi ₂	2020	440	6,1	72,1
Si ₃ N ₄	1877	385	3,2	120,3

2. Волокна

Основой современных композитов являются конструкционные волокна, главными характеристиками которых являются модуль Юнга, прочность при комнатной температуре, прочность и сопротивление ползучести (крипостойкость) при повышенных и высоких температурах.

Модуль упругости является структурно-нечувствительным свойством, он определяется природой межатомного взаимодействия (табл. 1), и потому упругие характеристики материала не зависят от той формы, в которой он представлен. Следует в данном контексте лишь заметить, что многие конструкции должны сохранять свою изначальную форму, которая обеспечивает выполнение их функций, – отсюда требования к жёсткости материала (модули упругости). Гибкие элементы конструкций не должны терять устойчивость, которая также зависит от жёсткости материала. Поскольку масса конструкции для многих движущихся объектов является критичной величиной, очень часто важна не величина модуля упругости сама по себе, а величина удельного модуля, т.е.

модуля, отнесённого к плотности материала. По этой характеристике металлы и сплавы уступают керамикам* и весьма существенно.

С точки зрения разрушения и прочности, волокно и 3-мерное тело ведут себя принципиально разным образом. Прежде всего – масштабный эффект, продемонстрированный в классических опытах Гриффитса (начало 20-х годов прошлого столетия) на стеклянных волокнах: характерный размер дефекта (например, надреза или трещины), определяющего прочность хрупкого тела, уменьшается с уменьшением диаметра волокна. Важным является второе обстоятельство: волокно, будучи квазиодномерным образованием, населено определённым образом упорядоченными дефектами, расположенными «в линию». Конструируя композит, этим пользуются, как правило, не задуываясь, принимая как данность.

Высокопрочные конструкционные волокна могут иметь аморфную (стекло), монокристаллическую (сапфир) или поликристаллическую структуру. В последнем случае (углерод, бор, оксиды) волокна, как правило, наноструктурированы. Получилось ли так изначально в результате «естественного отбора» или было результатом целенаправленной «селекции», сейчас это не имеет особого значения. Существенное значение имеет сам факт наноструктурированного состояния и связанной с ним (соотношением Холла – Петча, например) высокой прочности волокон. Аналогии с живой природой имеют здесь двойной смысл: в обзоре Каррея [6], посвящённом структуре и механическим свойствам конструктивных элементов животных и растений, приводятся многочисленные наноструктуры этих элементов, прекрасно выполняющих свои механические и другие функции в «расчётных» условиях.

Ниже мы весьма кратко опишем методы получения, структуру и механические свойства неорганических волокон, акцентируя внимание на наноструктурной составляющей и понимая, что сколь угодно полное изложение предмета выходит далеко за рамки этой статьи.

2.1. Углеволокна

Наиболее известное наноструктурированное волокно – углеграфитовое, лапидарным образом описанное Келли в работе [5]. Здесь лишь заметим, что все три хорошо известных типа углеволокон, различающиеся между собой по типу прекурсора – полиакрилонитрил, целлюлоза и мезофазный пек, – являются объектами с характерным размером структуры в десятки-сотни нанометров. Основы современного понимания структуры углеволокон были заложены Руландом [7]. Графит в волокне имеет так называемую турбостратную форму: соседние графитовые слои повёрнуты на некоторый угол вокруг нормали к слою. В модели Руланда кристаллиты турбостратного графита упакованы таким образом, что образуют слои протяжённостью несколько микрометров и толщиной порядка нанометров.

Требование высокой жёсткости волокна часто вступает в противоречие с требованием высокой прочности: производимые в настоящее время углеволокна укладываются в область, схематически изображённую на рис. 1 на плоскости *модуль Юнга – прочность*. Зависимость модуля упругости от структуры волокна очевидна: чем лучше ориентированы графитовые слои относительно оси волокна, тем выше модуль упругости. Прочность волокна зависит от многих параметров структуры, но, по-видимому, основную роль в снижении потенциально высокой прочности современ-

* Термин *керамика* давно потерял свой изначальный смысл, и сегодня керамикой можно назвать любой конструкционный материал, за исключением металлов и полимеров. Как правило, керамики основаны на оксидах (включая стекло), карбидах, нитридах и т.п. хрупких веществах.

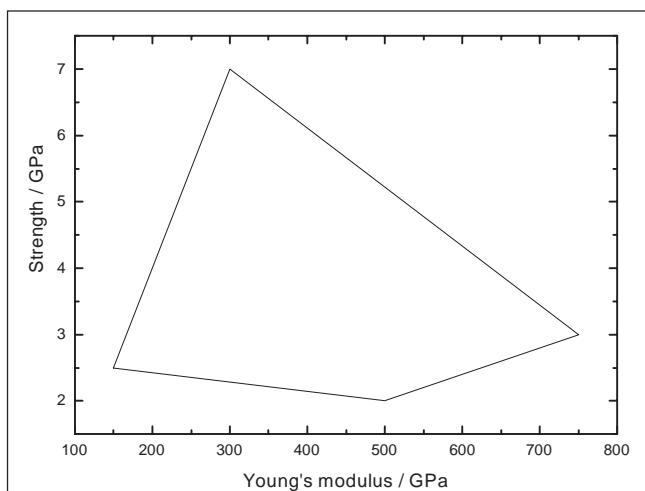


Рис. 1. Поле величин модуля Юнга и прочности углеволокон, выпускаемых в настоящее время различными производителями

A field of the Young's modulus and tensile strength values for carbon fibres commercially available at the present time

вателей первых волокон говорить об аморфной структуре бора в волокне) определяет высокую прочность волокна на малой длине. Разнообразные дефекты – Цирлин [10] установил четыре их типа (наиболее грубые – макрокристаллические домены, далее идут радиальные трещины, дефекты подложки, включения в борной матрице) – снижают его прочность, определяют зависимость прочности от длины. Нанокристаллическая структура волокна огрубляется в результате рекристаллизации, активно протекающей при температурах 700–800 °С; это приводит к резкому падению прочности. Волокна бора обычно имеют диаметр 100–140 мкм, что делает технологию их применения совершенно отличной от технологии применения композитов с углеволокном. Наиболее рациональное применение этих волокон – в алюминиевой матрице. Бороалюминиевые композиты относительно дороги, однако в некоторых аэрокосмических применениях они могут быть весьма эффективными.

2.3. Волокна карбида кремния – I

Волокна SiC могут быть получены примерно по той же схеме, что и волокна бора, с использованием реакции разложения CH_3SiCl_3 на нагретой вольфрамовой (волокна SiC/W) или угольной нити (SiC/C). Карбид кремния при определённых условиях осаждения (1200–1400 °С) формирует столбчатую радиально-ориентированную наноструктуру с поперечным размером 40–50 нм в окрестности подложки и 90–100 нм вдали от неё и с размером вдоль радиуса – несколько микрометров [11]. Волокно рекристаллизуется при более высоких температурах, нежели волокно бора; поэтому оно используется в композитах с матрицами на основе титана и алюминидов титана, предназначенных для работы при повышенных температурах. Взаимодействие карбида кремния с титаном с образованием силицидов титана и резким падением прочности волокна заставляет усложнять волокно, организуя процесс осаждения карбида кремния таким образом, чтобы внешние слои волокна имели избыток углерода. Эта внешняя многослойная структура общей толщи-

ных волокон играют дефекты волокна, размер которых существенно превосходит характерный размер структуры волокна. Это наблюдалось с самого начала истории углеволокна [8], об этом же свидетельствуют данные о прочности нитевидных кристаллов графита, величина которой достигает 21 ГПа при модуле Юнга 980 ГПа [9]. Обычно диаметр углеволокон лежит в пределах от 8 до 10 мкм, что позволяет использовать их в текстильных формах.

2.2. Волокна бора

Волокна бора получают CVD-методом – осаждением на вольфрамовую нить продукта восстановления хлорида бора водородом при температуре между 1000 и 1300 °С. Наноструктура бора (размер кристаллитов, полученных при соответствующих условиях осаждения, составляет около 3 нм, и это заставляло некоторых исследователей

ной 1–3 мкм [12] обеспечивает в композите формирование барьерного слоя карбида титана, предотвращающего взаимодействие карбида кремния с титаном.

Несмотря на труднопреодолимые технологические и экономические проблемы использования композитов с такими волокнами и матрицами на основе титана в качестве материала лопатки компрессора высокого давления газотурбинного двигателя, надежды на успех в этом направлении сохраняются.

2.4. Волокна карбида кремния – II

Яджима, по-видимому, первым осуществил процесс пиролиза тонкой нити из кремнийсодержащего полимера в целях получения высокопрочного волокна карбида кремния диаметром около 10 мкм [13]. Волокна Яджимы положили начало семейству коммерческого продукта Nicalon. Обычно волокна этого типа состоят из кристаллов SiC с характерным размером 1,7–3 нм, а также избыточного углерода и диоксида кремния [14]. Углерод при высоких температурах окисляется, выход оксида углерода из объёма волокна сопровождается нарушениями структуры; это ограничивает применение такого типа волокна температурой примерно 1300 °С.

В последнее время разработано волокно Hi-Nicalon типа S [15], практически свободное от кислорода и почти стехиометрическое. На порядок более дорогое, чем обычные волокна этого типа, новое волокно обещает быть хорошим армирующим средством для высокотемпературных композитов типа SiC–SiC.

Общее представление о механических характеристиках тонких волокон SiC дают данные, приведённые на рис. 2. Высокотемпературные характеристики этих волокон сильно различаются. Как правило, они сохраняют высокую кратковременную прочность до температур 1000–1200 °С.

2.5. Оксидные волокна – I

Конструкционные поликристаллические оксидные волокна привлекательны потенциально высокими механическими характеристиками и сопротивлением окислению. Известные волокна содержат оксиды алюминия и кремния (в том числе – муллит) в разных пропорциях. Технология получения таких волокон включает в себя процессы спиннинга, пиролиза, спекания; в результате возникает типичная наноструктура. Наилучшие, с точки зрения жаропрочности, волокна состоят в основном из муллита. К ним относится, в частности, волокно под торговой маркой Nextel 720, сохраняющее наноструктурированное состояние (размер кристаллов – десятки нанометров) до температуры 1200 °С. Оксид-оксидные композиты на базе этих волокон могут работать длительно (десятки часов) при температурах до 1100 °С и относительно кратковременно (сотни часов) – до 1200 °С [16].

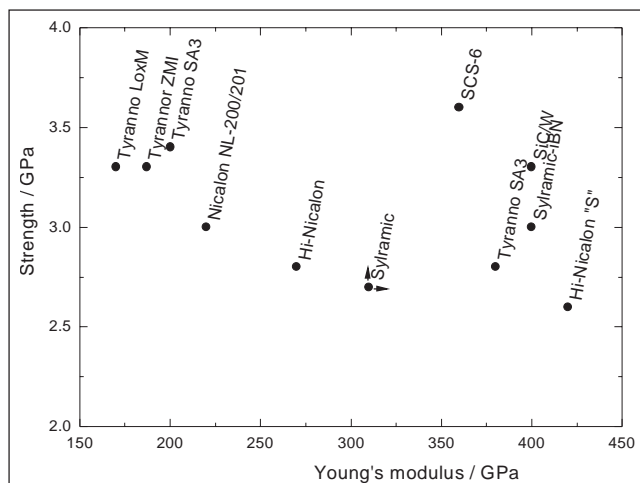


Рис. 2. Поле величин модуля Юнга и прочности известных волокон карбида кремния (по данным [12] и [15])
A field of the Young's modulus and tensile strength values for known silicon carbide fibres (data taken from Refs [12] and [15])

2.6. Оксидные волокна – II

Кристаллизацией расплава могут быть получены монокристаллические и эвтектические волокна, которые, несомненно, представляют наибольший интерес с точки зрения разработки высокожаропрочных композитов. Известен целый ряд методов кристаллизации волокон, большинство из них в силу разных причин ведёт к весьма трудоёмким технологиям и соответственно слишком дорогим волокнам, для того чтобы их использовать в качестве конструктивных. К таковым относятся методы, получившие в английской литературе названия EFG, μ -PD и LHPG.

2.6.1. EFG (Edge Feeding Growth – рост с кромочным питателем)

Метод впервые был применён для получения сапфировых волокон около 40 лет назад [17], хотя общая концепция такого рода методов была сформулирована А.В.Степановым ещё до Второй мировой войны. (Заметим, во-первых, что Степанов рассматривал кристаллизацию металлических сплавов, и, во-вторых, авторы [17] разработали EFG применительно к кристаллизации волокон, не зная, по-видимому, русских работ.) В концепции Степанова присутствует формообразователь, задающий форму изделия, и капиллярный столб между ним и кристаллизовавшейся частью изделия (рис. 3). Существенным элементом в технологии [17] является фиксированное положение зоны роста, не зависящее от расхода расплава, что достигается выносом этой зоны в определённую плоскость капилляром. Оказывается, что устойчивый рост сапфирового волокна по схеме, изображённой на рис. 3, имеет место при скоростях кристаллизации, не превышающих 0,5–1,0 мм/с. Это означает, что производительность процесса, даже если кристаллизуются одновременно десятки волокон, мала, а стоимость волокон – высокая.

2.6.2. μ -PD (μ -pulling down – микровытягивание волокон)

Метод, изобретённый и развитый японскими авторами (например, [18]), есть, по существу, схема, представленная на рис. 3, если её повернуть на 180° вокруг горизонтальной оси. Авторы метода утверждают, что в этом случае удастся уменьшить термические напряжения в волокне и получить волокна из неконгруэнтно-плавящихся оксидов. Один из авторов метода утверждает, что на этом пути не может быть достигнута более высокая производительность процесса, чем в методе EFG.

2.6.3. LHPG (Laser heated pedestal growth – рост из нагреваемого лазером торца стержня)

Убрав тигель из схемы (см. рис. 3) и заменив его стержнем-заготовкой, а также направив луч CO₂-лазера на торец стержня, получим схему LHPG, впервые применённую около 30 лет назад для выращивания рубиновых волокон с сапфировой оболочкой [19]. Уже само описание полученного объекта отсылает эту методику в область технологии получения неконструктивных волокон.

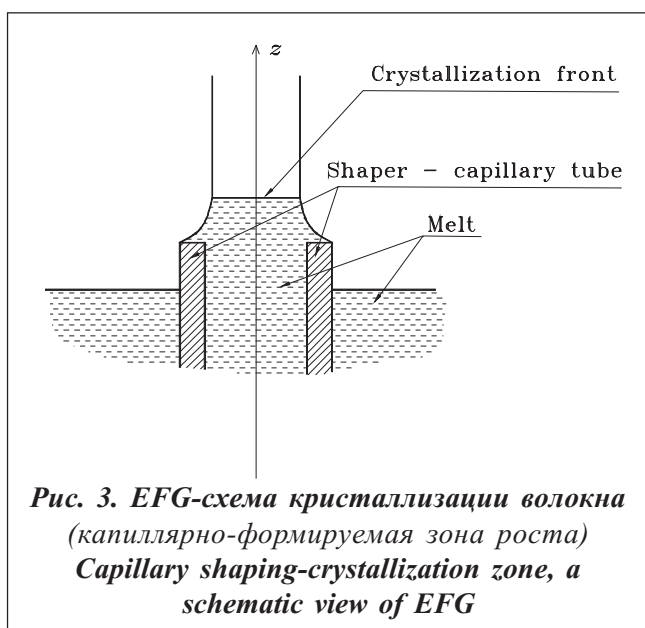


Рис. 3. EFG-схема кристаллизации волокна (капиллярно-формируемая зона роста)
Capillary shaping-crystallization zone, a schematic view of EFG

2.6.4. Метод внутренней кристаллизации (МБК)

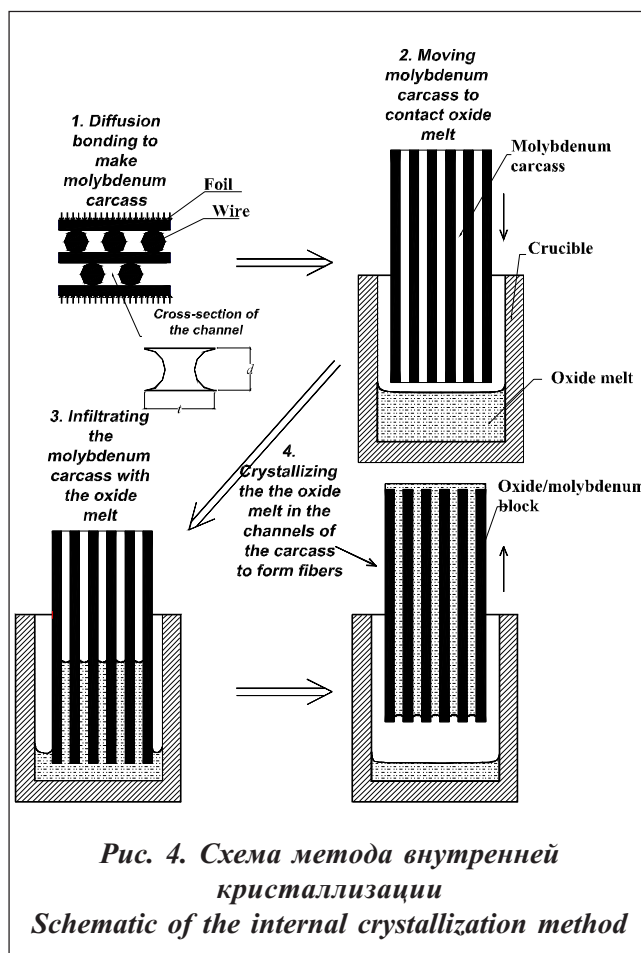
Метод изобретён автором и его покойным аспирантом В.И.Казьминым в ИФТТ РАН. Схематически он впервые описан в работе [20]. В отличие от перечисленных выше, он позволяет одновременно кристаллизовать тысячи и десятки тысяч волокон (не слишком жёсткие ограничения накладывают габариты оборудования) и превращает основную стадию технологии получения волокна в технологию, во многом аналогичную технологии получения трёхмерных (или двумерных) монокристаллов с вытекающими для стоимости продукта последствиями, т.е. делает волокна конструкционными.

Схематически метод внутренней кристаллизации представлен на рис. 4. Молибденовый каркас с непрерывными каналами в нём, который легко получается, например, диффузионной сваркой пакета, набранного из слоёв молибденовой фольги и проволоки (шаг 1 на рис. 4), пропитывается расплавом оксида под действием капиллярных сил (шаг 2 и 3). Затем расплав оксида кристаллизуется в каналах, образуя волокна (шаг 4). Наконец волокна извлекаются из молибденового каркаса путём растворения молибдена в смеси кислот.

Методом внутренней кристаллизации получены сапфировые [21], гранатовые [22, 23] и муллитовые [24] монокристаллические волокна, а также ряд эвтектических оксидных волокон [25]. Исследованы микроструктура, её формирование в процессе кристаллизации, влияние дефектов волокна на его прочность, возможность залечивания поверхностных дефектов путём нанесения покрытий (что является достаточно известной процедурой) или организацией специального взаимодействия с матрицей. Последнее не всегда принимается во внимание, хотя понимание того, что поведение волокна при его нагружении в свободном состоянии и в матрице различно, существовало, по-видимому, всегда [26].

Некоторые из полученных в этих работах результатов важны для конструирования высокотемпературных композитов. Укажем, в частности, на следующее.

1. При охлаждении волокна в молибденовой матрице радиальный температурный градиент из-за отвода тепла в молибденовую матрицу приводит, во-первых, к большим остаточным напряжениям, снижающим прочность волокна, и, во-вторых, к вытеснению легкоплавких компонентов расплава к периферии волокна. Первый фактор может быть частично смягчён отжигом волокна (рис. 5); второй важно учитывать при выборе технологических режимов таких оксидов, как муллит (рис. 6) и гранат (рис. 7). Стеклофаза в муллите возникает из-за возможных проблем со стехиометрией расплава, эвтектические включения в гранате возникают при кристаллизации



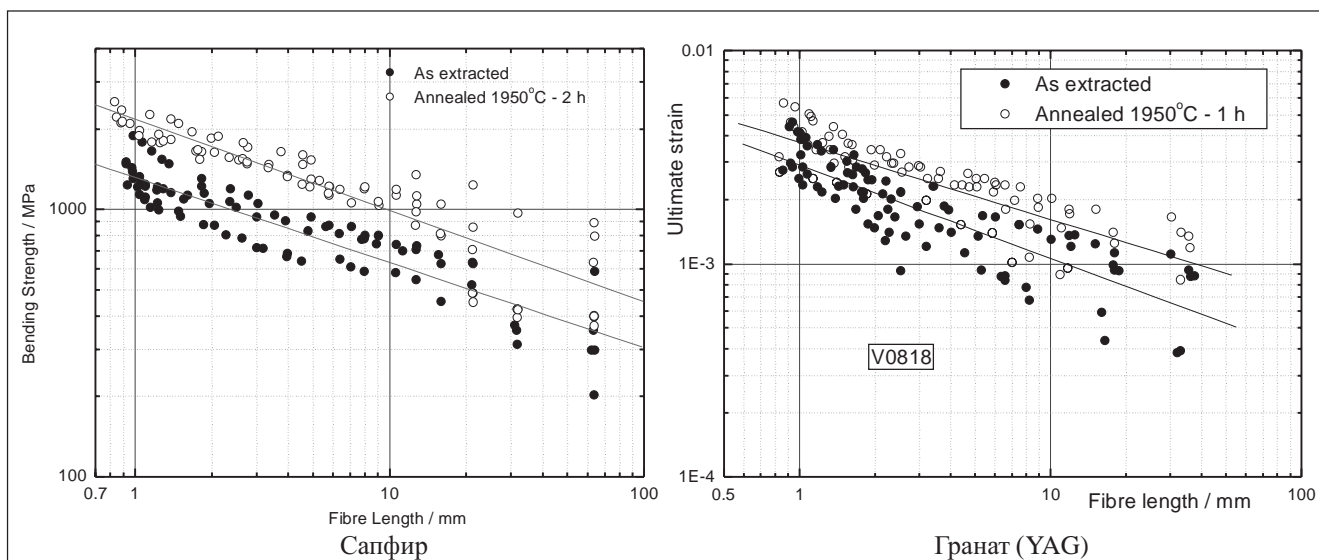


Рис. 5. Масштабная зависимость прочности сапфирового волокна в исходном состоянии и после отжига, уменьшающего остаточные напряжения; предельная деформация в зависимости от длины YAG-волокна для исходных волокон и волокон после отжига
Scale dependence of sapphire fibre strength, as extracted and annealed to decrease permanent stresses. Ultimate strain versus fibre length for as extracted and annealed YAG fibres

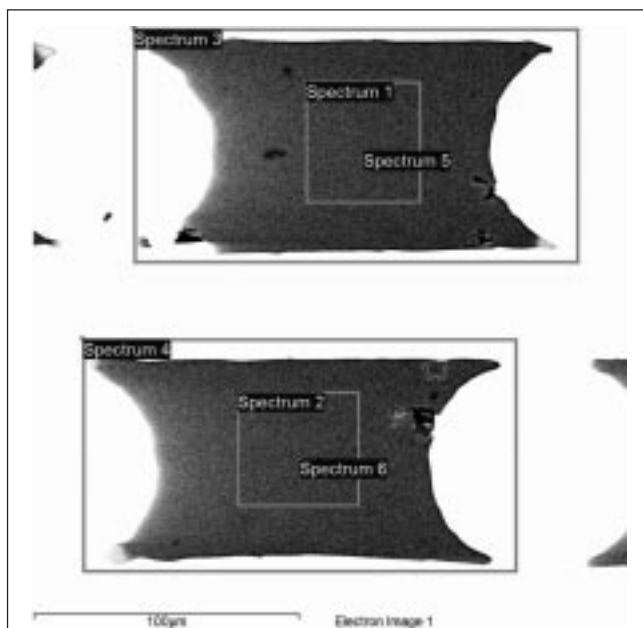


Рис. 6. Поперечное сечение муллит-молибденового блока, демонстрирующее монокристаллическую основную часть волокна и включения стеклофазы в его углах
A cross-section of a mullite/molybdenum block revealing the single crystalline main part of the fibres and glassy phase inclusions in the fibre corners

перегретого расплава, который может при этом распадаться на перовскит и корунд. Соответствующим выбором режимов кристаллизации эти включения исключаются.

2. Зависимость прочности волокна от длины в случае МВК-волокон, в силу особенностей кристаллизации, достаточно сильная (см. рис. 5). Поэтому, конструируя композит, необходимо обеспечивать нагружение высокопрочных коротких отрезков волокна.

3. При кристаллизации эвтектических волокон имеет место обычная зависимость характерного размера структуры от скорости кристаллизации: с увеличением скорости кристаллизации уменьшается характерный размер структуры (рис. 8), что должно вести к росту прочности с увеличением скорости кристаллизации, если внешние причины не нарушают эту закономерность. Недавние эксперименты на эвтектике Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2 [27] прекрасно это подтверждают. Однако упомянутые выше проблемы МВК, связанные с большими термическими напряжениями, не позволяют без специальных усовершенствований основной технологической схемы воспользоваться этим преимуществом скоростной

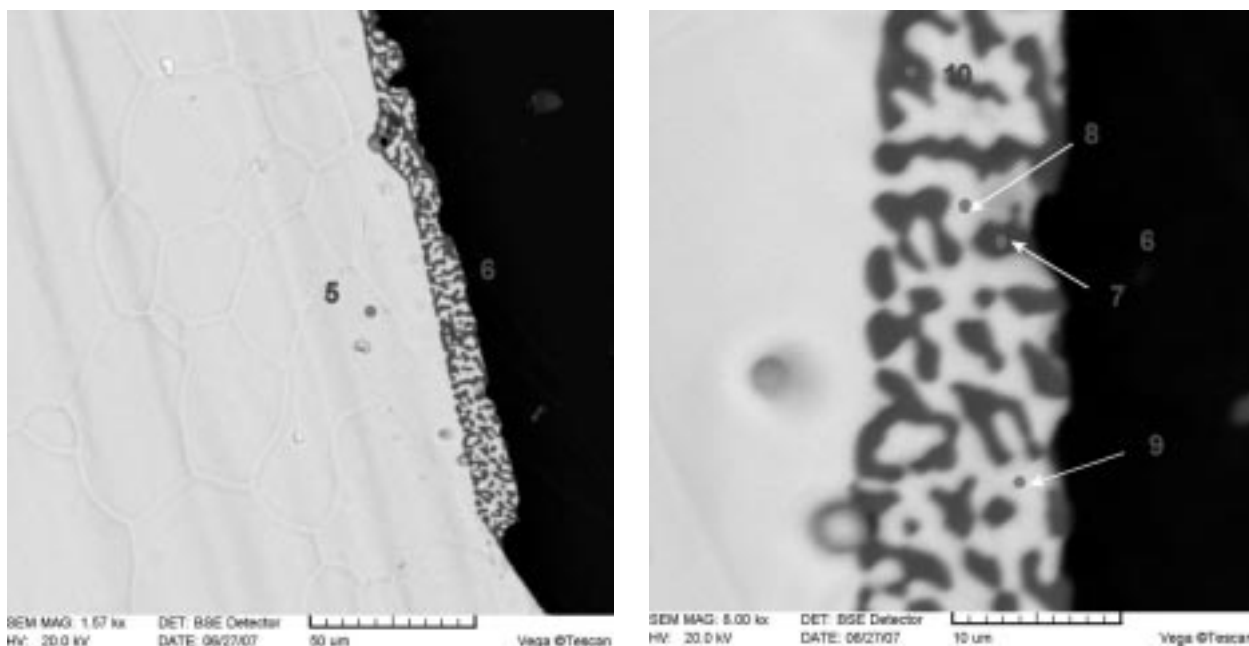


Рис. 7. Волокно иттрий-алюминиевого граната, полученное с некоторым перегревом расплава. Угол волокна (наиболее холодная часть оксид-молибденового блока, рис. 4) содержит многофазное включение

A fibre of YAG obtained at small overheating of the melt. The fibre corner (the coldest part in a cross-section of the oxide/molybdenum block, рис. 4) contains a multi-phased inclusion

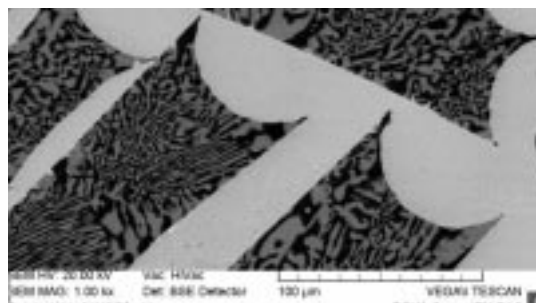
кристаллизации. Прочность растёт со скоростью вытягивания (в установке с определённым осевым температурным градиентом) до некоторой величины, затем начинается её падение (рис. 9). Усовершенствование техники кристаллизации волокна, несомненно, позволит воспользоваться наноплодами в эвтектических волокнах.

Одна из основных механических характеристик оксидного волокна – сопротивление высоко-температурной ползучести. Сопротивление ползучести поликристаллического (наноструктурированного) волокна определяется стабильностью его структуры до определённой температуры (см. раздел 2.5) и особенностями механизмов ползучести поликристаллов, которые также ограничивают рабочую температуру такого типа волокон. В монокристаллах работают иные механизмы ползучести, не связанные с зернограничными процессами. Это делает монокристаллические волокна первым кандидатом на роль армирующего средства в ультравысокотемпературных материалах. Действительно, сравнение характеристик ползучести моно- и поликристаллических волокон (рис. 10 и рис. 11) на фоне соответствующих характеристик 3-мерных образцов монокристаллов (рис. 12) даёт достаточно полную картину поведения моно- и нанокристаллов оксидов в условиях ползучести. В этой связи следует заметить, что:

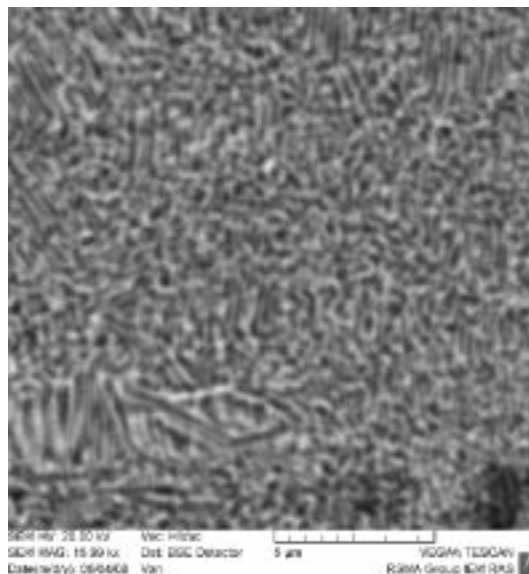
1) здесь и далее термин «сопротивление ползучести» означает напряжение, вызывающее 1% деформации ползучести за 100 ч;

2) сопротивления ползучести монокристаллических МВК-волокон и массивных монокристаллов практически совпадают;

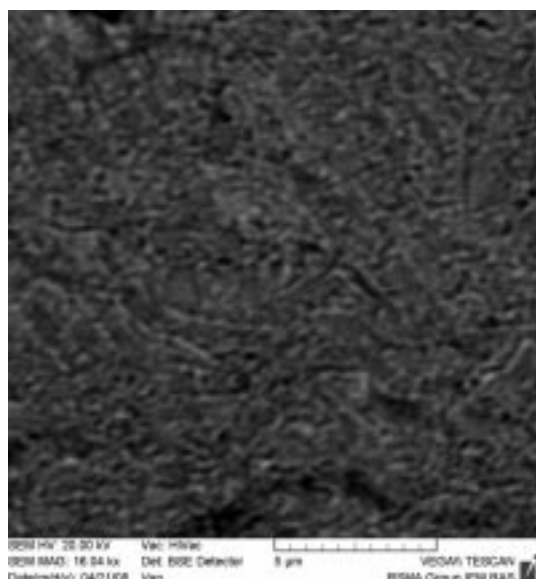
3) температура, при которой полученные монокристаллические волокна сохраняют высокие механические свойства, достигает 1600 °С. Это означает, что правильное конструирование ком-



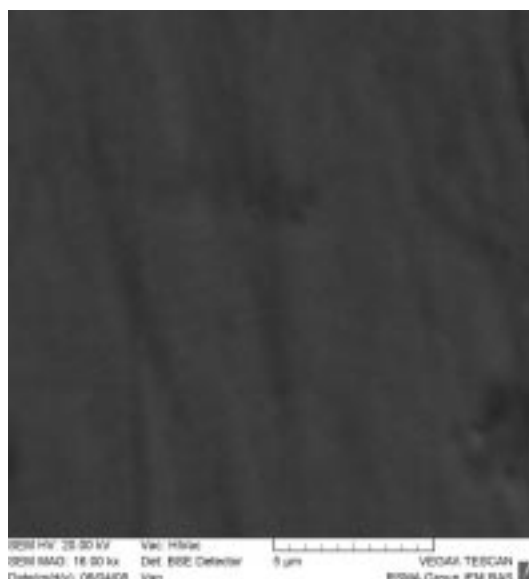
L0068, 1.37 мм/мин



L0069, 27 мм/мин



S0174, 220 мм/мин



S0177, 1020 мм/мин

Рис. 8. Микроструктуры эвтектических Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ волокон, полученных с различными скоростями вытягивания. Уменьшение характерного размера микроструктуры до десятков нанометров (скорости вытягивания между 220 и 1020 мм/мин) приводит в конкретных условиях наблюдения на стереоскане к некоторой размытости изображения
The microstructures of Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ -eutectic fibres obtained at various pulling rates. Decreasing a characteristic size of the microstructure to tens nanometers, which corresponds to pulling rates between 220 and 1020 mm/min, yields, at the particular conditions of the observations in scanning electron microscope, the lost of a clarity of the picture

позита (матрица, граница раздела, волокно, геометрия структуры и т.д.) обеспечит указанную температуру использования композитов;

4) монокристаллические волокна имеют преимущество по рабочим температурам (по условиям сопротивления ползучести) перед поликристаллическими примерно на 400 °С;

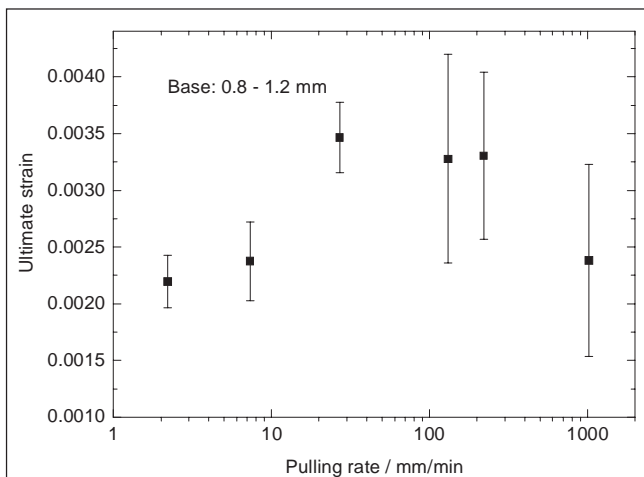


Рис. 9. Зависимость предельной деформации (на базе около 1 мм) эвтектического волокна $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ от скорости вытягивания при кристаллизации $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ – eutectic fibre: the ultimate strain versus pulling rate at the crystallization process

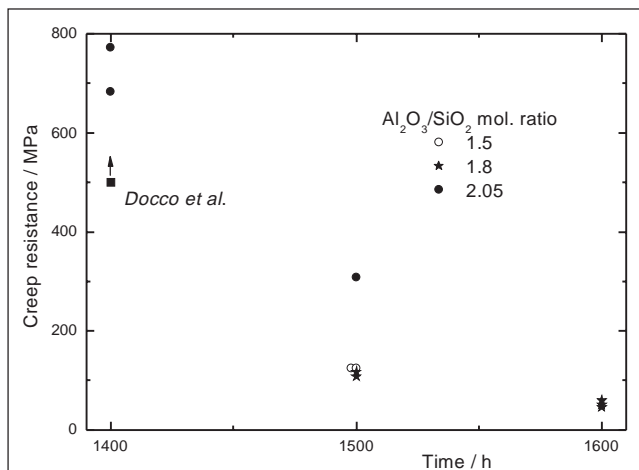


Рис. 10. Сопротивление ползучести муллитовых волокон, кристаллизованных из исходной смеси порошков с различными мольными отношениями Al_2O_3/SiO_2 . Точка, отмеченная как Docco et al., – единственная экспериментальная точка, полученная в испытаниях образца монокристаллического муллита
Creep resistance of mullite fibres crystallized from the precursors with various Al_2O_3/SiO_2 molar ratios. The point marked Docco et al. is the only one obtained in testing a mullite single crystal

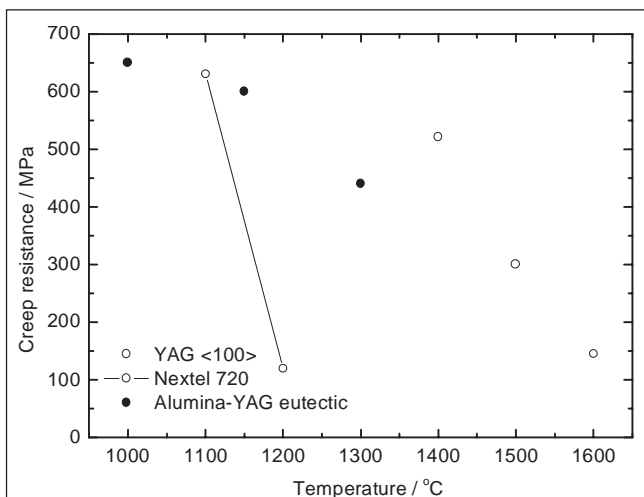


Рис. 11. Сопротивление ползучести монокристаллических волокон иттрий-алюминиевого граната (YAG), эвтектических Al_2O_3 -YAG волокон и поликристаллических муллитовых волокон Nextel 720, данные по которым вычислены на основании экспериментальных результатов, опубликованных в [16]
Creep resistance of single crystalline yttrium-alumina garnet (YAG), alumina-YAG eutectic fibres and mullite-based polycrystalline fibres Nextel 720; the latter was calculated by using experimental data published in [16]

5) данные по ползучести массивных образцов построены на основании экспериментальных результатов, опубликованных Корманом (Gorman [28]), Докко с соавт. (Dokko et al [29]), Харадой с соавт. (Harada et al [30]).

2.7. Нановолокна

Первым объектом, приближающимся к наноразмерам, были нитевидные кристаллы с диаметром около 1 мкм, которые начали интенсивно исследоваться в 1960-е гг., и эти работы продолжались несколько десятилетий, до тех пор, пока не была обнаружена их канцерогенность [31, 32], заставившая практически прекратить работы в направлении технологического использования этих совершенных кристаллов с прочностью, близкой к предельной (иногда называемой *теоретической*).

Ещё более совершенными и по-своему уникальными кристаллами оказались нанотрубки;

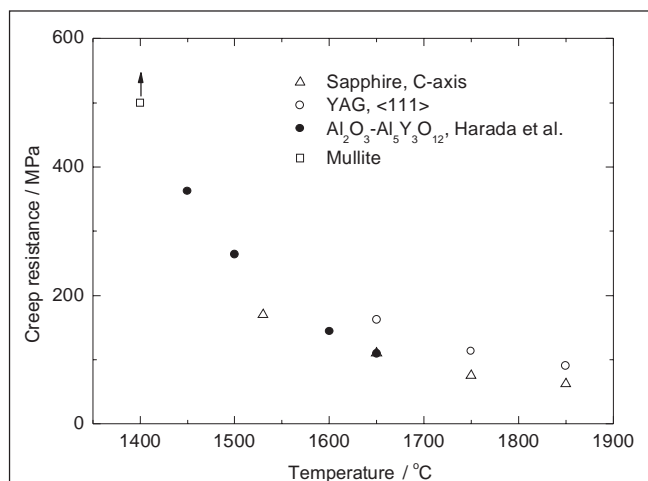


Рис. 12. Температурные зависимости сопротивления ползучести некоторых оксидов, испытанных в виде массивных образцов, по экспериментальным данным Corman (YAG), Dokko et al. (муллит), Harada et al. (эвтектика $Al_2O_3-Al_5Y_3O_{12}$)
Temperature dependencis of the creep resistance of some oxides in the form of bulk crystals. The data are obtained by using experimental results published by Corman (YAG), Dokko et al. (mullite), Harada et al ($Al_2O_3-Al_5Y_3O_{12}$ -eutectics)

первой из них была углеродная нанотрубка (точнее, нанотрубки, поскольку известно несколько типов такой трубки). Опубликованный в 2001 г. обзор [33] до сих пор может служить хорошим введением в предмет, несмотря на то что эта область развивалась в последние годы чрезвычайно бурно. Стремительность развития этой тематики можно объяснить весьма привлекательными механическими свойствами углеродных нанотрубок (УНТ). В частности, модуль упругости – около 1000 ГПа; оценки прочности дают величины около 50 ГПа. Столь же впечатляющие данные по теплопроводности, в 2 раза превышающей теплопроводность алмаза, и электропроводности, на 3 порядка более высокой, чем электропроводность меди. Промежуточное между нитевидными кристаллами и УНТ положение занимают так называемые нановолокна с диаметром порядка нанометров и десятка нанометров. Следует здесь упомянуть метод электроспиннинга для получения таких волокон [34]. Его достоинством является, в частности, возможность «упаковывать» волокна определённым образом, например, в одном или двух взаимно-перпендикулярных направлениях.

С использованием электроспиннинга получены волокна углерода, керамика и полимеров.

2.8. Заключительные замечания

Табл. 2 обобщает приведённые выше сведения о конструкционных волокнах. В настоящем контексте важно подчеркнуть, что высокие механические характеристики большинства волокон определяются их наноструктурой.

3. Композиты

Опустим рассмотрение композитов с полимерной матрицей, отослав читателя к работе [5], а также углерод-углеродных композитов и сфокусируем внимание на композитах с пластичной металлической матрицей и на композитах с хрупкой матрицей, в частности – оксидной.

3.1. Композиты с металлической матрицей (КММ)

Композиты с полимерной матрицей – вне конкуренции применительно к крупногабаритным конструкциям, работающим при невысоких температурах. Малогабаритные конструкции, сопрягающиеся по необходимости с металлическими элементами (примером может служить силовая конструк-

Таблица 2

Обобщённые сведения о некоторых
конструкционных волокнах

Тип	Наличие в структуре «наносоставляющей»	Максимальные температурные применения, °С	Наибольший модуль Юнга, ГПа	Возможные типы матрицы	Область применения композитов
Углеволокно	Да	3000	700	Полимеры Металлы Керамика Углерод	См. рис. 1 в работе [5]
Бор	Да	400	450	Полимеры Металлы (Al)	Аэрокосмическая техника
SiC/W, SiC/C	Да	800	420	Металлы (Ti)	Аэрокосмическая техника
SiC, тонкие	Да	1300	450	Металлы Керамика	Аэрокосмическая и автомобильная техника, высоковольтные кабели
Поликристаллические оксиды	Да	1200	350	Металлы Керамика	Аэрокосмическая и автомобильная техника, высоковольтные кабели, стационарные газовые турбины
Монокристаллические оксиды и оксидные эвтектики	Да/нет	1600	450	Металлы Керамика	Аэрокосмическая техника, стационарные газовые турбины

ция ферменного типа, на которой построены космические челноки «Шаттл» и «Буран»), а также элементы, работающие при повышенных и высоких температурах длительное время в жёстких условиях (такие, как лопатки компрессора высокого давления или рабочие лопатки турбины), требуют «металлического» типа поведения и соответствующих технологических процедур. Всё это способно обеспечить композиты с металлической матрицей. Мы остановимся здесь на двух типах таких композитов – бороалюминии, который иллюстрирует значимость наноструктурирования матрицы в технологии композитов, и жаропрочных композитах, основанных на волокнах, описанных в разделе 2.6.4.

3.1.1. Бороалюминий

Заметим вначале, что история бороалюминиевого композита в России демонстрирует эффективность синтеза методов механики деформируемого твёрдого тела и физических подходов к анализу структуры. Исходная, чисто механическая модель композита с металлической матрицей и хрупким волокном была разработана автором много лет назад [35]. В этой модели физическая конкретизация компонентов композита необязательна. При малых объёмных содержаниях волокна отсутствует взаимодействие обрывов соседних волокон. Зависимость прочности композита от объёмного содержания компонентов даётся выражением

$$\sigma^* = \gamma \sigma_f^*(l^*) V_f + \sigma_m^* V_m, \quad (1)$$

где $\sigma_f^*(l^*)$ есть средняя прочность волокна на длине l^* , которая является средним расстоянием между обрывами волокон; σ_m^* – прочность матрицы; γ – константа. V_f и V_m – объёмные содержания волокна и матрицы соответственно. Эта зависимость схематически показана на рис. 13.

При больших объёмных содержаниях волокна нельзя пренебрегать взаимодействием соседних волокон. Это приводит к необходимости учитывать неоднородность распределения волокон в поперечном сечении композита, крайний пример такой неоднородности показан на фотографии поперечного сечения композитного образца.

Рассмотрим упрощённую ситуацию, когда волокна диаметром d образуют кластер, содержащий n единиц. Такой кластер имеет характерный размер nd . Тогда первый обрыв волокна ведёт к образованию микротрещины размером $c \geq d$, которая очевидно нестабильна и приводит немедленно к образованию дефекта с размером nd . Первый обрыв волокна, за которым следует образование этого дефекта, имеет место при среднем напряжении в композите:

$$\langle \sigma_n^* \rangle = \langle \sigma_f^*(L) \rangle V_f + \sigma_m^* V_m, \quad (2)$$

где L есть общая длина волокна в однородно-напряжённом объёме композита.

Возникший дефект не растёт, если

$$\langle \sigma_n^* \rangle < \sigma^*,$$

где σ^* есть Орованао напряжение; в данном случае

$$\sigma^* = \sqrt{\frac{CG}{\lambda nd}}. \quad (3)$$

Здесь λ – константа; C – известная функция компонент тензора упругих характеристик; G – эффективная поверхностная энергия, которую можно записать в виде:

$$G = \begin{cases} G_m^o (1 - V_f) & \text{при } V_f < V_f^o; \\ G_m^o \frac{V_m^2}{V_f} \frac{d}{h_m} & \text{при } V_f \geq V_f^o, \end{cases}$$

где $G_m^o = \sigma_m^* \varepsilon_m^* h_m$, ε_m^* – предельная деформация материала матрицы; h_m – характерный размер; $V_f^o = \frac{1}{1 + h_m/d}$.

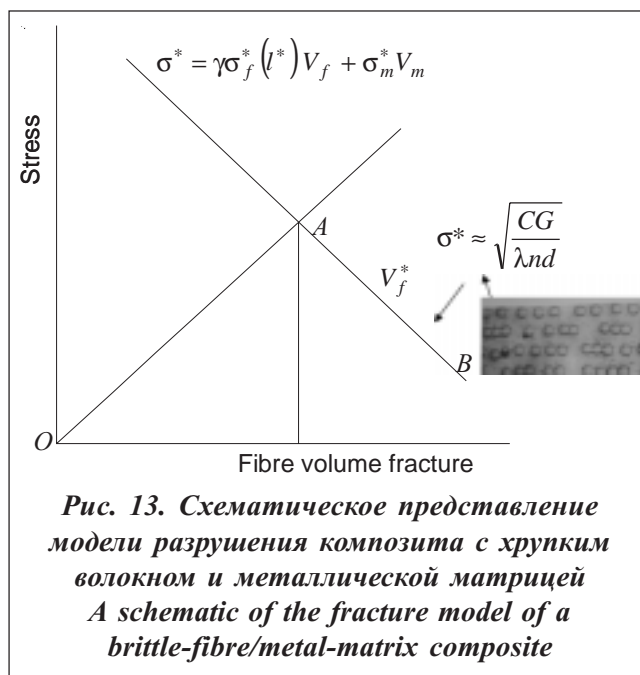
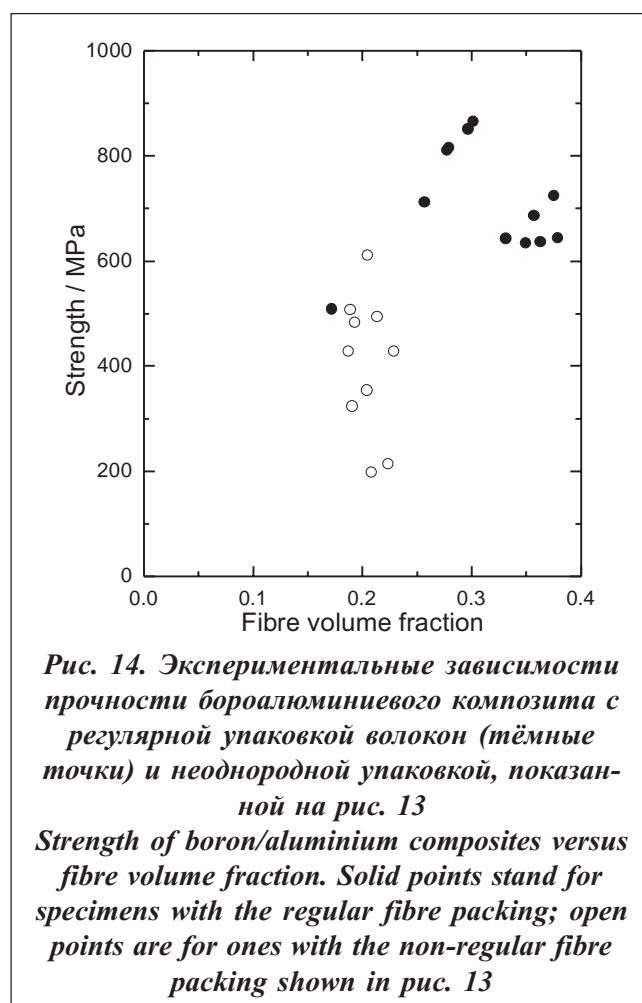


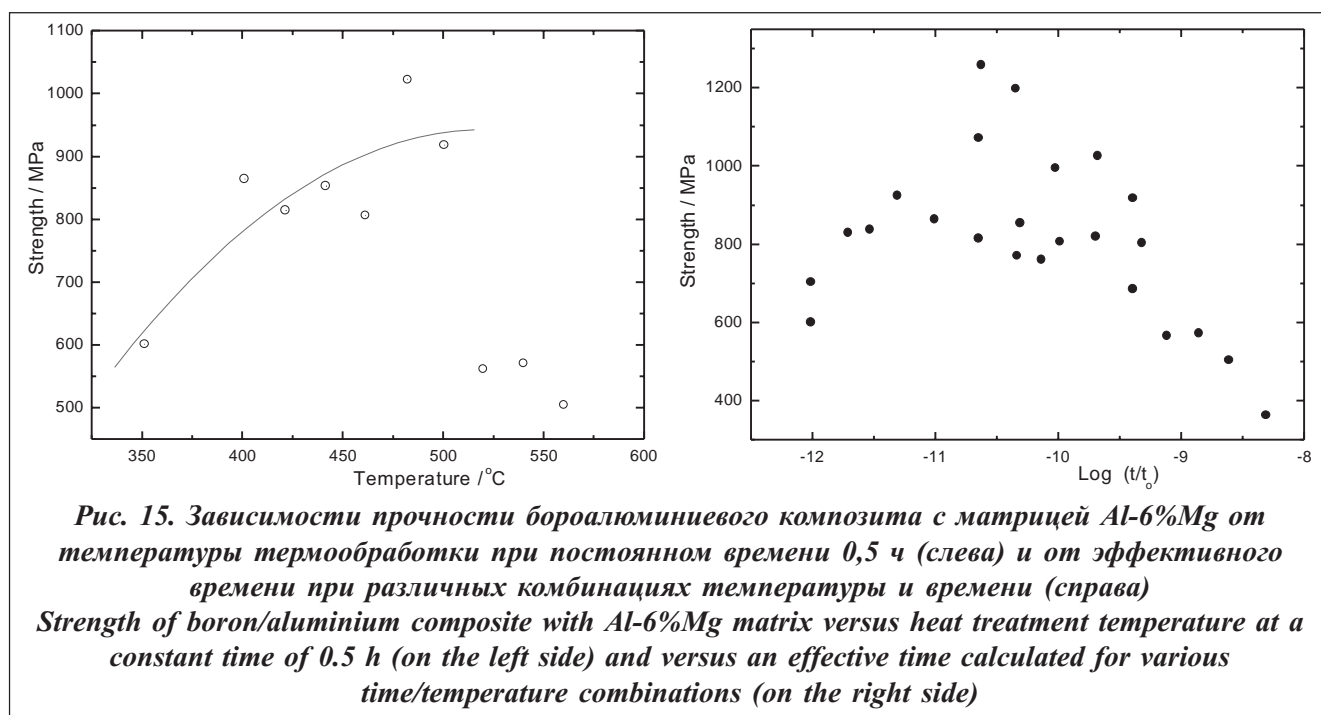
Рис. 13. Схематическое представление модели разрушения композита с хрупким волокном и металлической матрицей
A schematic of the fracture model of a brittle-fibre/metal-matrix composite

Кривая, соответствующая выражению (3), также изображена схематически на рис. 13. Её пересечение в точке *A* с линией, соответствующей выражению (1), определяет критическую величину объёмного содержания волокна, которая разделяет два режима разрушения. Режим, реализующийся при $V_f > V_f^*$, есть в действительности разрушение по слабейшему звену. Таким образом, зависимость прочности от объёмного содержания следует *OAB* до тех пор, пока она не пересечёт кривую (2), не показанную на рис. 13, так как в настоящем контексте это неважно. Сравнение поведения модели и образцов с заведомо «плохой» упаковкой волокон (рис. 14) даёт, по крайней мере – качественно, ожидаемый результат: прочность композита резко падает при относительно малом объёмном содержании волокна. Однако наличие такого же провала прочности при большой объёмной доле в случае композита с достаточно однородной упаковкой волокон (а это практически важный случай) вызывает вопрос о возможной причине явления в отсутствие видимых волоконных кластеров.

Ответ даёт исследование поведения конкретного композита – бороалюминия, а именно: поведения бора в алюминиевой матрице, содержащей магний (магний – обычный ингредиент большинства алюминиевых сплавов). Известно, что растворимость бора в алюминии пренебрежимо мала. Поэтому многочисленные исследования микроструктуры бороалюминиевых композитов на заре КММ фокусировались на образовании боридов алюминия на границе раздела волокна и матрицы и на их влиянии на эффективную прочность волокна. По-видимому, единственным исключением является работа [36], в которой проведён термодинамический анализ системы В-Аl-Mg и показано предпочтительное формирование боридов магния.

В нашей работе [37] сформулировано и доказано предположение, что термообработка такого типа композитов может запускать процесс своего рода «отсоса» бора присутствующим в матрице магнием и «зачистки» матрицы от бора путём образования включений боридов магния или сложных алюминий-магниевых боридов. Наноразмеры этих включений не позволили в своё время «увидеть» их, но, как показано ниже и детально в работе [37], нет ни одного экспериментального факта, который бы противоречил их существованию. Этот процесс можно назвать внутренним борированием по аналогии с хорошо исследованным процессом внутреннего окисления. Он приводит к образованию зон влияния вокруг волокна. Матрица в этих зонах упрочняется и охрупчивается. Процесс, продолжаясь, вызывает смыкание соседних зон влияния и образование хрупких кластеров. Падение прочности композита при смыкании хрупких зон хорошо иллюстрируется экспериментальными данными, дающими зависимости прочности бороалюминия от температуры термообработки при фиксированном времени (рис. 15); имеют место аналогичные зависимости от времени при по-





стоянной температуре. Можно описать кинетику формирования хрупкой зоны, определив безразмерное эффективное время, как

$$\tilde{t} = \frac{t}{t_0} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4)$$

где t_0 есть произвольная константа с размерностью времени; Q – энергия активации определяющего процесса, коим может быть диффузия магния в алюминии. В этом случае $Q = 38,5$ ккал. моль [38], и зависимость прочности бороалюминия от эффективного времени при различных комбинациях температуры (от 350 до 560 °C) и времени (от 10 до 180 мин) даётся на рис. 15.

Из этих экспериментов и модели следует несколько важных выводов.

1. Взаимодействие волокна и матрицы в композите может существенно изменить свойства металлической матрицы и структуру композита в целом.

2. В конкретном композите – бороалюминии – присутствуют, если технология композита организована должным образом, два наноструктурированных объекта – волокно (см. раздел 2.2) и зона влияния в матрице в окрестности волокна, размер которой соизмерим с диаметром волокна. Оба компонента играют решающую роль в формировании механических характеристик оптимальным образом построенного композита.

3. Структурная модель разрушения композита позволила существенно усовершенствовать и упростить технологию получения бороалюминиевых элементов конструкций – труб и оболочек. Разработанная технология, на порядок менее трудоёмкая, нежели известные аналоги, была в своё время внедрена в ряде ракетно-космических КБ.

Отметим, что весьма значимый выигрыш в полезной нагрузке и стоимость её вывода даже на средние околоземные орбиты, не говоря о геостационарных орбитах и многоразовых системах, определяется тем, что бороалюминиевый композит при плотности его, равной алюминиевой (2,7 г/см³), имеет модуль упругости (~ 250 ГПа), превышающий стальной модуль (210 ГПа), и прочность при растяжении, характерную для хорошей стали (~1500 МПа).

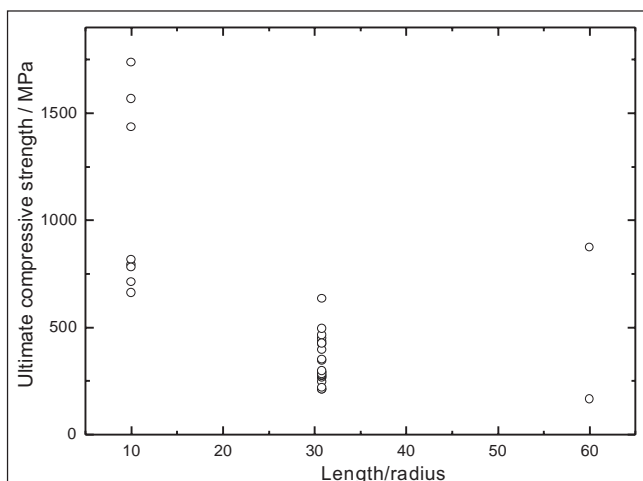


Рис. 16. Предельное напряжение бороалюминиевой трубы с осевым армированием при осевом сжатии в зависимости от отношения длины трубы к радиусу. В экспериментах эти размеры были (в мм): 1200/40, 1000/65, 1500/75 и 300/30

The ultimate compressive stress versus length/radius ratio for boron/aluminium tubes. The length/diameter values for the tubes are 1200/40, 1000/65, 1500/75 and 300/30 (mm)

Что касается предельных нагрузок при сжатии, то здесь картина более сложная, поскольку в дополнение к обычным формам потери устойчивости возникают специфические формы, связанные с анизотропией свойств и особенностями микроструктуры. Так, при сжатии трубы с осевым армированием предельная нагрузка резко зависит от длины трубы (рис. 16). Моделирование разрушения такого типа композитной трубы [39] обнаруживает специальный вид разрушения, начинающийся с распространения продольной трещины до образования полоски критической длины между двумя соседними трещинами. Понимание процесса приводит к простому техническому решению, повышающему критическое напряжение для длинной трубы до уровня критического напряжения короткой трубы: на расстояниях меньше критической длины полоски устанавливаются кольца, превращающие трубу в стержень «бамбуковой» конструкции (рис. 17). Заметим, что, по-видимому, одной из целей перемычек на стеблях растений природа установила повышение прочности стебля при сжатии. Это один из примеров биологического аспекта в композитоведении.

В заключение остановимся на трещиностойкости бороалюминия. Соответствующий анализ [35] демонстрирует возможности волоконных композитных структур в части известного тупика на пути повышения прочности сплавов: увеличение прочности сплава сопровождается уменьшением в среднем его трещиностойкости (на рис. 18 показана корреляция между этими двумя характеристиками титановых сплавов, скомпилированная по данным работы [40]). Экспериментальные данные по трещиностойкости бороалюминия представлены на рис. 19. Сопоставление зависимостей прочности (см. рис. 14) и трещиностойкости (рис. 19) от объёмного содержания волокна приводит к выводу о том, что в данном случае имеет место рост трещиностойкости композита с ростом его прочности – ситуация, противоположная той, которая наблюдается в металлических сплавах.

Рост трещиностойкости композита с пластичной матрицей с увеличением содержания в нём хрупкого волокна кажется на первый взгляд удивительным фактом. Однако моделирование процесса разрушения такого композита [41] показывает, что при определённых условиях суммарные затраты энергии для продвижения трещины в таком композите, который допускает множественные разрушения волокон в окрестности макротрещины перед её кончиком, могут быть больше, чем в неармированной матрице с локализованной областью поглощения упругой энергии.

2.1.1. Жаропрочные композиты

Актуальность и важность этого направления работ в области композитов очевидна: КПД тепловых машин, и в частности газовых турбин, связан напрямую с температурой рабочего тела. В условиях, когда возможности основного семейства жаропрочных сплавов – никелевых суперсплавов – близки к исчерпанию (рис. 20), когда термобарьерные покрытия и системы охлаждения ра-

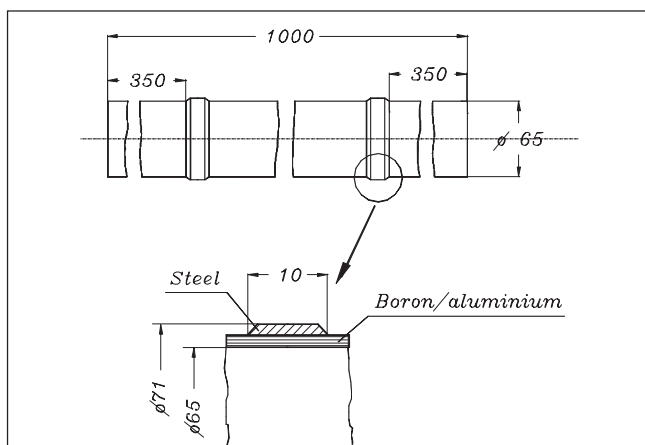


Рис. 17. «Бамбуковая» конструкция композитной трубы, обеспечивающая предельную нагрузку длинной трубы, равную предельной нагрузке короткой
A boron/aluminium tube with steel rings providing the «bamboo» structure of the tube

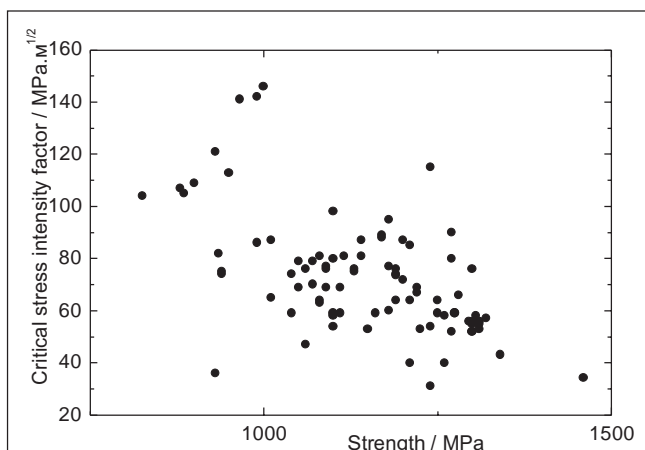


Рис. 18. Корреляция между прочностью и трещиностойкостью титановых сталей
A correlation between the strength and fracture toughness of titanium alloys

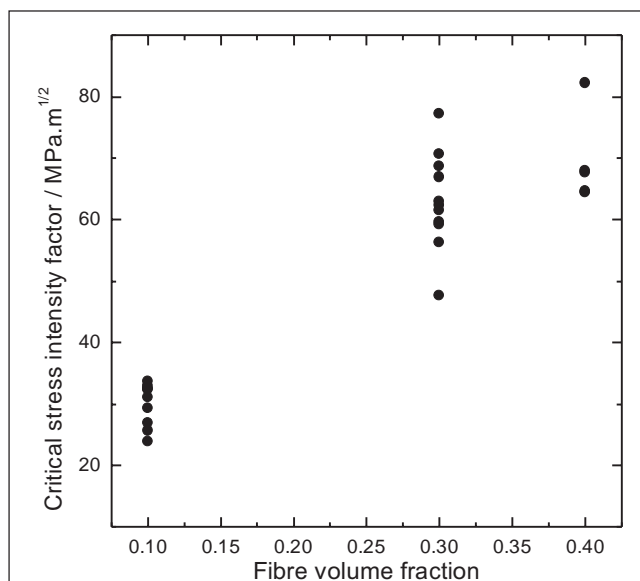


Рис. 19. Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений бороалюминиевых образцов от объёмного содержания волокна
Critical stress intensity factor versus fibre volume fraction for a boron/aluminium composite

бочей лопатки доведены практически до совершенства, повышение температуры тела лопатки становится радикальным путём совершенствования газовых турбин.

Для того чтобы оценить перспективы жаропрочных композитов с МК-волокнами и матрицами на основе никелевых сплавов, необходимо проанализировать имеющиеся экспериментальные данные по ползучести композитов [42] с привлечением микроструктурной модели ползучести композита с ползущей матрицей и хрупким волокном [43], которая даёт следующее

соотношение между скоростью ползучести $\dot{\epsilon}$ и напряжением:

$$\sigma = \lambda \sigma_m \left[\left(\frac{\sigma_o^{(f)}}{\lambda \sigma_m} \right)^\beta \left(\frac{l_o}{d} \right) \right]^{\frac{m+1}{q}} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\eta_m} \right)^{\frac{1}{q}} V_f + \sigma_m \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\eta_m} \right)^{\frac{1}{m}} V_m, \quad (5)$$

где m , σ_m и η_m суть константы в хорошо известном степенном законе ползучести матрицы, размерности которых ясны из соотношения (5); β – показатель степени в распределении Вейбулла прочности волокна; $\sigma_o^{(f)}$ – средняя прочность волокна с характерным поперечным размером d на длине l_o ;

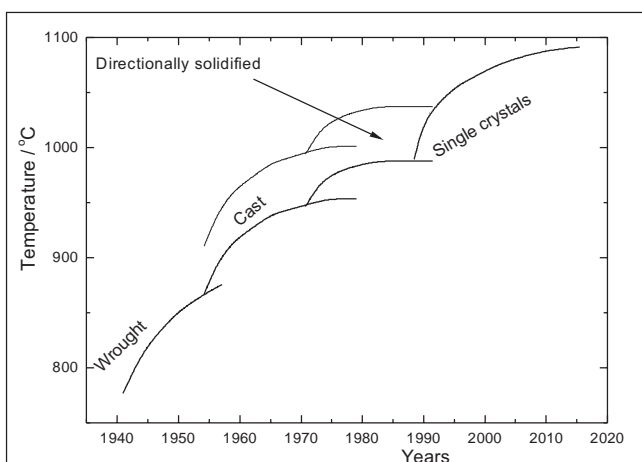


Рис. 20. Предельная рабочая температура никелевых жаропрочных сплавов деформируемых (wrought), литейных (cast), направленно-кристаллизованных (directionally solidified) и монокристаллических (single crystals), определяемая 1000-часовой длительной прочностью 150 МПа
Maximum operating temperature of heat resistant nickel alloys, which is determined by the creep rupture time 1000 h under a stress of 150 MPa

$q = m + \beta + m\beta$; λ – известная функция от α и m . Важным параметром является α – коэффициент непрерывности границы, коррелирующий с прочностью границы раздела, $\alpha \rightarrow 0$ при отсутствии связи на границе и $\alpha = 1$ в случае идеальной связи. Заметим, что выражение (5) получено для состояния установившейся ползучести композита, следующего за окончанием процесса дробления волокон на неустановившемся участке. Чем больше величина α , тем короче волокно на установившемся участке и тем больше напряжение на волокне.

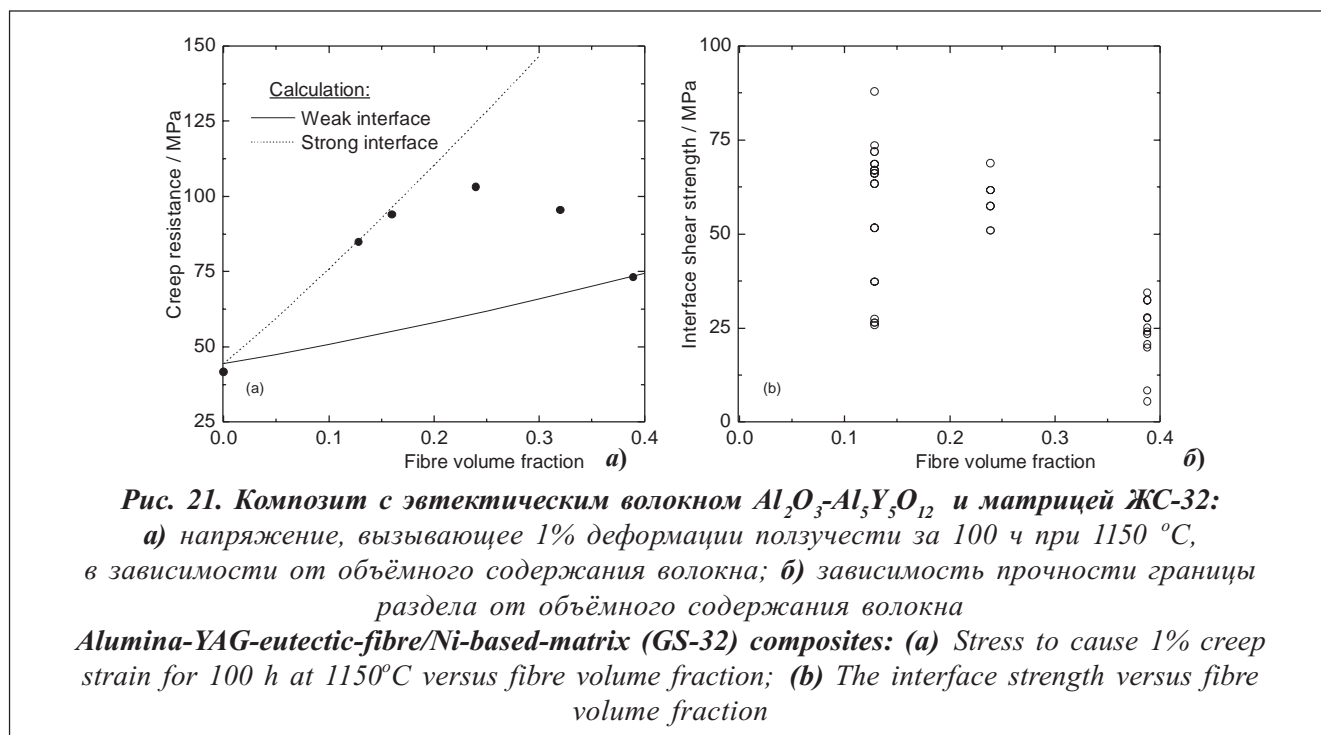
Наиболее важный экспериментальный результат, иллюстрирующий связь между прочностью границы раздела и сопротивлением ползучести композита, показан на рис. 21. Видно, что прочность границы раздела начинает падать при $V_f > 0,25$ в силу причин, которые здесь не обсуждаются; одновременно падает и сопротивление ползучести.

Очевидно, однако, что соотношение (5) хорошо описывает ползучесть композита с большими объёмными содержаниями волокна и с ма-

лой прочностью границы, $\tau^* \approx 20$ МПа ($\alpha = 0,01$); при этом необходимо принять прочность волокна равной 150 МПа, что характерно для волокон, испытанных вне композита. Чтобы описать поведение композита при малых объёмных содержаниях волокна, необходимо, очевидно, увеличить α (см. рис. 21,б). Однако простое увеличение α не ведёт к нужному результату. Соответствие эксперименту даёт изменение прочности волокна с изменением прочности границы раздела. И это не является искусственным приёмом, поскольку известны многочисленные экспериментальные факты увеличения прочности волокна в результате нанесения на их поверхность покрытия (см., например, [21]).

Действуя таким образом, удаётся описать всю известную совокупность данных по ползучести композитов с металлическими матрицами (рис. 22). Заметим при этом, что граница раздела в композитах с молибденовой [35] матрицей – идеальна ($\alpha = 1$), она получена в результате смачивания молибдена расплавом оксида в процессе получения оксид-молибденового блока (см. рис. 4).

Следовательно, моделируя процессы ползучести и разрушения композитов с металлической матрицей, необходимо учитывать влияние границы раздела волокна и матрицы на характеристики прочности волокна. С практической точки зрения важно так организовать эти границы, чтобы использовать возможность упрочнения волокон путём залечивания матрицей дефектов на его поверхности. Таким образом, композиты с прочной границей раздела являют собой пример синергетического поведения системы: увеличение прочности границы ведёт, с одной стороны, к уменьшению критической длины волокна и увеличению его прочности в силу масштабного эффекта, а с другой – к увеличению эффективной прочности волокна за счёт залечивания поверхностных дефектов.



Перспективы жаропрочных композитов с матрицей на основе никеля проанализированы в работе [44]; анализ основан на экспериментах и расчётных оценках. Приведём здесь лишь конечный результат анализа.

На рис. 23 построены температурные зависимости удельного сопротивления ползучести σ_n/ρ (ρ – плотность материала) современного жаропрочного сплава и композитов. Видно, что преимущество по рабочей температуре полученных к настоящему времени композитов по сравнению с жаропрочными сплавами составляет более чем 50 °С. Оценить этот рост можно, сравнив его с темпом повышения жаропрочности никелевых сплавов в последние десятилетия (см. рис. 20). Температурный предел использования композитов может быть поднят при условии повышения прочности границы раздела. Если принять бóльшую временную базу, например 1000 ч, преимущество композитов оказывается бóльшим в результате более сильной, нежели в случае металлических сплавов при столь высоких температурах, зависимости скорости ползучести и времени разрушения композита от напряжения. Этот вывод иллюстрируется на рис. 24. В построении этих зависимостей использованы лучшие (по длительной прочности на базе 1000 ч) данные испытаний сплава ЖС-32 и лучшие данные по сопротивлению ползучести композитов на базе 100 ч. Для оценки сопротивления ползучести композитов на базе 1000 ч использована степенная аппроксимация (экстраполяция) с показателем степени n , равным 12 и 10 для температур 1100 и 1150 °С соответственно. Температурные зависимости удельного сопротивления ползучести приводят к преимуществу композитов по рабочей температуре более 75 °С. Следует подчеркнуть, что и в этом случае температурный потолок композитов может быть повышен.

Оценим перспективы жаропрочных композитов в предположении, что упомянутая выше технологическая задача упрочнения границы раздела МКМ-волокна и матрицы на основе никеля в композитах с достаточно большими объёмными содержаниями волокна решена. Заметим, что основания для такого предположения имеются. В работе [44] показано, что в этом случае сопротивление ползучести композитов при температуре 1150 °С может достигать 185 МПа. Возникающая

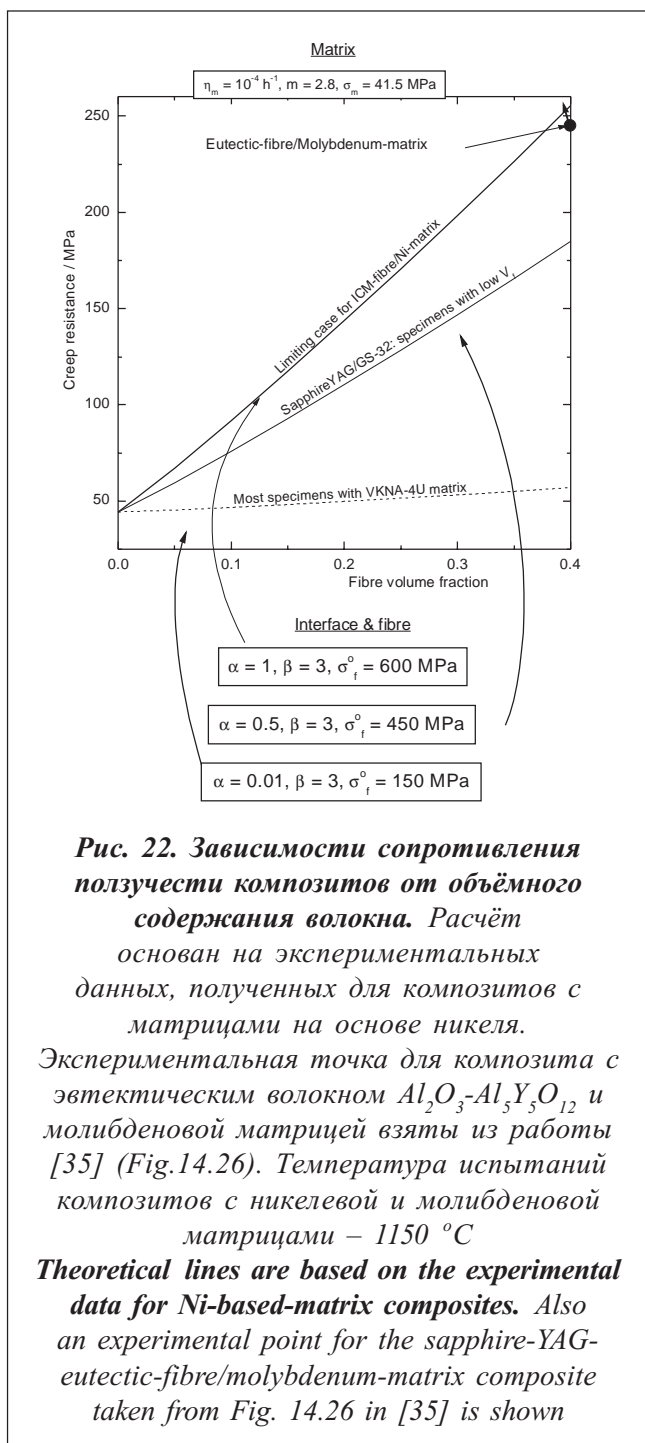


Рис. 22. Зависимости сопротивления ползучести композитов от объёмного содержания волокна. Расчёт основан на экспериментальных данных, полученных для композитов с матрицами на основе никеля.

Экспериментальная точка для композита с эвтектическим волокном $Al_2O_3-Al_5Y_5O_{12}$ и молибденовой матрицей взяты из работы [35] (Fig.14.26). Температура испытаний композитов с никелевой и молибденовой матрицами – 1150 °C

Theoretical lines are based on the experimental data for Ni-based-matrix composites. Also an experimental point for the sapphire-YAG-eutectic-fibre/molybdenum-matrix composite taken from Fig. 14.26 in [35] is shown

1200 °C. Более точное указание температурного потолка зависит от выбора конкретного сплава матрицы (со своей температурой солидус) и опасности кратковременного перегрева матрицы в условиях работы конкретного элемента конструкции.

3.2. Керамическая матрица

Дальнейшее повышение рабочей температуры конструкционных материалов возможно на пути использования композитов с керамической матрицей. Основная проблема керамики как конструк-

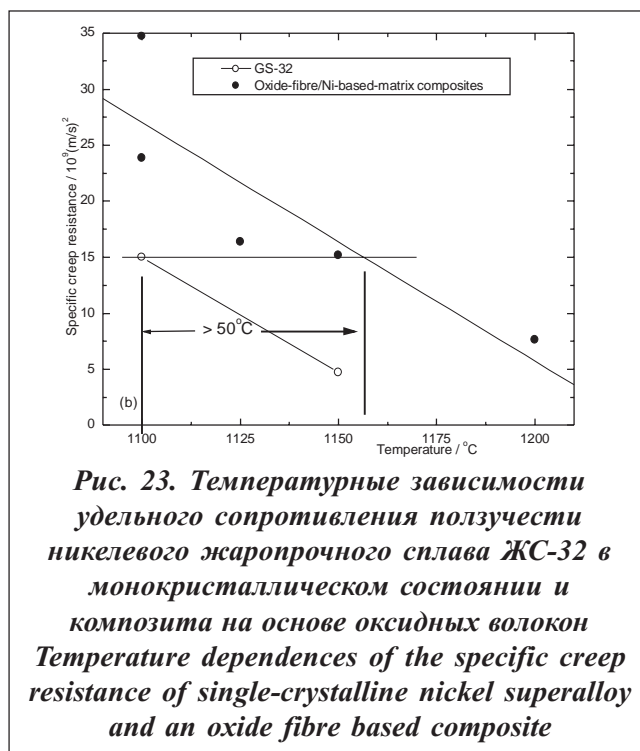
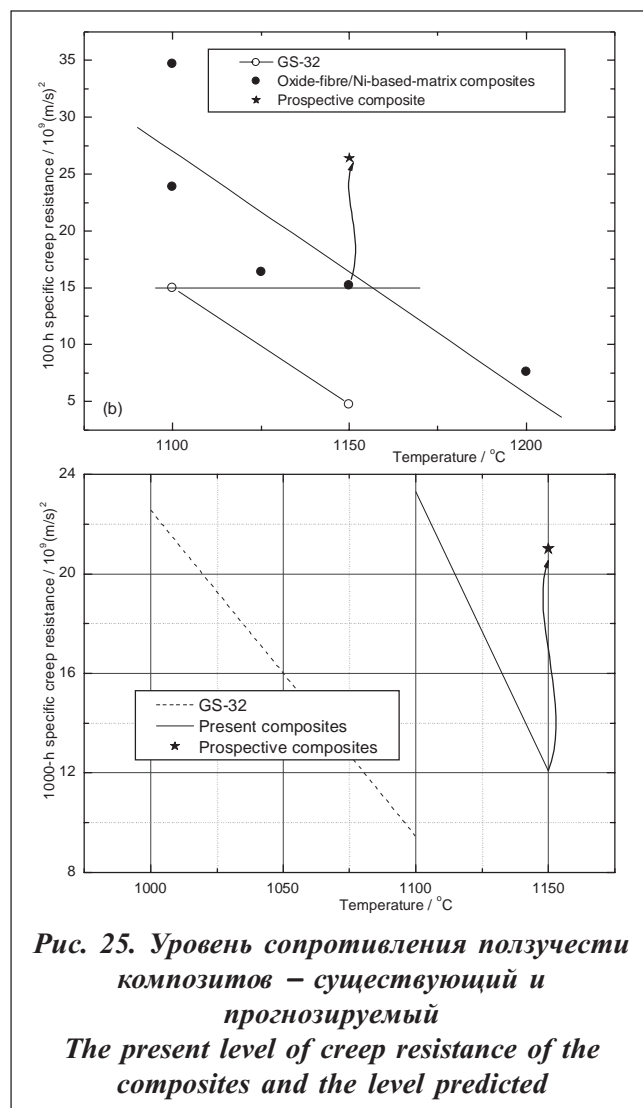
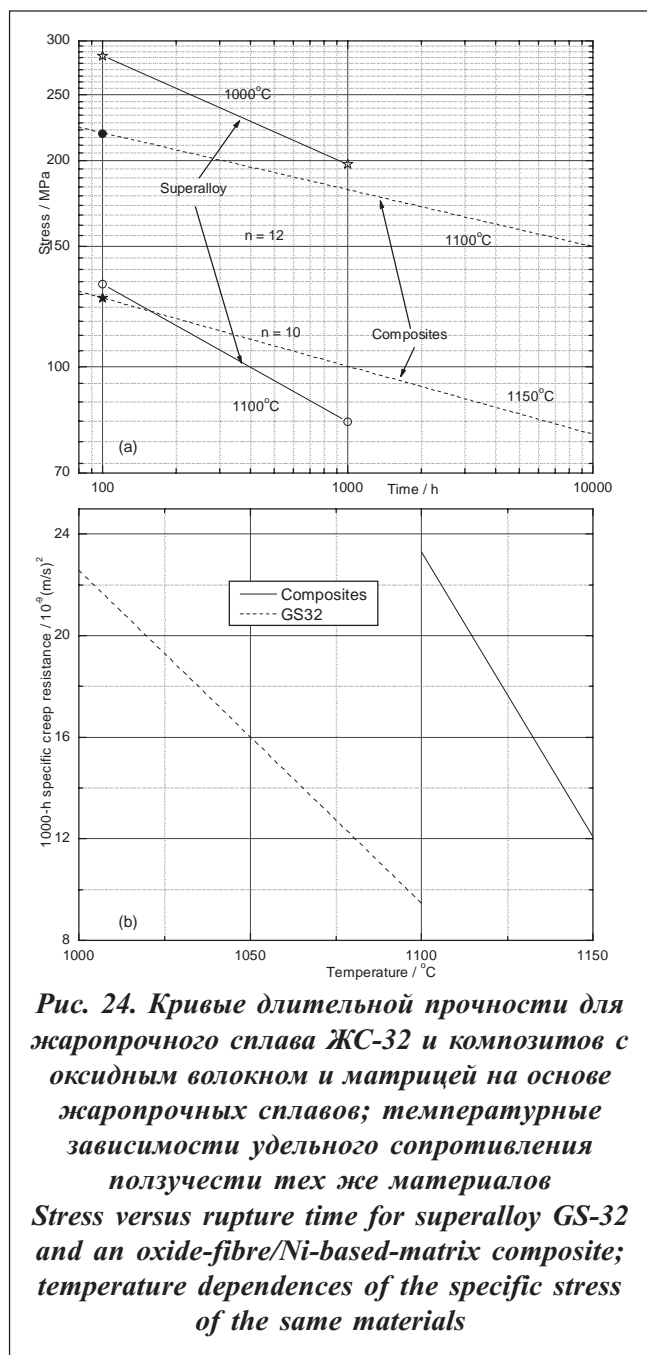


Рис. 23. Температурные зависимости удельного сопротивления ползучести никелевого жаропрочного сплава ЖС-32 в монокристаллическом состоянии и композита на основе оксидных волокон
Temperature dependences of the specific creep resistance of single-crystalline nickel superalloy and an oxide fibre based composite

при этом ситуация иллюстрируется на рис. 25, построенном в формате рис. 24,б. Расчётные величины сопротивления ползучести на базе 1000 ч получены экстраполяцией.

Можно видеть, что физический потолок использования композитов с оксидными волокнами и матрицей на основе никеля зависит от решения задачи обеспечения хорошей связи на границе раздела волокна и матрицы. Результаты моделирования процесса ползучести композита, изложенные в настоящей статье, вкуче с исследованиями микроструктуры и механических свойств композитов показывают, во-первых, что именно следует считать прочной границей и, во-вторых, как достичь структуры границы, обеспечивающей её высокую прочность. Несомненно, такая граница будет сформирована, и, следовательно, будут получены композиты с рабочей температурой между 1175 и



ционного материала – трещиностойкость. Радикальное решение её – волокнистые композиты, обеспечивающие, при определённых условиях, эффективное рассеяние упругой энергии. Мы ограничимся кратким обсуждением структуры и свойств оксид-оксидных композитов и композитов с углеродными нанотрубками.

3.2.1. Оксид-оксидные композиты

Из большого числа проблем, которые должны быть решены при разработке такого типа композитов, мы остановимся лишь на двух – на задаче обеспечения высокого сопротивления ползучести и обеспечения достаточно высокой нечувствительности к повреждениям (damage tolerance), связанной с трещиностойкостью композита.

Возможные режимы ползучести композитов, построенных на матрице, подверженной ползучести, подробно рассмотрены в работе [45], здесь же укажем на режим, характерный для компози-

тов с металлической матрицей (см. раздел 3.1.2), который реализуется в результате релаксации напряжений в матрице и дробления хрупких волокон до некоторой средней длины, достигаемой в состоянии установившейся ползучести композита. Для оксид-оксидных композитов с матрицей, имеющей достаточно высокое сопротивление ползучести, и с достаточно прочными волокнами представляет интерес и режим ползучести, предшествующий дроблению волокон. В этом режиме зависимость напряжения в волокне от времени при постоянном напряжении σ на композите:

$$\sigma^{(f)}(t) = \frac{\sigma}{V_f} \left\{ 1 - V_m \left[\frac{V}{V^m + \eta_m (m-1) \frac{V_f E_f}{\sigma_m} \left(\frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^{m-1} t} \right]^{\frac{1}{m-1}} \right\}. \quad (6)$$

Здесь $V = V_m + V_f E_f / E_m$, где E_f и E_m суть модули Юнга волокна и матрицы соответственно.

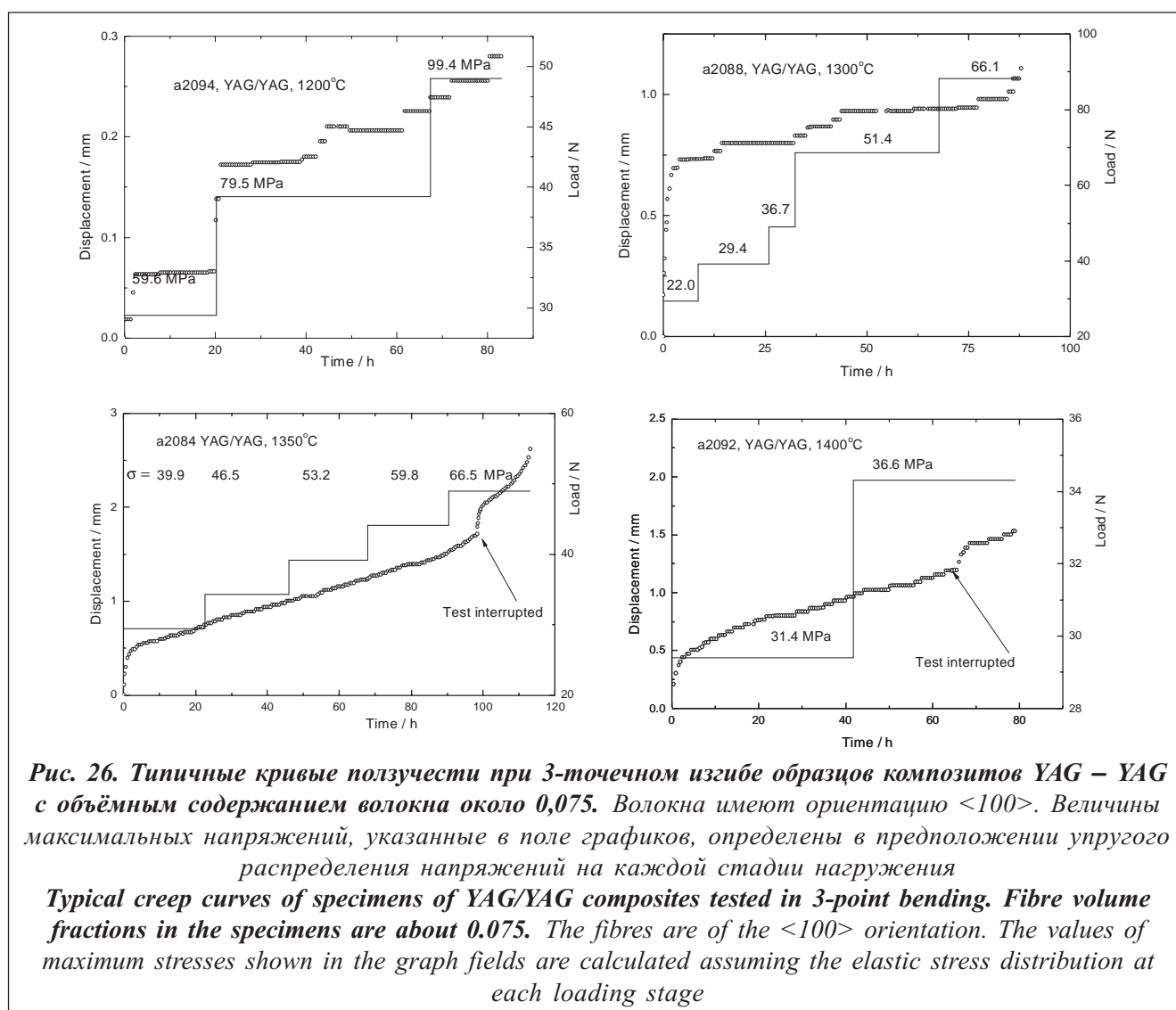
Деформация ползучести композита есть, по существу, **упругая** деформация волокна, изменяющаяся во времени как

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma^{(f)}(t)}{E_f}, \quad \varepsilon \rightarrow \frac{\sigma}{E_f V_f} \quad \text{at } t \rightarrow \infty. \quad (7)$$

Этот режим ползучести является благоприятным с точки зрения использования композита в конструкции, поскольку волокна в композите остаются в исходном упругом состоянии при всех нагрузках, не превышающих некоторого предела.

Типичные экспериментальные кривые ползучести, полученные в испытаниях образцов YAG-YAG композитов (монокристаллические волокна алюминий-иттриевого граната в поликристаллической матрице того же граната) при многоступенчатом изгибе, приведены на рис. 26. За исключением последних ступеней нагружения, эти образцы деформируются в условиях, описываемых соотношениями (6) и (7). Эти образцы имеют малую объёмную долю волокна, около 7–8%. Кривые ползучести поликристаллической матрицы, полученной в режимах горячего прессования, которые были использованы для получения композитных образцов, даны на рис. 27. Сравнивая эти две серии кривых, немедленно приходим к выводу, что введение даже малой объёмной доли волокон в матрицу даёт существенное увеличение сопротивления ползучести. Эти кривые приводят также к значительно более важному выводу о том, что приложенное напряжение, соответствующее ползучести образца в режиме, соответствующем соотношениям (6) и (7), может быть достаточно высоким.

Поскольку сопротивление ползучести матрицы при температурах 1300–1400 °С пренебрежимо мало по сравнению с величинами прочности волокна и его сопротивлением ползучести (см. рис. 27 и рис. 11), напряжение на волокне достаточно быстро достигает предельной величины $\sigma^{(f)} = \sigma / V_f$, где σ есть растягивающее напряжение на композите. Величины $\sigma^{(f)}$, следовательно, равны примерно 735 и 400 МПа для температур 1300 и 1400 °С соответственно. Это очень грубая оценка, но она не противоречит данным по прочности волокон YAG, если оценивать по данным о сопротивлении ползучести волокна (см. рис. 11). Это означает, что напряжение для композита



YAG-YAG, находящегося в режиме, оставляющем волокна в упругом состоянии, достигает 220 и 120 МПа для температур 1300 и 1400 °С соответственно, при условии, что объёмная доля волокон около 30%. Это условие не представляется технически трудноразрешимой задачей. Заметим, что в опытах, результаты которых здесь представлены, использованы волокна YAG, полученные до начала работ по совершенствованию технологии получения волокон [22]. Совершенствование технологии получения МВК-волокон [23] (см. также рис. 5) позволит сдвинуть эти величины до 450–250 МПа при температурах 1300–1400 °С.

Важный вопрос о трещиностойкости оксид-оксидных композитов, работающих при температурах около 1400 °С и, возможно, выше, если использовать монокристаллические волокна на основе муллита (см. рис. 10), вряд ли может быть решён надёжным образом на основе известных приёмов – создания «слабой» границы раздела [46, 47] или формирования пористой матрицы [48]: обе структуры композитов могут быть нестабильными при длительных выдержках при столь высоких температурах. Поэтому в ИФТТ РАН автором с сотрудниками был разработан третий путь формирования структуры композита, обеспечивающей достаточную трещиностойкость и стабильной при весьма высоких температурах. Пример кривой деформирования композита YAG-YAG с такой структурой дан на рис. 28.

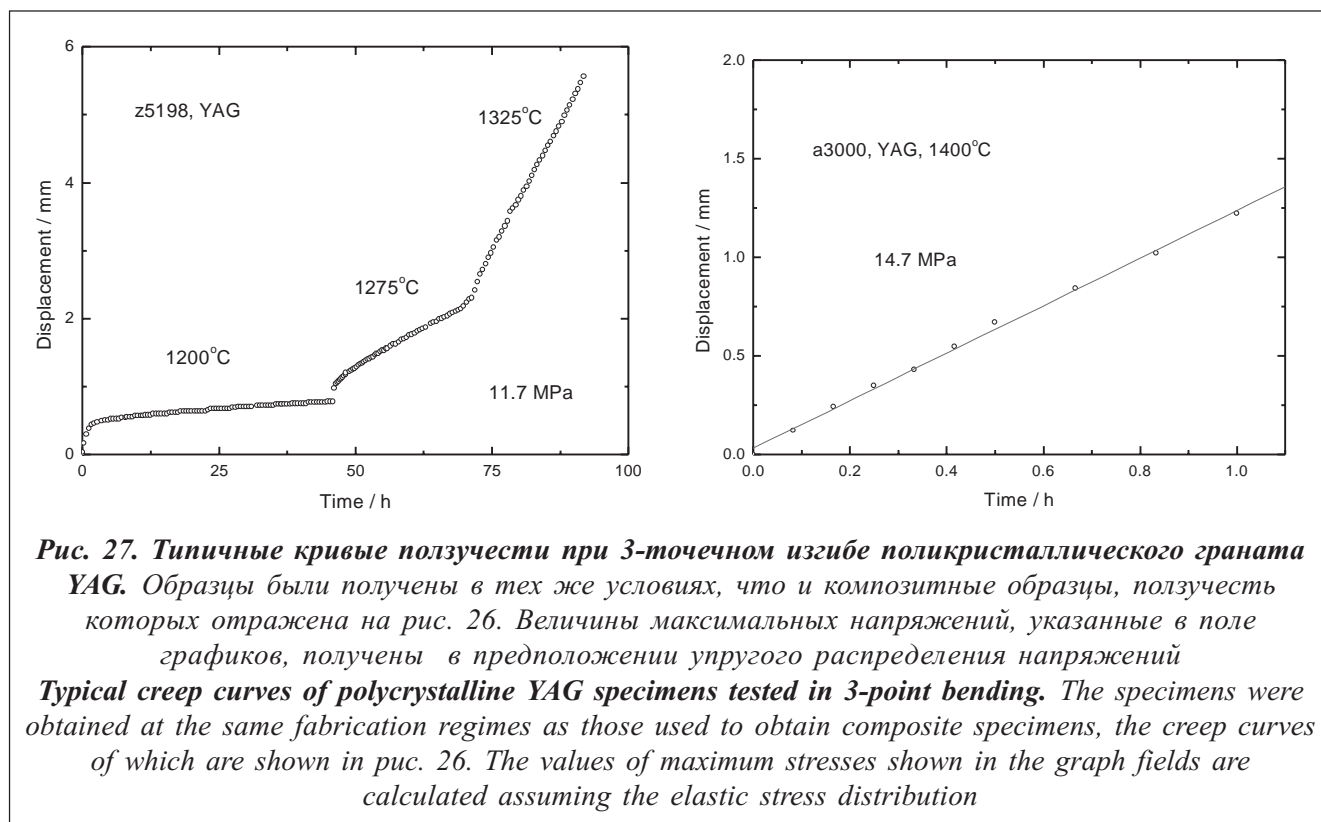


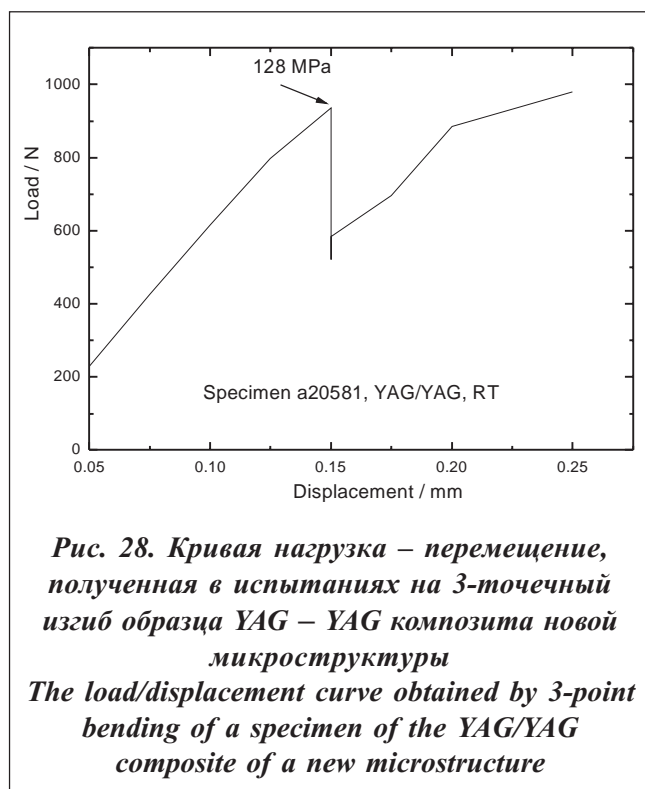
Рис. 27. Типичные кривые ползучести при 3-точечном изгибе поликристаллического граната YAG. Образцы были получены в тех же условиях, что и композитные образцы, ползучесть которых отражена на рис. 26. Величины максимальных напряжений, указанные в поле графиков, получены в предположении упругого распределения напряжений
Typical creep curves of polycrystalline YAG specimens tested in 3-point bending. The specimens were obtained at the same fabrication regimes as those used to obtain composite specimens, the creep curves of which are shown in puc. 26. The values of maximum stresses shown in the graph fields are calculated assuming the elastic stress distribution

Таким образом, композиты YAG-YAG могут работать вплоть до температур 1400 °С в благоприятном режиме, практически не подвергаясь необратимым деформациям и изменениям микроструктуры.

3.2.2. Композиты с углеродными нанотрубками

Высокая величина модуля Юнга и бездефектные структуры, определяющие высокую прочность волокна, высокие электро- и теплопроводность (см. раздел 2.7), большие (более 1000) отношения длины к диаметру – эти свойства определяют привлекательность углеродных нанотрубок в качестве армирующего средства для разнообразных матриц. С самого начала получения и исследования нанотрубок в начале 1990-х гг. они успешно использовались в полимерной матрице армированных пластиков в целях обеспечения молниезащиты летательных аппаратов. Заметим, что вопрос о возможных механизмах торможения трещины в композитах УНТ – полимер обсуждается сегодня столь же активно, как почти столетия назад тот же вопрос применительно к углепластикам. Указывается, с одной стороны, на возможности, связанные с гигантской прочностью нанотрубок и огромной (до 10%) предельной деформацией, а с другой – на непреодолимые сегодня технологические трудности получения структур с большим содержанием однородно распределённых в матрице УНТ [49].

Комбинирование углеродных нанотрубок с керамическими матрицами преследует обычно две цели: повышение трещиностойкости керамики и, для керамики с низкой электропроводностью, – придание композитному материалу достаточной электропроводности (электропроводность коррелирует с теплопроводностью). Первая цель достигнута не в полной мере, по-видимому, в силу ряда причин, среди которых – отсутствие технологических схем получения композитных материалов с заданной конфигурацией армирования (объёмное содержание нанотрубок, однородность



их распределения в матрице, сохранение структуры нанотрубок в процессе получения композита). В этой части ситуация примерна та же, что и в случае с композитами на основе полимеров. И здесь, по-видимому, напрашиваются нестандартные подходы к технологии получения композитов. Такого рода подходы появляются. Примером может служить получение композитов с матрицей оксида алюминия через выращивание УНТ на порошке оксида алюминия с использованием катализатора [50].

В целом же, по опубликованным на сегодня данным, трещиностойкость композитов УНТ – керамика, как правило, несколько повышается относительно характеристик исходной матрицы, однако этот факт установлен в экспериментах не вполне надёжно, хотя исследованию этого вопроса посвящена богатая литература, цитировать которую не имеет смысла из-за противоречивости результатов. Выяснение причин противоречивости результатов и оценка возможностей построения

достаточно трещиностойких композитов с керамической матрицей и являются одними из насущных задач современного материаловедения композитов.

Вторая цель достигается относительно просто: перкаляционный предел достигается при достаточно малом содержании нанотрубок в матрице в силу большого отношения длины нановолокна к его диаметру. Измерения электропроводности различных композитов с диэлектрической матрицей дали предсказуемые и обнадеживающие результаты. В частности, введение 10% (по объёму) УНТ в шпинельную матрицу даёт скачок проводимости на 10 порядков величины [51]; примерно такое же содержание УНТ в матрице NiFe_2O_4 – скачок на 5 порядков [52], 16% (по объёму) УНТ в нанокристаллической матрице оксида алюминия – гигантский скачок электропроводности – 16 порядков величины. Аналогичные результаты получены на композитах с матрицей карбида кремния: около 2% (по объёму) УНТ генерирует композит с электропроводностью на порядок выше электропроводности матрицы [53]. Зарегистрировано также повышение теплопроводности композитов [50].

4. Нанокompозиты

Термин *нанокompозиты* появился примерно 25 лет назад, он определяет неоднородные материалы, в которых как минимум один компонент имеет характерный размер менее 100 нм, по крайней мере, в одном направлении. Этим объектам за последние годы посвящена необъятная, часто противоречивая, информация. Как это было видно на примере оксидных эвтектик, а также композитов с УНТ (раздел 3.2.2), являющихся частным случаем нанокompозитов, такие материалы обещают в будущем новые и, возможно, неожиданные свойства. Но реальное состояние дел в этой области требует тщательного анализа, выходящего за рамки настоящей статьи.

5. Применение композитов в технике сегодняшнего и завтрашнего дня

По-видимому, не случайно наноструктурированные углеволокна, с которых началась история современных композитов, зародились в авиационном исследовательском центре в Фарнборо: эффективность летательных аппаратов во многом определяется прочностным совершенством лёгкой конструкции, термодинамическим совершенством двигателя. Поэтому в настоящем разделе основное внимание будет уделено композитам в авиационной технике.

5.1. Авиационная техника

Поучительно в данном контексте проследить историю развития гражданской авиации за последние 50 лет. Совершенствование аэродинамики и конструкции пассажирских самолётов сопровождалось целенаправленным уменьшением относительной массы конструкции. Иллюстрация этого утверждения приводится на рис. 29. Несмотря на некоторую условность этого параметра, применённого к самолётам различных типов, с существенно различающимися дальностями полёта и пассажироместимостью и соответственно с различным запасом топлива на борту, с двигателями различной эффективности, этот график даёт представление об эффективности применения композитов с полимерной матрицей (КПМ) в планёре самолёта. Внедрение началось с элементов, не определяющих прочность самолёта, но, по-видимому, начиная с самолёта A340-200, в котором появилась силовая конструкция килля из углепластика, углепластики становятся конструкционным материалом планёра самолёта. Заметим, что этому соответствует существенное облегчение конструкции, особенно заметное при учёте возросшей дальности полёта. Дальнейший прогресс связан с широким применением композитов. В конструкции крупнейшего самолёта A380 около 25% массы планёра приходится на композиты, углепластик и так называемый GLARE – слоистый материал, состоящий из слоёв алюминия и органопластика. Соответствующие данные для самолёта B-787, конструкция планёра которого на 50% по массе состоит из углепластика, пока недоступны, но они, несомненно, лучше данных для A380. По-видимому, достигнут почти предельный баланс алюминиевых сплавов и армированных пластиков в конструкции планёра гражданского самолёта, хотя плавная замена всё большего объёма алюминия в крупногабаритных элементах конструкций на КПМ будет, несомненно, происходить: это диктует конкуренция двух основных производителей. Все эти мероприятия приведут к дальнейшему снижению затрат топлива на перевозку пассажиров, что продолжит тенденцию развития гражданской авиации за последние полстолетия (рис. 30).

О чём говорит широкомасштабное применение КПМ в новых самолётах, кроме сказанного выше

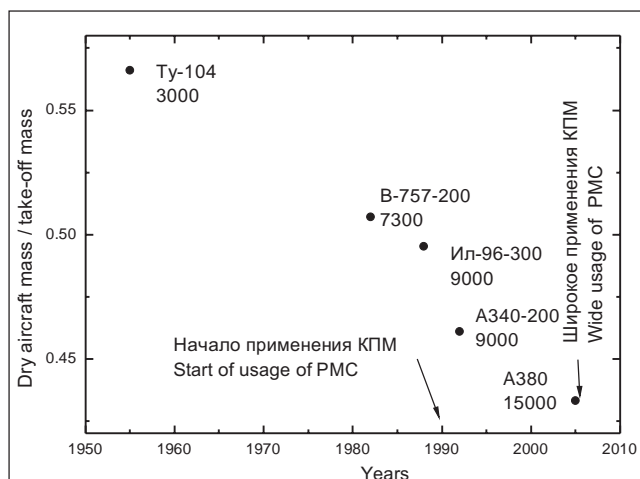


Рис. 29. Изменение отношения массы конструкции самолёта к максимальной взлётной массе с годами разработки.

Показаны конкретные модели самолётов с указанием максимальной дальности полёта (КПМ – композиты с полимерной матрицей)

The ratio of the aircraft mass to maximum take-off mass versus development years. The data for particular aircrafts with their flight range are shown (PMC – Polymer Matrix Composites)

об эффективности конструкции? О том, в частности, что основная часть композитоведения армированных пластиков уже построена усилиями композитного сообщества. Исключать новые всплески активности, связанные с появлением новых идей и новых задач, конечно же, нельзя, но главное сделано. Оно говорит также о том, что в дальнейшем скачок весовой эффективности самолёта можно ожидать на пути применения композитов с металлической матрицей в сильнонагруженных элементах, выполняемых в настоящее время из стали и титана. Здесь ещё много нерешённых задач композитоведения, некоторые из которых обсуждались выше, но опыт применения КММ был получен в СССР усилиями инженеров КБ Антонова в Киеве, поставивших бороалюминиевые элементы, изготовленные в Лаборатории армированных систем ИФТТ совместно с лабораторией Салибекова (ВИАМ), в конструкцию шасси самолёта АН-124 «Руслан», эксплуатировавшегося в КБ.

Сегодня КММ с высокомодульными и высокопрочными волокнами слишком дороги для применения даже в авиационной технике. Дороговизна определяется двумя факторами – стоимостью волокон и трудоёмкостью технологии получения элементов конструкций. Из изложенного выше ясно, однако, что оба препятствия могут быть преодолены неортодоксальной изобретательностью и технологией получения композитов, основанной на науке. Несомненно, что как скоро возможности совершенствования самолёта путём использования КММ будут близки к исчерпанию, настанет очередь очередного скачка, уже с использованием КММ.

Композитам с металлической и керамической матрицами уготовано будущее в авиационном двигателе, совершенствование которого на основе развития жаропрочных суперсплавов (см. рис. 20) и конструкции двигателя (двухконтурность, газодинамика, термобарьерные покрытия, система охлаждения напряжённых элементов конструкции и т.д.) близко к исчерпанию. Если полстолетия назад газотурбинные двигатели имели степень сжатия в компрессоре около 5 и температуру газа на входе в турбину около 1100 °С, то у современных двигателей эти величины достигают значений 45 и 1500 соответственно (табл. 3). Наряду с упомянутым совершенствованием конструкции, это привело к существенному снижению удельного расхода топлива. Однако дальнейший рост характеристик двигателя вряд ли возможен без перехода на более эффективные материалы. В частности, оксид-оксидные композиты во вкладышах жаровых труб и сопловых лопатках позволят сократить массу охлаждающего воздуха и поднять температуру газа на входе в турбину до 1600–1700 °С. Оксид-никелевые рабочие лопатки турбины позволят поднять температуру тела лопатки до 1175–1200 °С, керамическое барьерное покрытие позволит неохлаждаемой лопатке работать в потоке газа с температурой до 1500 °С. Композиты оксид-TiAl в лопатках компрессора высокого давления заменят тяжёлые стальные лопатки, что приведёт к дальнейшему росту степени сжатия и существенному снижению массы двигателя. Последнее обстоятельство важно с точки зрения повышения одного из решающих параметров двигателя – отношения тяги к весу. Заметим, что этот параметр будет увеличен и применением композитов с меньшей плотностью, чем плотность высоколегированных

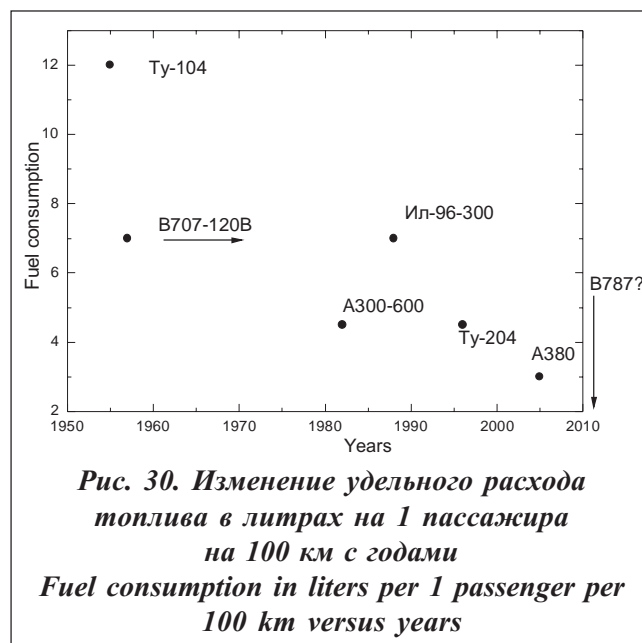


Рис. 30. Изменение удельного расхода топлива в литрах на 1 пассажира на 100 км с годами
Fuel consumption in liters per 1 passenger per 100 km versus years

Таблица 3

Усреднённые характеристики газотурбинных двигателей

Характеристика	Годы			
	1950-е	1970-е	1990-е	2005*
Степень сжатия в компрессоре	5	20	30	45
Температура газа на входе в турбину / °С	1100	1300	1400	1500
Удельный расход топлива / кг топлива/кгс тяги·ч	0,9	0,65	0,6	?
*Данные для двигателя GE90-115В, разработанного для А380.				

суперсплавов. Важно также, что повышение температуры газа приводит к сокращению вредных выбросов.

Таким образом, композиты изменяют облик турбореактивного двигателя, доведя его до совершенства. Потребление топлива сократится до уровня, который позволит использовать остатки нефти не в режиме сжигания ассигнаций – образ, приписываемый Д.И.Менделееву. Однако путь к идеальному двигателю будет непростым и, скорее всего, эволюционным, с постепенным внедрением композитов, начиная с более простых элементов (вкладыши) и кончая самыми сложными (рабочие лопатки турбины).

5.2. Наземная техника

Технологически авиадвигателестроение связано с газотурбостроением, производящим оборудование электростанций и газоперекачивающих агрегатов. Поэтому всё сказанное относительно газовых турбин авиационного назначения, за исключением весовых характеристик, в полной мере следует приложить и к этой области. При этом с ростом дефицита нефти и газа повышение КПД наземных газовых турбин с сегодняшних 35 до 45–50% будет всё более актуальным. Безусловно, парогазовый цикл, которым С.А.Христианович активно и успешно занимался в СССР в 1950-е и 1960-е гг., с дальнейшим существенным повышением КПД агрегата должен быть реализован на новой «материальной» базе.

Наземный транспорт достаточно близкого будущего будет идти по пути применения КПМ в силовой конструкции кузова – экономичность автомобиля повышается и с уменьшением отношения массы конструкции к полной массе. Как и в летательных аппаратах, КММ и ККМ будут со временем применяться и в двигателях наземного транспорта, особенно – в газовых турбинах тяжёлых машин.

Важным применением КПМ становятся уже сейчас объекты инфраструктуры – требующие ремонта мосты, сейсмостойкие здания и т.п. Эти приложения в России в настоящее время не развиты, но их широкое распространение неизбежно, если мы задумаемся о грозящих последствиях пренебрежения новыми технологиями.

6. Заключение

Публикуя в первом номере журнала статью с названием, повторяющим название журнала, автор отдаёт себе отчёт в том, что ни он, ни, по-видимому, никто другой в рамках журнальной статьи не может сегодня дать полный обзор предмета. Впрочем, если бы это было возможно, вряд ли следовало затевать такого типа журнал. Научно-техническая область, которую журнал планирует покрывать, находится в развитии, активно взаимодействуя со смежными областями, одних беря

себе на службу, другим – служа. Появляются и будут, несомненно, появляться впредь новые под-области, перспективы которых сегодня трудно оценить. Одним из примеров такого рода являются композиты на основе нанотрубок.

На ряде примеров автор постарался показать плодотворность взаимопроникновений, до некоторого времени – неосознанных, нанотехнологий и композитных технологий. Осознание этого факта может ускорить разработку новых эффективных конструкционных материалов. На этом же пути лежит и разработка многофункциональных материалов, сопротивление механическим напряжениям которых – лишь одна из функций. Природа поставляет нам множество таких примеров, и нет оснований пренебрегать этим «опытом».

Во Вступлении автор упоминал о личном опыте и личных пристрастиях, как одной из основ настоящей статьи. Он должен, и эта обязанность ему приятна, подчеркнуть в Заключение, что на тематике журнала эти обстоятельства не будут сказываться никоим образом. Залогом тому – состав редколлегии, взглянув на который, читатель легко убедится, что журнал будет во всех отношениях композитным, в том числе и по широте тематики, далеко превосходящей интересы любого отдельного индивидуума.

Новые результаты, приведённые в статье, получены в рамках проекта РФФИ-08-03-01068. Автор благодарен также своим коллегам К.В.Вану, В.М.Кийко, А.А.Колчину, Н.И.Новохатской, Н.А.Прокопенко, Н.С.Саркисян, А.В.Серебрякову, А.Н.Толстуну, совместно с которыми получена большая часть использованных в статье экспериментальных данных.

Библиографические ссылки

1. Андриевская Г.Д.. *Высокопрочные ориентированные стеклопластики*. М.: Наука, 1966.
2. Библия. *Исход*. Гл. 5.
3. Talley C.P. *Mechanical properties of glassy boron* // *J. Appl. Phys.* **30** (1959). P. 1114–1115.
4. Watt W., Johnson W., Phillips L.N. *Brit Patent 1 110 791*, 1964.
5. Келли А. *Инженерный триумф углеволокон* // *Композиты и наноструктуры*. 2009. № 1. С. 38–49.
6. Currey J.D. *Biological composites: Handbook of Composites. Vol. 4. Fabrication of Composites*. Eds. A.Kelly and S.T.Mileiko. North-Holland, 1983. P. 501–564.
7. Dresselhouse M.S., Dresselhouse G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A. *Graphite Fibres and Filaments*. Springer Verlag, Berlin, 1988.
8. Moreton R. *The tensile strength of PAN based carbon fibres: Handbook of Composites. Vol. 1 – Strong Fibre*. Watt W.W. and Perov B.V., eds. North-Holland. Amsterdam, 1985. P. 445–473.
9. Millewski J.V., *Whiskers*. *Coincise Encyclopedia of Composite Materials*, ed. A.Kelly, Elsevier, 1994. P. 311–314.
10. Tsirlin A.V. *Boron filaments: Handbook of Composites. Vol. 1 – Strong Fibre*. Watt W.W. and Perov B.V., eds. North-Holland. Amsterdam, 1985. P. 155–199.
11. Nutt S.R. and Wawner F.E. *Silicon carbide filaments: microstructure* // *J. Mater. Sci.* **20** (1985). P. 1953–1960.
12. Le Peticorps Y., Lahaye M., Pailler R., Naslain R. *Modern boron and SiC CVD filaments: a comparative study* // *Compos. Sci. Technol.* **32** (1988). P. 31–55.
13. Yajima S. *Silicon carbide fibres: Handbook of Composites. Vol. 1 – Strong Fibre*. Watt W.W. and

Perov B.V., eds. North-Holland. Amsterdam, 1985. P. 201–237.

14. Bunsell A.R., Carlsson J.-O.. *Silicon carbide fibres: Concise Encyclopedia of Composite Materials*, ed. A.Kelly. Elsevier, 1994. P. 253–257.

15. Ichikawa H. *Advances in SiC fibers for high temperature applications // Advances in Science and Technology*. **50** (2006). P. 17–23.

16. Wilson D.M., Visser L.R. *High performance oxide fibers for metal and ceramic composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **32** (2001). P. 1143–1153.

17. LaBelle H.E., Jr., Mlavsky A.I. *Growth of sapphire filaments from the melt // Nature*. **216** (1967). P. 574, 575.

18. Yoshikawa A., Epelbaum B.M., Hasegawa K., Durbin S.D., Fukuda T. *Microstructures in oxide eutectic fibers grown by a modified micro-pulling-down method // J Crystal Growth*. **205** (1999). P. 305–316.

19. Burrus C.A., Coldren L.A. *Growth of single-crystal sapphire-clad ruby fibers // Appl. Phys. Lett.* **31** (1977). P. 383, 384.

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

21. Kurlov V.N., Kiiko V.M., Kolchin A.A. and Mileiko S.T. *Sapphire fibres grown by a modified internal crystallization method // J. Cryst. Growth*. **204** (1999). P. 499–504.

22. Mileiko S.T., Kurlov V.N., Kolchin A.A., Kiiko V.M. *Fabrication, properties and usage of single-crystalline YAG fibres // J. Europ. Cer. Soc.* **22** (2002). P. 1831–1837.

23. Милейко С.Т., Куйко В.М., Новохатская Н.И., Толстун А.Н., Колчин А.А. *Монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната: микроструктура и прочность при комнатной температуре // Деформация и разрушение материалов*. 2008. № 5. С. 2–7.

24. Mileiko S.T., Serebryakov A.V., Kiiko V.M., Kolchin A.A., Kurlov V.N., Novokhatskaya N.I. *Single crystalline mullite fibres obtained by the internal crystallisation method: microstructure and creep resistance // J. Europ. Ceram. Soc.* **29** (2009). P. 337–345.

25. Куйко В.М., Толстун А.Н., Курлов В.Н., Колчин А.А., Саркисян Н.С., Старостин М.Ю., Новохатская Н.И., Милейко С.Т. *Микроструктура и механические свойства эвтектических оксидных волокон, получаемых методом внутренней кристаллизации // Наука – производство*. 2007. № 6. С. 5–14.

26. Mileiko S.T. *Oxide fibres: Handbook of Composites. Vol. 1 – Strong Fibres*, eds. W.W. Watt and B.V. Perov. North-Holland. Amsterdam, 1985. P. 87–114.

27. Oliete P.B., Pena J.I., Larrea A., Orera V.M., Lorca J.L., Pastor J.Y., Martin A., Segurado J. *Ultra-high-strength nonofibrillar Al₂O₃-YAG-YSZ eutectics // Advanced Materials*. **19** (2007). P. 2313–2318.

28. Gorman G.S. *Creep of yttrium alumium ganet single crystals // J. Mater. Sci. Lett.* (1993) **12**. P. 379–382.

29. Dokko P.C., Pask J.A. and Mazdiyasi K.S. *High-temperature mechanical properties of mullite under compression // J. Am. Ceram. Soc.* **60** (1977). P. 150–155.

30. Harada Y., Suzuki T., Hirano K., Waku Y. *Ultra-high temperature compressive creep behavior of an in-situ Al₂O₃ single-crystal/YAG eutectic composite // J. European Ceram. Soc.* **24** (2004). P. 2215–2222.

31. Birchall J.D., Stanley D.R., Mockford M.J., Piggot G.H., Pinto P.J. *Toxicity of silicon carbide whiskers // J. Mater. Sci. Lett.* **7** (1988). P. 350–352.

32. Stanton M.F., Layard M., Tegeris A., Miller E., May M., Kent E. *Carcinogenicity of fibrous glass:*

pleural response in the rat in relation to fibre dimension // *J. Natl. Cancer Inst.* **58** (1977). P. 587–597.

33. Thostensen E.T., Ren Z., Chou T.-W. *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review* // *Compos. Sci. Technology.* **61** (2001). P. 1899–1912.

34. Dzenis Yu. *Progress on novel continuous nanofibers and advanced structural nanocomposites* // CD-version of the *Proceedings of 16th Intern. Conf. on Composite Materials.* Kyoto, 2007.

35. Mileiko S.T. *Metal and Ceramic Based Composites.* Elsevier. Amsterdam, 1997.

36. Kim W.H., Koczak M.J., Lawley A. *Interface reaction and characterization in B/Al composites* // *Proceedings of the 1978 Intern. Conf. on Composite Materials.* Toronto. April 1978. Eds B. Noton et al (*Met. Soc. of AIME.* New York. 1978). P. 487–505.

37. Mileiko S.T., Sarkissyan N.S., Serebryakov A.V., Trifonov S.V. *Structure and properties of boron-aluminium composites* // *Comp. Sci. & Tech.* **50** (1994). P. 423–430.

38. *Таблицы физических констант* / Ред. И.К. Кикоин. М.: Атомиздат, 1976.

39. Коваленко В.П., Милейко С.Т., Твардовский В.В. *Модель разрушения композитной трубы при сжатии* // *Механика композитных материалов.* 1989. № 1. С. 119–128.

40. Ковчик С.Е., Морозов Е.М. *Характеристики кратковременной трещиностойкости материалов и методы их определения.* Киев: Наукова думка, 1988.

41. Милейко С.Т., Сулейманов Ф.Х. *Модель макротрещины в композите* // *Механика композитных материалов.* 1981. № 3. С. 421–425.

42. Mileiko S.T., Kiiko V.M., Kolchin A.A., Korzhov V.P., Prokopenko V.M. *Oxide-fibre/Ni-based matrix composites – II: Mechanical behaviour* // *Compos. Sci. and Technol.* 2002. **62.** 2. P. 181–193.

43. Mileiko S.T. *Oxide-fibre/Ni-based matrix composites – III: A creep model and analysis of experimental data* // *Compos. Sci. and Technol.* 2002. **62.** 2. P. 195–204.

44. Милейко С.Т. *Ползучесть жаропрочных композитов семейства оксидное волокно – матрица на основе никеля* // *Механика композитных материалов.* 2001. **38.** № 5-6. С. 743–760.

45. Mileiko S.T. *Composites reinforced with single crystalline oxide fibres: experiments and modeling* // *J. Mater. Sci.* **41** (2006). 20 P. 6708–6717.

46. Cinibulk M.K. *Hexaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility* // *J. European Ceram. Soc.* **20** (2000). P. 569–582.

47. Hay R.S., Boakye E., Petry M.D. *Effect of coating deposition temperature on monazite coated fiber* // *J. Europ. Ceram. Soc.* **20** (2000). 5. P. 589–597.

48. Schneider H., Gyring J., Kanka B., Schmäcker M. *Whipox: Ein neuer Oxidfaser/Oxidmatrix-Leichtbauwerkstoff für Hochtemperaturanwendungen* // *Keram. Z.* **53** (2001). P. 788–791.

49. Wichmann M.H.G., Schulte K., Wagner H.D. *On nanocomposite toughness* // *Compos. Sci. Tech.* **68** (2008). P. 329–331.

50. Kumari L., Zhang T., Du G.H., Li W.Z., Wang Q.W., Datye A., Wu K.H. *Thermal properties of CNT-alumina nanocomposites* // *Compos. Sci. Tech.* **68** (2008). P. 2178–2183.

51. Rul S., Lefuvre-Schlick F., Capria E., Laurent C., Peigney A. *Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites* // *Acta Mater.* **52** (2004). P. 1061–1067.

52. Liu И. Y.Q., Gao L. *A study of the electrical properties of carbon nanotube-NiFe₂O₄ composites: Effect of the surface treatment of the carbon nanotubes* // *Carbon.* **43** (2005). P. 47–52.

Сведения об авторе

Милейко Сергей Тихонович, д-р техн. наук, профессор, главный научный сотр. Института физики твёрдого тела РАН. mileiko@issp.ac.ru