На правах рукописи

A

Стрюков Дмитрий Олегович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫРАЩИВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ВОЛОКОН.

Специальность: 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Черноголовка — 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН).

Научный руководитель:	Курлов Владимир Николаевич, доктор технических наук, заведующий лабораторией профилированных кристаллов ИФТТ РАН.
Официальные оппоненты:	Ивлева Людмила Ивановна, доктор технических наук, Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», главный научный сотрудник Отдела лазерных материалов и фотоники Научного центра лазерных материалов и технологий.
	Бабашов Владимир Георгиевич,
	кандидат технических наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», начальник лаборатории №629 "Волокна тугоплавких соединений, волокнистые высокотемпературные теплоизоляционные, теплозащитные и керамические композиционные материалы".
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Защита состоится «4» апреля 2023 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.136.01 (Д 002.100.02) при ИФТТ РАН по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте диссертационного совета: <u>http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/dis-council.html</u>

Автореферат разослан «____» ____ 2023г.

Учёный секретарь диссертационного совета

24.1.136.01 (Д 002.100.02),

доктор технических наук

Ben

Курлов В.Н.

© Стрюков Д. О., 2023 © ИФТТ РАН, 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

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 нагружениях 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°C, 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**:

- Проведен численный анализ поведения профильных кривых волоконных менисков расплава.
- 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.
- Разработана система механической стабилизации диаметра оксидных монокристаллических и эвтектических волокон.
- 5) Разработана методика группового выращивания из расплава оксидных волокон.
- 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:

- Впервые на основе численного решения уравнения Лапласа исследованы профильные кривые менисков расплава, характерные для процессов выращивания волокон методом Степанова/EFG.
- Впервые на основе измеряемого сигнала датчика веса растущего кристалла проведен расчет реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла.
- Разработана АСУ, в которой производится расчет реального уровня расплава в тигле и реального (эквивалентного) радиуса кристалла.
- 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.
- Разработана методика получения слоистых композитов с металлической матрицей, армированной сапфировыми волокнами.

Практическая значимость:

- Разработана автоматизированная система управления выращиванием волокон с использованием датчика веса с учетом поведения профильных кривых менисков.
- Методом Степанова/EFG в автоматическом режиме выращены монокристаллические (сапфир, иттрий-алюминиевый гранат) и эвтектические гранат-содержащие (Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂, Al₂O₃-Er₃Al₅O₁₂) и перовскит-содержащие (Al₂O₃- GdAlO₃) волокна.
- 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 слоистоволокнистых 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, иттрийалюминиевый гранат) и эвтектических гранат-содержащих (Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂, Al₂O₃-Er₃Al₅O₁₂) и перовскит-содержащих (Al₂O₃- GdAlO₃) 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); Х 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 научнопрактическое 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 100летию 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. Одинга "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:

- 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.
- 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.
- 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.

 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.

- 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.
- 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
- 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.

- 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. ISBN: 978-953-51-6326-8.
- 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, [et al.] // Current Research in Nuclear Reactor Technology in Brazil and Worldwide. – London: IntechOpen, 2013. – Ch. 11. – P. 251-278.– ISBN 978-953-51-0967-9.
- 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.
- Пат. 138570 Российская Федерация, МПК G 02 B 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.
- 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.
- 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.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** диссертации содержится обоснование актуальности исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, указана научная новизна и практическая значимость, а также представлены положения, выносимые на защиту.

ПЕРВАЯ ГЛАВА - литературный обзор, в котором описаны основные области применения оксидных волокон для армирования композиционных материалов. Приведены основные свойства непрерывных монокристаллических и эвтектических оксидных волокон. Описаны основные методы выращивания волокон из расплава: micro-pulling down (µ-PD) [1], laser-heated pedestal growth method (LHPG) [2], внутренней кристаллизации (ICM - internal crystallization method) [3], edge-defined, film-fed growth (EFG), который является вариантом способа Степанова [4]. Глава заканчивается выводами по литературному обзору.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена расчету и анализу поведения профильных кривых волоконных менисков расплава. Исследование "малых" внешних круговых менисков проводилось в целях изучения и оптимизации процессов выращивания из расплава оксидных монокристаллических и эвтектических волокон. Анализ профильных кривых менисков проводился на основе численного решения капиллярного уравнения Лапласа, которое в статическом приближении хорошо описывает форму мениска расплава, находящегося между кристаллом и формообразователем. В безразмерном виде оно записывается следующим образом [5]:

$$z''r + z'(1 + {z'}^{2}) \pm 2(H_{d} - z)(1 + {z'}^{2})^{3/2}r = 0,$$
⁽¹⁾

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

Профильные кривые круговых менисков расплава для волокон приведены на рисунке 1. Видно, что отрицательный знак второго члена капиллярного уравнения Лапласа (азимутальная кривизна) и малый вес волоконного мениска приводят к тому, что профильные кривые менисков становятся "вогнутыми" по отношению к оси выращивания кристалла. Причем, чем меньше сам мениск, тем меньше его "выгнутость" вблизи кромок формообразователя.



Рисунок 1 – Профильные кривые менисков расплава в зависимости от радиуса волокон. Поверхности зависимостей высоты мениска от внешнего статического давления и радиуса формообразователя для волоконных менисков приведены на рисунке 2.



Рисунок 2 – Поверхность зависимостей высоты мениска h_m от внешнего статического давления H_d и радиуса формообразователя R_d для волоконных менисков.

Из рисунка 2 видно, что чем дальше рабочая кромка формообразователя от края кристалла, тем выше мениск. Приращение высоты мениска растет по мере приближения абсолютной величины внешнего статического давления к нулю вследствие уменьшения силы, прижимающей мениск к кромке формообразователя. Кроме того, высота мениска растет с увеличением радиуса формообразователя, а приращение уменьшается.

Если величина волоконного мениска мала, то менее вогнутая форма таких менисков, в свою очередь, значительно повышает вероятность его отрыва от кристалла. На основе проведенных расчетов было получено оптимальное значение отношения зазора между краями растущего волокна и рабочей поверхности формообразователя к радиусу волокна, при котором достигается устойчивость.

Также было показано, что внешнее статическое давление H_d оказывает существенное влияние на поведение профильных кривых волоконных менисков. Для исследования этого влияния проводился анализ профильных кривых при различных значениях H_d , рисунок 3.



Рисунок 3 — Профильные кривые волоконных менисков при различных внешних давлениях H_d . Нижней кривой соответствует $H_d = -10$, верхней кривой $H_d = -2$.

Когда высота мениска достигает низких значений, это может приводить к переохлаждению фронта кристаллизации и вызывать искривление волокна или его примерзание к рабочей кромке формообразователя. Уменьшение модуля внешнего статического давления в таком случае увеличит высоту мениска и снизит вероятность переохлаждения фронта кристаллизации. Когда же высота мениска слишком большая, существенно повышается вероятность отрыва волокна. В таком случае требуется увеличение модуля внешнего статического давления.

Внешним давлением можно управлять посредством изменения положения свободной поверхности расплава относительно рабочих кромок формообразователя, а именно перемещением тигля. Необходимо учитывать, что изменение положения тигля оказывает влияние не только на внешнее статическое давление, но и на тепловые условия в зоне кристаллизации, что в случае необходимости требует корректировки мощности нагревателя.

Из реального весового сигнала определен текущий уровень расплава, а также внешнее статическое давление для процесса выращивания кристаллов по способу Степанова/EFG. При этом не требуется знание реальной формы растущих кристаллов. Выражения 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 и дает дополнительную возможность управлять формой и качеством кристаллов.

Разработан способ определения реального радиуса кристалла из весового сигнала, что позволяет анализировать состояние зоны кристаллизации без использования оптической системы, что особенно важно 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.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена выращиванию из расплава монокристаллических оксидных волокон (сапфир - Al_2O_3 , иттрий-алюминиевый гранат - $Y_3Al_5O_{12}$) диаметром до 150 мкм способом Степанова/EFG. Разработана тепловая зона и технологическая оснастка для выращивания оксидных 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.

Разработана тепловая зона и конструкция формообразователей для выращивания из расплава оксидных волокон диаметром менее 300 мкм. Тепловой узел при использовании индукционного нагрева состоит из графитового концентратора с пироуглеродным покрытием, тигля с расплавом, формообразователя и системы экранов, изготовленных из молибдена. Выбор молибдена был обусловлен его высокой химической стойкостью по отношению к используемым в данной работе расплавам, смачиваемостью этими расплавами, а также существенно более

низкой стоимостью по сравнению с иридием и простотой механической обработки по сравнению с вольфрамом или тем же иридием. Были разработаны и изготовлены из молибдена формообразующие устройства для выращивания оксидных волокон. Основной технологической особенностью процесса выращивания волокон являлось формирование и контроль малого объема мениска расплава в процессе выращивания за счет обеспечения необходимых тепловых условий в зоне кристаллизации и реализации условия зацепления расплава за рабочие кромки формообразователя.

Выращивание волокон проводилось в атмосфере аргона (1.2-1.5 атм) на установках индукционного нагрева «НИКА» и «РУМО-1С», оснащенных высокочувствительными датчиками веса кристаллов.

Разработана методика группового выращивания волокон (рисунок 4), позволяющая одновременно выращивать до 20 волокон за один процесс. Однородность теплового поля в зоне кристаллизации для создания оптимальных условий выращивания волокон достигалась за счет конструкции формообразующего устройства и системы молибденовых экранов в тепловой зоне.



Рисунок 4 – Групповой процесс выращивания сапфировых волокон диаметром 180-250 мкм.

Важным фактором, обеспечивающим устойчивый рост протяженных волокон, являлся контроль и поддержание условий кристаллизации в определенном диапазоне значений в течение всего процесса выращивания. 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 [6]. 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 успешна применена автоматизированная система управления (АСУ) процессом выращивания волокон с использованием датчика веса.

В процессе выращивания волокон из расплава, изменяемыми параметрами регулирования для обеспечения оптимальных условий на фронте кристаллизации, являются скорость выращивания, мощность нагрева и положение тигля относительно рабочих кромок формообразователя. Также существует набор начальных (не изменяемых в процессе выращивания) параметров, таких как размер тигля, конструкция тепловой зоны и пр., входящие в АСУ. При этом единственным сигналом, который можно использовать для получения сведений о состоянии фронта кристаллизации в таком случае, является показание датчика веса, из которого рассчитываются отклонения действительной массы волокон от расчетной, а также его первая и вторая производные. Эксперименты показали, что чем больше переохлаждение фронта кристаллизации, тем больше амплитуда колебания отклонения действительной скорости изменения массы от расчетной δM . В связи с этим она использовалась как основной параметр управления состоянием фронта кристаллизации. Анализируя и изменяя (поддерживая в заданном интервале) эту амплитуду за счет изменения внешних параметров (мощности нагрева W, скорости выращивания V, или изменения положения тигля V_t) проводилось управление формой и состоянием фронта кристаллизации волокон. Для получения высококачественных волокон необходимо чтобы амплитуда колебаний $\delta \dot{M}$ оставалась в очень узком диапазоне в течение всего процесса выращивания. Сигнал регулирования (изменение мощности нагрева) рассчитывался по пропорционально-интегрально-дифференциальному (ПИД) закону.

Наряду с изменением мощности в качестве дополнительных и существенно менее инерционных каналов управления могут использоваться скорость вытягивания и перемещение тигля относительно рабочих кромок формообразователя, которое оказывает влияние на тепловые условия в зоне кристаллизации и на внешнее статическое давление в мениске.

Из-за малого приращения массы при выращивании единичного волокна используется оптическая система визуального контроля и ручное управление мощностью нагрева, скоростью вытягивания и положением тигля, а весовой сигнал используется только в качестве дополнительной информации на этапе затравливания.

Также, по мере увеличения длины выращиваемых волокон значительно повышается вероятность отрыва волокон, связанная с их колебанием в восходящем газовом потоке тепловой зоны. Поверхность волокна в таком случае имеет большую шероховатость, что сильно влияет как на механические, так и на оптические характеристики волокон. Для получения волокон с существенно меньшей шероховатостью поверхности была разработана и запатентована система стабилизации диаметра волокна, позволяющая в процессе выращивания предотвратить эти колебания, рисунок 5.



Рисунок 5 – Система стабилизации диаметра волокна в процессе выращивания (а); волокно, выращенное без использования системы стабилизации диаметра волокна (б); волокно, выращенное с использованием данной системы (в).

Принцип работы системы стабилизации волокна состоит в принудительном контакте выращиваемого волокна (или волокон в случае группового выращивания) между двух сапфировых валков, расположенных на высоте 20-50 мм от рабочего торца формообразователя. Проведенные эксперименты показали, что параметры шероховатости волокна, выращенного с использованием данной системы, уменьшились почти на 3 порядка, рисунок 6.



Рисунок 6 – Шероховатость поверхности волокна, выращенного без использования системы стабилизации диаметра волокна (а); волокна, выращенного с использованием данной системы (б).

В автоматизированном режиме были получены сапфировые волокна диаметром от 150 до 500 мкм (рисунок 7 а), длина волокон составляла до 1300 мм (максимальная длина ограничивалась возможностями вытягивающего механизма ростовой установки), а также волокна иттрий-алюминиевого граната (*Y*₃*Al*₅*O*₁₂), рисунок 7 б.



Рисунок 7 – Сапфировые волокна диаметром 150 мкм (а), волокно YAG диаметром 210 мкм (б).

Выращивание сапфировых волокон для конструкционных применений проводилось при относительно больших скоростях вытягивания, вплоть до 500 мм/час. Уменьшение скорости выращивания волокон до 100 - 150 мм/ч позволяет существенно снизить в их объеме количество газовых включений, что открывает перспективы использования данных волокон в оптике. Наблюдение полученных волокон сапфира в поляризованном свете свидетельствует о их монокристалличности, причем ориентация, задаваемая затравкой, сохраняется по всей длине выращиваемого волокна.

Монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната (*Y*₃*Al*₅*O*₁₂) выращивались при скорости вытягивания 120 мм/ч.

Для исследования механических характеристик полученных волокон были проведены испытания прочности при изгибе и растяжении. Оценка прочности волокон при изгибе проводилась при комнатной температуре по методике, описанной в работе [7]. Результаты представлены на рисунке 8.



Рисунок 8 – Зависимость прочности сапфировых волокон различного диаметра от длины (отмечены значками без заливки) и YAG волокна (отмечены значками с заливкой).

Также были проведены испытания прочности сапфировых волокон на разрыв при температурах 20°С и 1400°С. 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) [8]. Прочность волокон, испытанных при температуре 1400°С, достигала 670 МПа.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена выращиванию из расплава оксидных эвтектических волокон различных составов. Исследовано влияние условий кристаллизации на их микроструктуру и механические свойства.

Оксидные 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, полученные направленной кристаллизацией из расплава, представляют собой «естественный» композиционный материал с ориентированной мелкодисперсной субмикронной структурой.

Благодаря своей микроструктуре такие волокна способны сохранять высокую прочность и сопротивление ползучести при высоких температурах, а также жаростойкость в окислительной атмосфере при температурах, близких к эвтектической точке.

Оксидные эвтектические волокна выращивались из расплава с использованием той же тепловой зоны и технологической оснастки, которые применялись для выращивания монокристаллических волокон (глава 3). В качестве исходных материалов использовались порошки высокой чистоты (> 99.99%) Al_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 .

Эвтектические волокна были выращены при скоростях вытягивания от 30 до 400 мм/ч. На рисунке 9 показано волокно Al_2O_3 - $Er_3Al_5O_{12}$, его поперечное сечение, а также поверхность разрушения.



Рисунок 9 – Эвтектическое волокно $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ диаметром 400 мкм (а), фото (СЭМ) его поперечного сечения (б), и поверхность разрушения (в).

На рисунке 10 показано полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа изображение, типичное для микроструктуры гранат-содержащей эвтектики. Темные области соответствуют фазе Al_2O_3 , а светлые фазе граната $Er_3Al_5O_{12}$.

У всех гранат-содержащих волокон составляющие эвтектику фазы сплетены в трёхмерную взаимопроникающую структуру, известную как chinese script. 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. При больших скоростях вытягивания появляется колонийная структура, рисунок 10 в.



Рисунок 10 – Фото (СЭМ) поперечных сечений волокон эвтектического состава Al_2O_3 - $Er_3Al_5O_{12}$, полученных при различных скоростях вытягивания: (a) 30 мм/ч, (б) 120мм/ч, (в) 400 мм/ч. Темная фаза - Al_2O_3 , светлая фаза - $Er_3Al_5O_{12}$.

Показано что, для волокон Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ и Al_2O_3 - $Er_3Al_5O_{12}$ микроструктура соответствует модели кристаллизации Ханта-Джексона [9]:

$$\lambda^2 v = C, \tag{2}$$

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

Зависимость размера микроструктуры λ от скорости выращивания показана на рисунке 11. Как и ожидалось, с увеличением скорости выращивания уменьшается размер микроструктуры и, в частности, при скорости 400 мм/ч ее средний размер становится меньше 500 нм. Значения констант для данного типа эвтектики получились следующие: $C_{Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}} =$ 98 МКМ³/_С и $C_{Al_2O_3-Er_3Al_5O_{12}} =$ 123 МКМ³/_С. Размер микроструктуры также влияет на прочность, причем чем она мельче, тем выше прочность.



Рисунок 11 — Зависимость среднего размера микроструктуры λ от скорости выращивания для волокон эвтектического состава Al_2O_3 - $Er_3Al_5O_{12}$.

Микроструктура волокна с перовскит-содержащей (Al_2O_3 - $GdAlO_3$) эвтектикой показана на рисунке 12. 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. 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 12 в), 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 12 — Фото (СЭМ) поперечного (а) и продольного (б) сечения волокна эвтектического состава Al_2O_3 - $GdAlO_3$ выраженного rod-like структурой, сечение со смешанной структурой (в).

Были проведены механические испытания при изгибе и при растяжении эвтектических волокон $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$, $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ и $Al_2O_3 - GdAlO_3$ при температурах 20°С и 1400°С. Результаты испытаний эвтектических волокон на прочность при изгибе при комнатной температуре представлены на рисунке 13.



Рисунок 13 – Зависимости прочности при разрушении эвтектических волокон различного диаметра от длины для Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ (черным цветом), $Al_2O_3 - GdAlO_3$ (синим цветом), $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ (красным цветом).

Испытания на растяжение образцов волокон Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ проводились при температуре 1400°С. Максимальное значение предела прочности при растяжении 647 МПа для волокна диаметром 530 мкм.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ продемонстрировано использование сапфировых волокон для армирования слоистых композитов с металлической матрицей. Проведены механические испытания полученных композитов.

Композит $Al_2O_3/Nb - Al$ был изготовлен в установке для горячего прессования методом диффузионной сварки в вакууме [10] многослойной заготовки из фольг ниобиевого сплава NbC и Al, между которыми помещались волокна и порошок Nb (суспензия в полиэтиленгликоле). Процесс проводился при температуре 1400°С 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°С, давление - 0,16 МПа, время выдержки – 2 часа; 2) температура 1950°С, давление - 0,28 МПа, время выдержки - 2 часа.

На рисунке 14 показано поперечное сечение полученного композита $Al_2O_3/Nb - Al$.



Рисунок 14 – 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 Nb₂Al и Nb₃Al.

Проведены механические испытания полученного образца композита при нагружении трехточечным изгибом при комнатной температуре. Максимальное значение предела прочности при изгибе ~ 700 МПа.

Композит $Al_2O_3/Nb - Al - Mo$ также был изготовлен в установке для горячего прессования методом диффузионной сварки в вакууме. Слоистая структура формировалась из повторяющихся отдельных элементов - слоя с двумя алюминиевыми фольгами с размещенными между ними волокнами, промежутки между которыми заполнялись суспензией порошка *Nb* в полиэтиленгликоле, и слоя молибденовой фольги. Сварка производилась при давлении 10 МПа и температуре 1630°C в течение 0.5 часов.

На рисунке 15 показано поперечное сечение полученного композита $Al_2O_3/Nb - Al - Mo$.

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 15 – Участок поперечного сечения композита с матрицей на основе ниобия и молибдена с объемной долей волокон 34% (а), микроструктура слоисто-волокнистого композита *Al₂O₃/Nb–Al–Mo* в сечении, перпендикулярном волокнам (б).

Проведены механические испытания полученного образца композита при нагружении трехточечным изгибом в диапазоне температур 20-1400°С. Максимальное значение предела прочности при изгибе при комнатной температуре также имело значение ~ 700 МПа. Прочность образцов, испытанных при температуре 1400 °С, достигала 150 МПа.

Полученные деформационные зависимости для композитов $Al_2O_3/Nb - Al$ и $Al_2O_3/Nb - Al$ и $Al_2O_3/Nb - Al - Mo$ свидетельствуют о заметной роли квазипластических деформаций в структуре композита, рисунок 16 а, б.



Рисунок 16 – Зависимость прогиба композитных образцов от нагрузки в процессе испытаний на прочность при трехточечном изгибе: а – образец композита $Al_2O_3/Nb - Al$ после первой стадии отжига испытанный при комнаткой температуре, $\sigma^* = 490$ МПа, б – образец композита $Al_2O_3/Nb - Al - Mo$ испытанный при температуре 1200°С, $\sigma^* = 330$ МПа.

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*₂*O*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.

1 Fibers and square sapphire shaped single crystals grown from the melt and optical characterization / A. Nehari, A. Laidoune, M. Khetib [et al.] // Optical Materials. – 2011. – Vol.34,№2. – P.365–367.

2 Feigelson, R.S. Pulling optical fibers / R.S.Feigelson // Journal of Crystal Growth. – 1986. – V.79. – P.669-680.

3 Sapphire fibers 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. – P.499-504.

4 LaBelle, H.E. Growth of controlled profile crystals from the melt. Part I. Sapphire filaments. / H.E. LaBelle, A.I. Mlavsky // Materials Research Bulletin. – 1971. – V. 6, №7. – P. 571-580.

5 Татарченко, В.А. Устойчивый рост кристаллов / В.А. Татарченко. – М.: Наука, 1988. – 240 с.

6 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. – P. 417-426.

7 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. – P.1977-1981.

8 Photran | Single Crystal Sapphire Optical Fiber [Электронный ресурс]: [сайт]. Режим доступа : https://www.photran.com/

9 Jackson, K.A. Lamellar and rod eutectic growth / K.A. Jackson, J.D. Hunt // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1966. – Vol. 236. – P. 1129-1142.

10 Коржов, В.П. Структура слоистых композитов Мо–Si–B и Nb–Si–B / В.П. Коржов, В.М. Кийко // Известия Российской академии наук. Серия Физическая. – 1966. – Т. 81, № 11. – С. 1513–1521.