

УДК 669:539

КОМПОЗИТЫ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА, АРМИРОВАННОЙ САПФИРОВЫМИ ВОЛОКНАМИ

© 2023 г. В. М. Кийко^а, *, В. П. Коржов^а, В. Н. Курлов^а

^аИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка,
Московская область, 142432 Россия

*e-mail: kiiko@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Методом Степанова/методом выращивания с пленочной подпиткой при краевом зацеплении роста получены монокристаллические волокна сапфира. Описана процедура их получения. Проведены механические испытания волокон по представленной схеме и определены зависимости предельной деформации и прочности волокон от длины. Зависимости степенные и убывают с длиной волокон. Прочность полученных волокон соответствует мировому уровню и отвечает условиям их использования в качестве армирующих для высокотемпературных композитных материалов. Из заготовок, послойно содержащих однонаправленно расположенные волокна сапфира, порошок ниобия, металлические фольги молибдена и алюминия, твердофазным методом диффузионной сварки под нагрузкой получены слоисто-волоконистые композиты. Посредством растровой электронной микроскопии с рентгеновским анализом исследована структура композитов, установлено, что помимо исходных компонентов она включает интерметаллиды ниобия, молибдена и алюминия, а также твердые растворы указанных металлов, образовавшиеся в технологическом процессе. В результате механических испытаний композитных образцов получены деформационные кривые зависимостей нагрузка—прогиб, которые совместно с развитыми поверхностями разрушения указывают на нехрупкий характер разрушения композитов, содержащих хрупкие компоненты. Получены зависимости прочности композитов от температуры в интервале 20–1400°C, которые отвечают требованиям к жаропрочным конструкционным материалам такого рода.

Ключевые слова: композиты с металлической матрицей, слоисто-волоконистые композиты, сапфировые волокна, метод Степанова/метод выращивания с пленочной подпиткой при краевом зацеплении роста, интерметаллиды, нехрупкое разрушение.

DOI: 10.31857/S1028096023090066, EDN: ZKQTNC

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение рабочих температур конструкционных материалов позволит не только расширить область их применения, но и обеспечит рост эффективности разнообразных тепловых установок за счет увеличения их коэффициента полезного действия, экономии топлива и уменьшения экологических нагрузок. Получение таких материалов является одной из основных проблем в материаловедении. Примерно на рубеже 60–70-х годов прошлого века разработка композитных материалов, способных работать при 1200–1400°C была осознана как важная практическая задача [1], значимость которой сохраняется в настоящее время и, очевидно, сохранится в обозримом будущем. Разработки высокотемпературных материалов идут широким фронтом, и поток публикаций по этой теме практически необозрим. Возможности традиционных сплавов сегодня практически исчер-

паны, что определяется или ограниченностью потолка рабочих температур, связанной с близостью температуры плавления сплавов, например, на основе никеля, приводящей к низкому сопротивлению ползучести [2, 3], или низкой трещиностойкостью сильно легированных сплавов, например, на основе ниобия [4], или сложностями получения и использования тугоплавких конструкционных материалов, например, на основе молибдена из-за высокой плотности или других факторов [5]. Рассматриваемые материалы применяют в широком диапазоне температур, и это предъявляет к ним разнообразные требования в зависимости от условий эксплуатации. Достижение необходимого баланса прочности, трещиностойкости и сопротивления ползучести в настоящее время представляется реальным на основе разработки композитных материалов. Получение таких материалов полностью на основе высокотемпературных керамик — дело будущего в связи с

необходимостью решения принципиально сложной задачи существенного повышения их трещиностойкости. А разработка композитных материалов с оксидными высокопрочными волокнами в составе матриц на основе металлов — ближайшая перспектива. Волокна в состоянии обеспечить необходимую прочность, жесткость и сопротивление ползучести. Кроме того, оксидные волокна обладают достаточной жаростойкостью. Однако, обладая такими высокими характеристиками, оксидные соединения являются как правило хрупкими. Решить задачу разработки нехрупких структур, содержащих хрупкие компоненты, возможно путем получения композитных материалов с матрицами на основе металлов. Такие материалы в значительной мере будут наследовать положительные, например, пластические свойства металлических сплавов, а за счет армирования волокнами приобретут улучшенные характеристики и реализуют возможности синергетического эффекта неоднородных структур [6].

В настоящей работе представлены результаты разработки нового композитного материала со слоисто-волокнистой структурой. Матрица материала была изготовлена на основе тугоплавких металлов ниобия и молибдена и интерметаллидов систем ниобий—алюминий, молибден—алюминий и твердых растворов указанных металлов и армирована протяженными монокристаллическими волокнами сапфира, полученными методом Степанова/методом выращивания с пленочной подпиткой при краевом зацеплении роста, как он обычно в переводе именуется в зарубежной литературе [7–10]. В качестве исходных материалов использованы металлические фольги и порошки промышленного изготовления, а волокна, характеристики которых соответствуют мировому уровню [11, 12], получены в рамках предлагаемой работы и превосходят по прочности волокна, получаемые, например, методом внутренней кристаллизации [13]. Кроме того, подобные волокна не импортируют в Россию. Возможности методик группового выращивания оксидных волокон [10, 14] позволяют снизить их стоимость и способствуют разработке новых композитных материалов с повышенными механическими характеристиками в широком диапазоне температур.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПЫТАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН САПФИРА

Схема метода выращивания сапфировых волокон из расплава оксида алюминия показана на рис. 1а. Тепловой технологический узел для выращивания профилированного сапфира при использовании индукционного нагрева состоял из графитового концентратора с пироуглеродным покрытием, тигля с расплавом, формообразователя и системы экранов, изготовленных из мо-

либдена. Молибден смачивается расплавом оксида алюминия, что принципиально для формообразования, и обладает по отношению к расплаву высокой химической стойкостью. Выбор молибдена также был связан с существенно более низкой стоимостью по сравнению с иридием и простотой механической обработки по сравнению с вольфрамом или тем же иридием. Форма поперечного сечения выращиваемого кристалла задавалась формой тонкого слоя расплава (мениска), заключенного между верхней торцевой поверхностью формообразователя и фронтом кристаллизации. Зацепление мениска за кромки торцевой поверхности формообразователя за счет сил поверхностного натяжения позволяло при условии стабилизации температуры расплава и скорости вытягивания реализовать стационарный процесс выращивания. Скорость вытягивания сапфировых волокон с ориентацией вдоль кристаллографической оси c в атмосфере аргона при давлении 0.13–0.15 МПа составляла 200–500 мм/ч. Выращивание волокон проводили в автоматическом групповом режиме (до 20 волокон за один процесс) с использованием системы стабилизации диаметра волокна. Выращенные волокна диаметром 150–300 мкм показаны на рис. 1б.

Волокна испытывали по оригинальной методике, позволяющей относительно других методик более оперативно оценивать их предельную деформацию и прочность при изгибе при комнатной температуре [15]. Методика состоит в следующем. Волокно, закрепленное на подложке из металлической фольги, последовательно наматывали на серию из i жестких цилиндров от максимального до минимального диаметра. В процессе намотки происходят изгибы и изломы волокон. На каждом шаге эксперимента (при использовании i -го цилиндра) подсчитывали максимальную деформацию при разрушении, возникающую в волокне $\epsilon_i = d/D_i$ (d — диаметр волокна, D_i — диаметр цилиндра), определяли также и среднее расстояние между изломами l_i . В результате получена зависимость деформации при разрушении волокна ϵ от его длины l . Известно, что материалы испытываемых волокон подвержены хрупкому разрушению, о чем свидетельствуют линейные зависимости их деформационного поведения вплоть до разрушения. Т.е., умножая значения ϵ на величину модуля Юнга E материала волокна, получаем зависимость прочности $\sigma = E\epsilon$ волокна от его длины l . Величина E для сапфира принята равной 400 ГПа. Результаты испытания партии волокон показаны на рис. 2. Прочность полученных волокон отвечает требованиям к армирующим волокнам высокотемпературных композитных материалов [16]. Убывающая степенная зависимость прочности от длины волокон характерна и для сапфировых волокон, полученных кристаллизацией из расплава другими методами, например, методом внутренней кристаллизации [13].

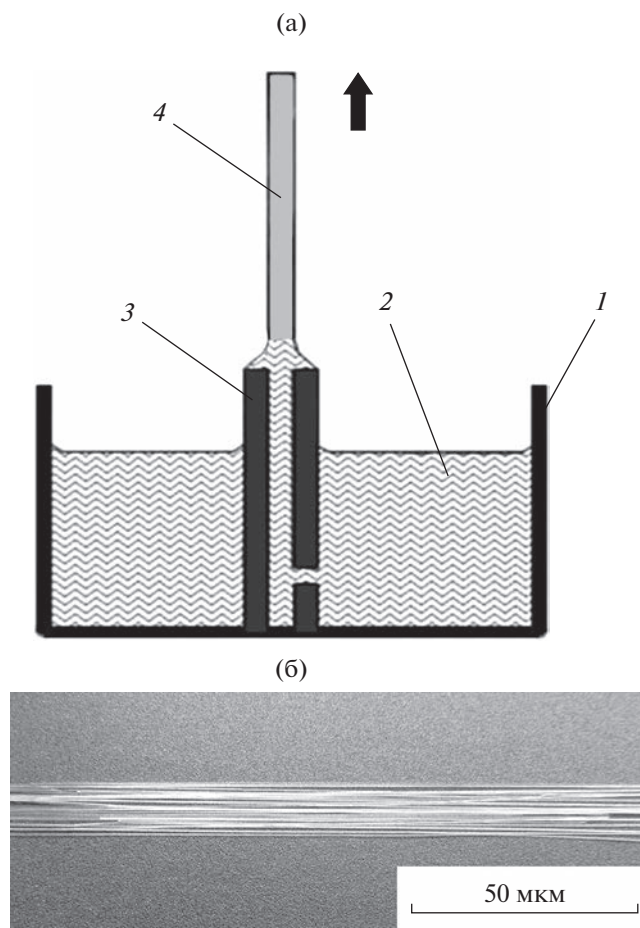


Рис. 1. Схема получения волокон сапфира из расплава, стрелка указывает направление вытягивания волокна (а): 1 – молибденовый тигель; 2 – расплав Al_2O_3 ; 3 – молибденовый формообразователь; 4 – сапфировое волокно; внешний вид пучка волокон (б).

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Композит изготавливали твердофазным методом в два этапа [17]. Сначала собирали заготовку, представляющую собой многослойный пакет чередующихся фольг молибдена и алюминия и параллельно друг другу расположенных волокон сапфира, промежутки между которыми заполняли суспензией порошка ниобия в полиэтиленгликоле (схема представлена на рис. 3а). Далее заготовку помещали в вакуумную камеру печи с давлением не более 0.01 Па. В результате нагрева под нагрузкой происходило компактирование заготовки, удаление полиэтиленгликоля, взаимная диффузия материалов заготовки с образованием твердых растворов и интерметаллидов. Диффузионную сварку выполняли при температуре 1630°C, давлении 10 МПа в течение 0.5 ч с остановкой при нагреве при температуре 600°C на 1 ч. Функция остановки заключалась в обеспечении связывания структуры плавящимся алюминием, образо-

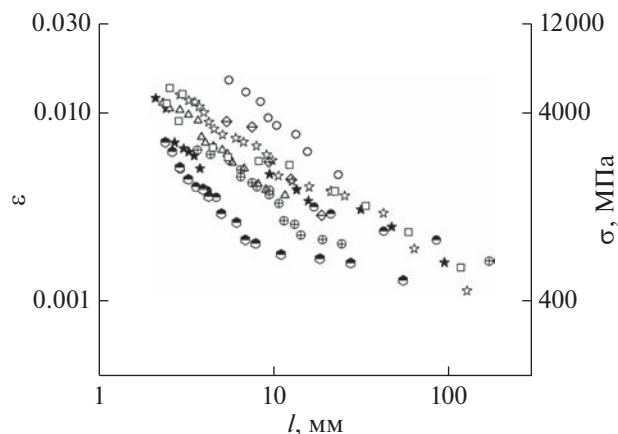


Рис. 2. Результаты испытаний волокон на изгиб: зависимости предельной деформации ϵ при разрушении и прочности волокон σ от длины l (на графике для различных волокон использованы различные значки).

ванием твердых растворов алюминия в ниобии и молибдене и последующим образованием соответствующих интерметаллидов, содержащих алюминий. В результате формировался композит с достаточной сплошностью, участок поперечного сечения которого показан на рис. 3б.

Вид и поэлементный состав композитного материала получен с использованием растровых электронных микроскопов Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM), оснащенных детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионными рентгеновскими анализаторами.

Результаты рентгеновского поэлементного анализа, проведенного на участке поперечного сечения композита вдоль оси Y (рис. 4а), показаны на рис. 4б. Характерные размеры электронного зонда составляли около 5–7 мкм. Эти результаты совместно с диаграммами состояния систем Nb–Al и Mo–Al [18] позволили установить следующее. Область черного цвета I – волокно сапфира Al_2O_3 . Области II и III представляют ниобий и молибден соответственно, а также твердые растворы алюминия в них вдоль полос IV. Полосы IV содержат, оценочно, интерметаллиды Nb_2Al , Nb_3Al , Mo_3Al . Граница между волокнами и матрицей достаточно четкая, и химическое взаимодействие их не обнаружено. Между областями II, III и IV границы размыты, охарактеризовать их вследствие значительного в данном случае размера зонда не представилось возможным. Следует обозначить назначение ролей компонентов структуры. Монокристаллические волокна сапфира вносят основной вклад в прочность, модуль упругости и сопротивление ползучести композита [3]. Интерметаллиды, занимая промежуточное положение между металлами и керамикой [19], также увели-

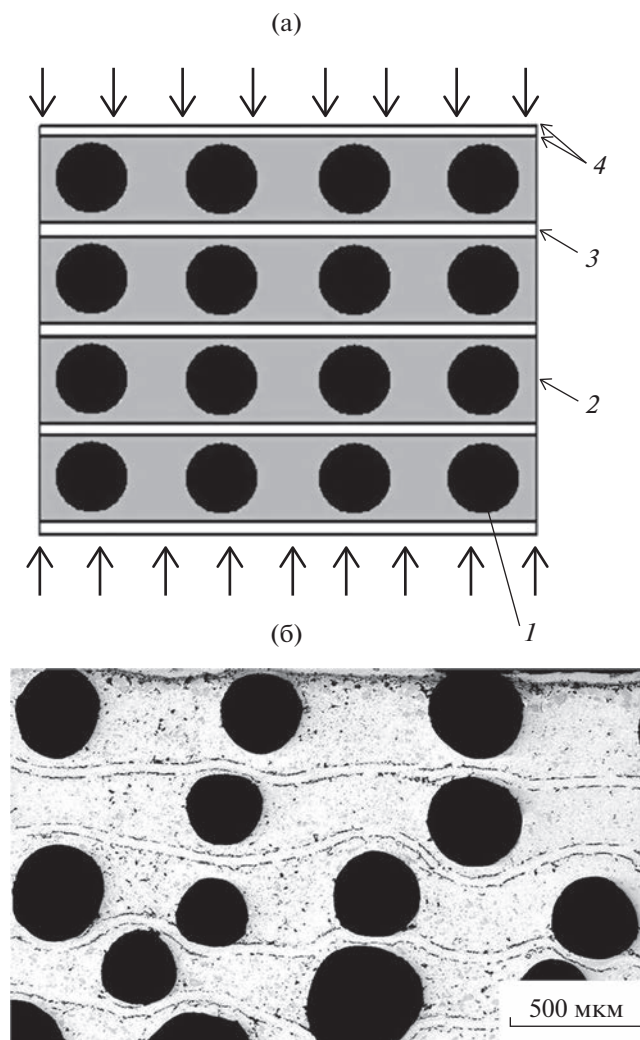


Рис. 3. Схема сборки заготовки слоисто-волоконного композитного образца с матрицей на основе ниобия и молибдена и волокнами сапфира (а): 1 – волокна; 2 – порошок ниобия; 3 – фольга молибдена; 4 – фольга алюминия; участок поперечного сечения композита после диффузионной сварки заготовки под давлением (шлиф) с объемной долей волокон 34% (б).

чивают прочность и жесткость композитной структуры, одновременно создавая слоистость матрицы, что повышает ее трещиностойкость. Твердые растворы и металлы, являясь пластичными материалами, наряду с границами разделов между компонентами структуры, играют роль стопоров трещин, повышая живучесть материала в условиях нагружения. В совокупности, сочетание прочных, но хрупких компонентов с пластичными совместно с границами разделов между компонентами обеспечивает квазипластичное поведение композитной структуры под нагрузкой, которое подтверждается экспериментально.

Полученные в результате диффузионной сварки композитные пластины разрезали на образцы

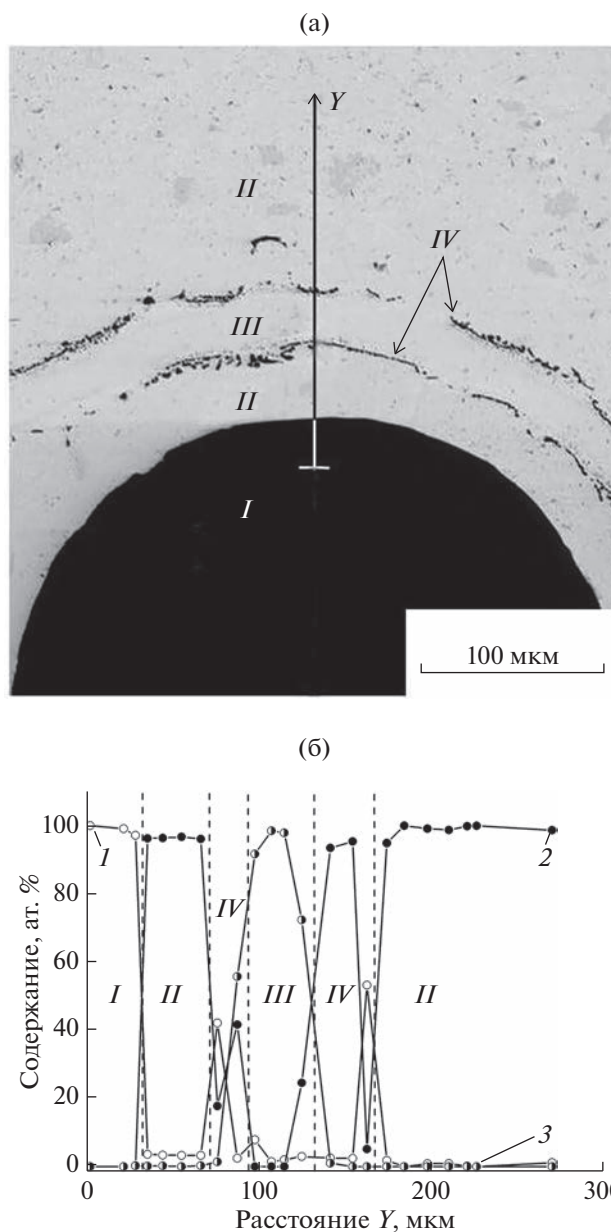


Рис. 4. Участок поперечного сечения композита с матрицей на основе ниобия и молибдена с волокнами сапфира и примыкающими областями матрицы различного состава, обозначенными I, II, III, IV, ось Y – линия, вдоль которой был проведен “точечный” поэлементный рентгеноспектральный анализ (а), результаты которого показаны на рисунке (б): 1 – алюминий, 2 – ниобий, 3 – молибден, области I, II, III, IV, разделены вертикальными пунктирными линиями.

в форме стержней прямоугольного сечения для испытаний на прочность. Образцы были испытаны на трехточечный изгиб в диапазоне температур 20–1400°C на испытательных машинах Instron 1195 и UTC 111.2-50 с записью зависимостей нагрузка–прогиб, которая позволяет определить тип деформационных характеристик образцов, рис. 5а и

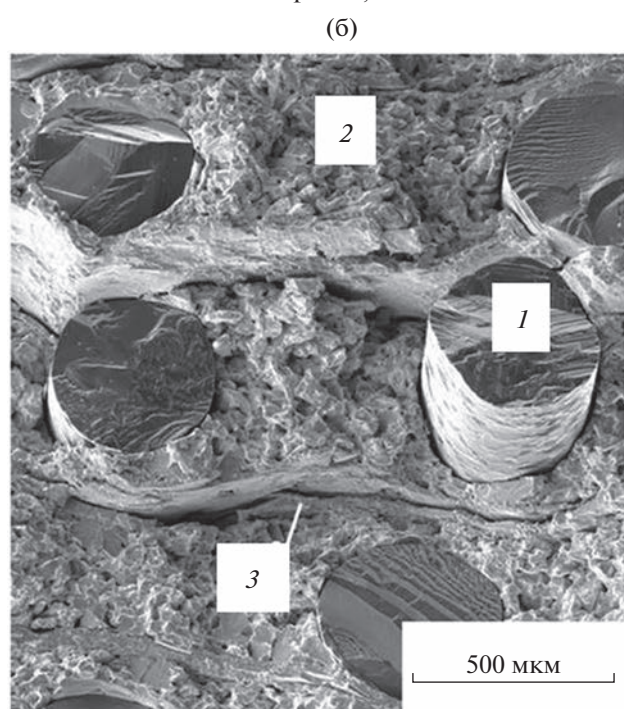
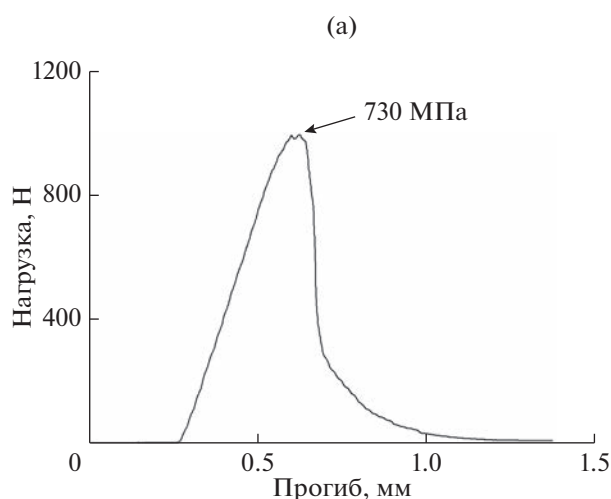


Рис. 5. Результаты испытаний одного из композитных образцов на изгиб при комнатной температуре: зависимость прогиба образца от нагрузки (размеры образца $4.1 \times 2.5 \times 13.0$ мм), в поле графика указана прочность образца; участок поверхности разрушения композита: 1 – волокно; 2 – слой на месте исходного порошка ниобия; 3 – слой на месте исходной фольги молибдена.

66. Вид этих кривых на макроскопическом уровне свидетельствует о нехрупком характере разрушения материала, содержащего хрупкие компоненты (волокна и интерметаллиды). О нехрупком характере разрушении свидетельствуют также наблюдения поверхностей разрушения с помощью микроскопа. Пример поверхности разрушения образца при комнатной температуре приведен на рис. 56. Топография представлена развитой по-

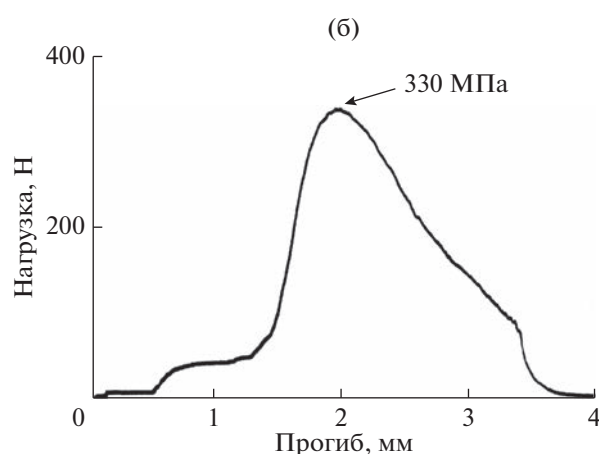
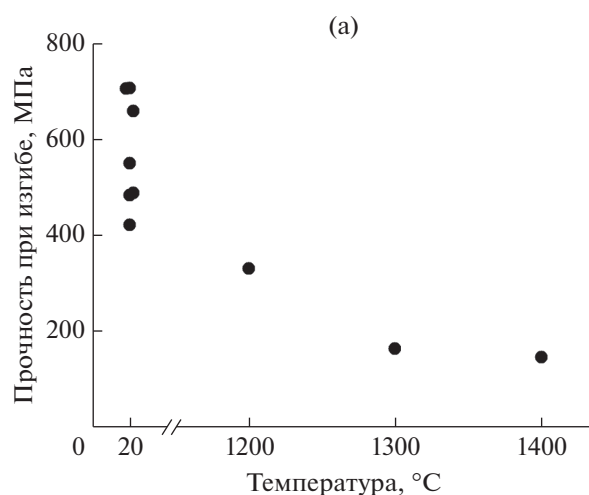


Рис. 6. Зависимость прочности композитных образцов от температуры (а); зависимость прогиба одного из образцов от нагрузки при температуре 1200°C (б), в поле графика указана прочность образца (размеры образца $4.2 \times 2.5 \times 18.0$ мм).

верхностью разрушения: слоистой матрицей с расслоениями по границам раздела ее компонентов и расслоениями по границам волокно–матрица, выполняющими роль стопоров трещин, а также вытягиванием волокон из матрицы. Это свидетельствует о множественном характере микроразрушений с соответствующим рассеянием энергии, увеличивающим сопротивление разрушения композита в целом.

Кроме того, вид деформационной кривой материала при 1200°C (рис. 6б) свидетельствует о возрастании роли пластической деформации твердых растворов структуры при высоких температурах. Значения прочности композита в широком диапазоне температур 20–1400°C (рис. 6а) свидетельствует о том, что полученный композит вполне удовлетворяет требованиям к конструкционным высокотемпературным материалам такого рода [20–23].

Выполненная работа и полученные результаты носят достаточно общий характер, и могут служить основой для дальнейшей разработки и оптимизации волокнистых композитных структур, режимов их получения, в том числе на базе иных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Степанова/методом выращивания с пленочной подпиткой при краевом зацеплении роста изготовлены партии монокристаллических волокон сапфира для использования их в качестве армирующих компонентов высокотемпературных композитных материалов. Испытания волокон по оригинальной методике позволили получить убывающие зависимости прочности волокон от длины и показали, что практически все волокна до длин 10 мм имеют прочность на изгиб, превышающую 1000 МПа, что вполне достаточно для использования этих волокон в качестве армирующих в высокотемпературных композитных материалах.

Разработана технологическая схема получения слоисто-волокнистой композитной структуры твердофазным методом диффузионной сварки, отработаны технологические режимы и получены образцы высокотемпературного слоисто-волокнистого композита с однонаправленными армирующими волокнами монокристаллического сапфира и со слоистой матрицей из высокотемпературных материалов на основе ниобия и молибдена.

Изучена структура композитов методами растровой электронной микроскопии с рентгеновским анализом, которая показала наличие твердых растворов и интерметаллидов исходных компонентов, образовавшихся в технологическом процессе формирования композитной структуры. Химическое взаимодействие волокон и матрицы не обнаружено.

Испытания на прочность композитных образцов в интервале 20–1400°C показали, что полученные величины соответствуют требованиям к конструкционным материалам такого рода. А вид деформационных кривых указывает на квазипластичный характер поведения композита, содержащего хрупкие компоненты, подтверждаемый наблюдениями поверхностей разрушения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-03-00296). Авторы выражают также благодарность Абашкину С.А., Пиженину Д.Г., Прохорову Д.В., Орлову В.И. и Некрасову А.Н. за помощь в экспериментальной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly A., Tyson W.R. // J. Mechanics Phys. Solids. 1965. V. 13. Iss. 6. P. 329.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-5096\(65\)90035-9](https://www.doi.org/10.1016/0022-5096(65)90035-9)
2. Келли А. // Наука — производству. 2007. № 2. С. 1.
3. Милейко С.Т. // Наука — производству. 2007. № 2. С. 10.
4. Karpov M.I., Vnukov V.I., Stroganova T.S., Prokhorov D.V., Zheltyakova I.S., Gnesin B.A., Kiiko V.M., Svetlov I.L. // Bull. RAS: Phys. 2019. V. 83. Iss. 10. P. 1235.
<https://doi.org/10.3103/S1062873819100113>
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Ред. Косолапова Т.Я. и др. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
6. Милейко С.Т. // Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. № 4. С. 191.
7. Степанов А.В. Будущее металлообработки. Ленинград: Лениздат, 1963. 131 с.
8. Chalmers B., LaBelle H.E., Jr., Mlavsky A.I. // J. Crystal Growth. 1972. V. 13/14. P. 84.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90067-X](https://www.doi.org/10.1016/0022-0248(72)90067-X)
9. LaBelle H.E., Jr., Mlavsky A.I. // Mater. Res. Bull. 1971. V. 6. Iss. 7. P. 571.
[https://www.doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90006-7](https://www.doi.org/10.1016/0025-5408(71)90006-7)
10. Kurlov V.N., Stryukov D.O., Shikunova I.A. // J. Phys.: Conf. Series. 2016. V. 673. P. 012017.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/673/1/012017>
11. Shahinian P. // J. Am. Ceramic Soc. 1971. V. 54. Iss. 1. P. 67.
<https://www.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12180.x>
12. Pollock J.T.A. // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. P. 787.
<https://www.doi.org/10.1007/BF00549907>
13. Kurlov V.N., Mileiko S.T., Kolchin A.A., Starostin M.Yu., Kiiko V.M. // Crystallography Reports, Suppl. 1, 2002. V. 47. P. S53.
14. Fitzgibbon J.J., Collins J.M. // Proc. SPIE. 1998. V. 3262.
<https://www.doi.org/10.1117/12.309487>
15. Kiiko V.M., Mileiko S.T. // Composites Sci. Technol. 1999. V. 59. Iss. 13. P. 1977.
[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00054-8)
16. Mileiko S.T. // Recrystallization in Materials Processing / Ed. Glebovsky V. United Kingdom: IntechOpen Ltd., 2015. P. 125.
<https://www.doi.org/10.5772/61024>
17. Кийко В.М., Коржов В.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 11. С. 42.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352817110051>
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Ред. Лякишев Н.П. Москва: Машиностроение, 1996. 992 с.
19. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 360 с.
20. Jackson M.R., Bewlay B.P., Rowe R.G., Skelly D.W., Lipsitt H.A. // J. Metals. 1996. V. 48. P. 39.
<https://doi.org/10.1007/BF03221361>
21. Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.C., Subramanian P.R. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2003. V. 34A. № 10. P. 2043.
<https://doi.org/10.1007/s11661-003-0269-8>
22. Светлов И.Л. // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29.
23. Светлов И.Л. // Материаловедение. 2010. № 10. С. 18.

Composites with a Matrix Based on Niobium and Molybdenum Reinforced with Sapphire Fibers

V. M. Kiiko^{1, *}, V. P. Korzhov¹, V. N. Kurlov¹

¹*Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

**e-mail: kiiko@issp.ac.ru*

Single-crystal sapphire fibers were obtained by the Stepanov method/EFG – Edge defined Film-fed Growth. The procedure for obtaining them is described. Mechanical testings of the fibers were carried out according to the presented scheme, and the dependences of the ultimate deformation and strength of the fibers on the length were determined. The dependences are power-law, and decrease with the length of the fibers. The strength of the obtained fibers corresponds to the world level and meets the conditions for their use as reinforcing for high-temperature composite materials. From workpieces containing layer-by-layer unidirectionally arranged sapphire fibers, niobium powder, metal foils of molybdenum and aluminum, layered-fibrous composites were obtained by solid-phase diffusion welding under load. Using scanning electron microscopy with X-ray analysis, the structure of the composites was studied, it was found that, in addition to the initial components, it includes intermetallic compounds of niobium, molybdenum and aluminum, as well as solid solutions of these metals formed in the technological process. As a result of mechanical testing of composite samples, deformation curves of load-deflection dependences were obtained, which, together with developed fracture surfaces, indicate the non-brittle nature of the fracture of composites containing brittle components. The dependences of the strength of composites on temperature in the range of 20–1400°C are obtained, which meet the requirements for high-temperature structural materials of this kind.

Keywords: metal matrix composites, layered fiber composites, sapphire fibers, Stepanov method/EFG – Edge defined Film-fed Growth, intermetallic compounds, non-brittle fracture.