

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Уфимский государственный авиационный технический университет

Кафедра Материаловедения  
и физики металлов

В.В. Астанин

МИКРОСТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Учебное пособие

Уфа 2008

УДК 669.017:621.736

Астанин В.В. Микроструктурный дизайн перспективных материалов и композитов на их основе: Учебное пособие. Издание второе, исправленное и дополненное/– Уфа: УГАТУ, 2008. –80с.

Приведены основы создания материалов с нетрадиционной микроструктурой: монокристаллические, субмикро- и нанокристаллические, порошковые, механически легированные и волокнистые композиты. Показаны способы управления их свойствами путем организации специальных структур.

Предназначено для закрепления и расширения знаний, полученных из лекционного курса, и для самостоятельного изучения дисциплины "Микроструктурный дизайн перспективных материалов и композитов на их основе" студентами специальности 150501 «Материаловедение в машиностроении»

Рецензенты: докт.физ.-мат. наук, Альмухаметов Р.Ф. (БГУ)  
докт. техн. наук. Лутфуллин Р.Я. (ИПСМ РАН)



*Учебное пособие разработано в рамках реализации инновационной образовательной программы подготовки кадров в области информационных технологий проектирования, производства и эксплуатации сложных технических объектов (Приоритетный национальный проект «Образование»)*

© Уфимский государственный авиационный технический университет, 2008

## Оглавление

Список сокращений и условных обозначений.....	5
Предисловие.....	6
Введение.....	7
1. ПОЛУЧЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТРУКТУР ПРИ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	8
1.1. Выращивание кристаллов из расплава. ....	8
1.1.1. Материалы с низкой температурой плавления.....	8
1.1.2. Особенности выращивания би- и трикристаллов.....	10
1.1.3. Материалы с высокой температурой плавления.....	10
1.1.4. Выращивание кристаллов сплавов.....	15
1.1.5. Получение отливок с направленной структурой.....	18
Контрольные вопросы.....	21
1.2. Кристаллизация из газовой фазы.....	21
Контрольные вопросы.....	30
1.3. Закалка из жидкого состояния.....	31
Контрольные вопросы.....	33
2. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ.....	34
2.1. Выращивание кристаллов и текстурованных путем рекристаллизационного отжига.....	34
Контрольные вопросы.....	36
2.2. Объемные субмикро- и нанокристаллические материалы.....	37
2.2.1. Методы получения нанокристаллических материалов.....	37
2.2.2. Структура СМК материалов.....	38
2.2.3. Свойства СМК материалов.....	39
Контрольные вопросы.....	43
2.3. Дизайн структуры материалов методами порошковой металлургии и механическим легированием.....	44
Контрольные вопросы.....	53
3. МАТЕРИАЛЫ, УПРОЧНЕННЫЕ НЕПРЕРЫВНЫМИ ВОЛОКНАМИ.....	54
3.1. Дизайн структуры и свойства композитов.....	54
3.2. Структура тел вращения.....	57
4. ПРОСТРАНСТВЕННО АРМИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ.....	60
4.1. Дизайн каркасов изделий сложной формы.....	61

Контрольные вопросы .....	63
4.2 Особенности матричных материалов.....	64
4.2.1. Композиты с полимерной матрицей .....	64
4.2.2. Углерод - углеродные композиты (УУКМ).....	65
4.2.3. Композиты с металлической матрицей .....	70
Контрольные вопросы .....	76
5. ДИСКРЕТНО УПРОЧНЕННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ.....	77
Контрольные вопросы .....	80
Заключение .....	81
Список литературы .....	81

## Список сокращений и условных обозначений

ФИАН – Физический институт АН СССР (ныне РАН)

ЗГП – зернограничное проскальзывание

СП – сверхпластичность

$\mu$  – магнитная проницаемость

$E$  – модуль Юнга

$G$  – модуль сдвига

СМК – субмикроструктурный

НК – нанокристаллические

ТЭМ – трансмиссионная электронная микроскопия

ЗГФ – зернограничная фаза

ЗФ – зеренная фаза

ГЗ – граница зерен

САП – спеченный алюминиевый порошок

САС – спеченный алюминиевый сплав

$T_{пл}$  – температура плавления

РМ – порошковая металлургия

ПАС – пространственно армирующие структуры

УУКМ – углерод-углеродный композиционный материал

УККМ – углерод-керамический композиционный материал

## Предисловие

Пособие знакомит студентов с основными принципами создания материалов в необычных структурных состояниях с целью получения особых свойств, с основными типами перспективных материалов и композитах на их основе, с путями решения проблем повышения технологических и эксплуатационных свойств материалов, снижения их удельного веса и стоимости. Демонстрирует приемы управления механическими свойствами конструкционных материалов через микроструктурный дизайн, методы расчета и прогнозирования механических свойств, методики рационального выбора структуры материалов для их конкретного использования.

Пособие составлено на основе обзора научной литературы и обобщения результатов многолетнего научного опыта кафедры МиФМ УГАТУ в сотрудничестве с ИПСМ РАН. Оно послужило основой курса лекций, читаемых студентам УГАТУ по специальности 120800 – Материаловедение в машиностроении в течении 10 лет. Предыдущий вариант пособия был издан в 2000 году. За это время во многом улучшилось содержание и стиль изложения лекций. Кроме того, в материаловедении стало популярным направление «Структурированные материалы», которое, по сути, является предметом настоящей дисциплины. Стали доступными или появились вновь множество примеров микроструктурного дизайна, особенно в области нанокристаллических и композиционных материалов.

Все это побудило к обновлению учебного пособия, а практическая возможность реализации была предоставлена в рамках инновационной образовательной программы подготовки кадров в области информационных технологий проектирования, производства и эксплуатации сложных технических объектов (Приоритетный национальный проект «Образование»), за что автор весьма признателен организаторам этого проекта.

## Введение

Создание новых поколений изделий машиностроения и, в частности, авиационной техники требует непрерывного улучшения технических характеристик, снижения стоимости, повышения комфортности эксплуатации. Успех в решении этих проблем в наибольшей степени зависит от развития и применения новых материалов. Исторически, каждый факт появления нового типа материала отзывался революционным скачком развития машиностроения: легкие алюминиевые и магниевые сплавы, жаропрочные титановые и никелевые, конструкционные полимерные материалы, композиты, керамика. К настоящему времени возможности традиционных конструкционных материалов во многом исчерпаны, но остается возможность повышения их свойств структурными методами. Иными словами, структуру материала можно спроектировать для конкретной конструкции изделия. Например, лопатки газовой турбины, при работе, нагружены основными напряжениями растяжения вдоль оси лопатки и напряжениями кручения (от газового потока). Поэтому, структура лопатки должна обеспечить максимальную прочность на растяжение вдоль основной оси, и на скручивание. Если учесть, что при кручении максимальные напряжения возникают в поверхностных слоях детали, то напрашивается следующая идея дизайна структуры.

Во-первых, использовать высокоанизотропный материал, обладающий максимальной прочностью в определенном направлении.

Во-вторых, расположить ось наивысшей прочности материала вдоль максимальных растягивающих напряжений: во внутренних слоях лопатки параллельно продольной оси, во внешних слоях – под углом  $45^\circ$ . Далее остается выбрать подходящий материал и найти способ реализации дизайна. Решение подобных проблем и составляет основу микроструктурного дизайна, хотя в целом это понятие гораздо шире. Микроструктурный дизайн – это творческий и увлекательный раздел материаловедения, требующий широкой эрудиции и богатой фантазии: наибольший успех достигается наименее традиционными путями.

Получение специальных структур достигается тремя основными путями: первичной кристаллизацией; деформационными методами; при создании композиционных материалов.

# 1. ПОЛУЧЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТРУКТУР ПРИ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*Области применения:* электроника, квантовая техника, физические исследования.

*Основные требования:* Необходимый размер, ориентировка, минимальная плотность дислокаций и концентрация примеси.

## 1.1. Выращивание кристаллов из расплава

*Ключевые слова:* Монокристаллы, затравка, метод Бриджмена, метод Чохральского, метод Вернейля, зонная плавка, сегрегации.

Выбор метода получения кристаллов зависит от температуры плавления материала, его химической активности в расплавленном состоянии, состава и назначения.

**1.1.1. Материалы с низкой температурой плавления.** Монокристаллы легкоплавких материалов, включая медь (до 1100°C) выращивают в графитовых лодочках в среде аргона (реже в вакууме) [1]. Графит достаточно химически инертен к большинству легкоплавких материалов, выдерживает высокие температуры, легко полируется и обеспечивает минимальное трение с кристаллом при охлаждении.

Лодочки располагают горизонтально, вертикально или наклонно. Схема установки для выращивания кристаллов показана на рис. 1.

Заготовка приплавляется к затравке и помещается в лодочку. Между затравкой и растущим кристаллом часто устраивают изогнутое колено для "отфильтровывания" ростовых дислокаций затравки. Зона изгиба заполняется порошковым графитом для компенсации теплового расширения кристалла. В исходном положении печи расплавляется часть затравки. Другой ее конец охлаждается водой через медную подложку. При движении печи в направлении стрелки за перемещающейся расплавленной зоной растет кристалл, наследующий структуру затравки. Возможно выращивание кристаллов при спонтанном зарождении центра кристаллизации. В этом случае, вместо затравки устанавливают графитовую вставку с заостренным концом. *Рост кристалла начинается от острия, а ориентировка определяется кристаллографическими особенностями материала.* Например, в плоских кристаллах цинка и кадмия плоскость базиса спонтанно

ориентируется параллельно большей стороне сечения, в свинце высокой чистоты наблюдается тенденция кристаллизации плоскости (111) параллельно дну лодочки.

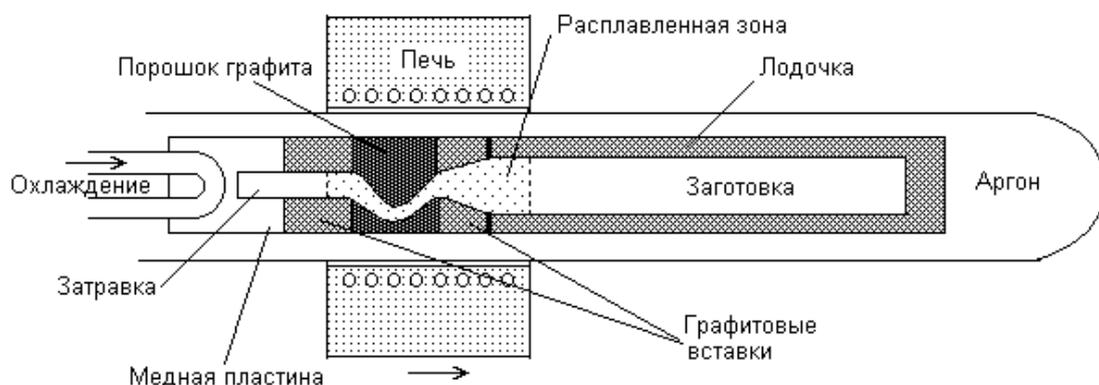


Рис. 1. Схема установки для выращивания монокристаллов в графитовой лодочке (вид сверху)

Основная проблема выращивания кристаллов в лодочке – это избежать спонтанного зарождения центров кристаллизации. Такими центрами обычно становятся шероховатости на поверхности лодочки или оксидные включения, особенно в зоне приварки затравки. Эти проблемы решаются путем тщательной подгонки и полировки деталей лодочки и обеспечением качественной защитной атмосферой, например, используют аргон марки ЧДА.

В ряде случаев требуется получение серии строго идентичных монокристаллов, например, для изучения природы усталостного разрушения. В этом случае используют методы одновременного выращивания нескольких кристаллов от одной затравки. Один из таких методов показан на рис. 2. Разборный графитовый контейнер содержит 6–8 полостей для выращиваемых кристаллов и одну затравку, охлаждаемую снизу. Заготовку расплавляют нагревателем 1. Расплав, по литниковому каналу, поступает в

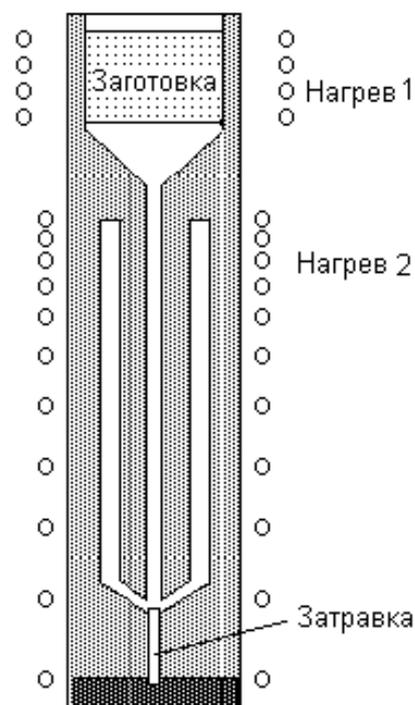


Рис. 2. Выращивание нескольких кристаллов от одной затравки методом литья

предварительно подогретый нагревателем 2 контейнер, сплавляется с верхним торцом затравки и заполняет формообразующие полости. Мощность нагревателя 2 постепенно понижают с помощью специальной системы управления, обеспечивая равномерное движение фронта кристаллизации от затравки наверх.

**1.1.2. Особенности выращивания би- и трикристаллов.** Для изучения свойств границ зерен требуется применение специально выращенных кристаллических объектов, имеющих не только заданную ориентировку, но и содержащих одну или две границы, специально ориентированные относи-

тельно внешних поверхностей или кристаллографически. Примером могут служить бикристаллы цинка и кадмия с 90-градусной границей

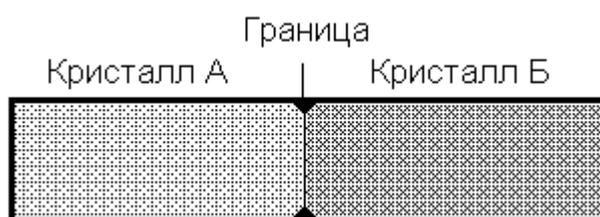


Рис. 3. Поперечное сечение графитовой лодочки с находящемся в ней бикристаллом.

обнаружить новые особенности ЗГП и его взаимодействие с внутризеренным скольжением [2–4], трикристаллы цинка и меди с петлевой границей, на которых были изучены процессы миграции границ с постоянной движущей силой [5]. Выращивание таких объектов исследования осуществляется аналогично монокристаллам, но с использованием двух монокристалльных затравок или готовой (би-) трикристалльной затравки. К известным проблемам выращивания монокристаллов здесь добавляется необходимость сохранить заданное положение границы. Симметричные границы растут достаточно прямолинейно, несимметричные могут постепенно отклоняться в сторону ориентировок с меньшей относительной энергией. Для надежной фиксации положения границ на внутренней поверхности лодочки устраивают заостренные ребра (рис. 3), между которыми граница устанавливается благодаря собственным силам поверхностного натяжения.

**1.1.3. Материалы с высокой температурой плавления.** Метод выращивания в лодочке имеет ограничения по температуре, так как при высоких температурах практически не удается избежать взаимо-

действия расплава с материалом лодочки. В этом случае применяют бесконтейнерные методы кристаллизации [1,2].

*Метод Чохральского.* Особенно широко применяется для получения полупроводниковых и оксидных монокристаллов. Типичная установка для получения монокристаллов методом вытягивания по Чохральскому приведена в схематическом виде на рис. 4 [1].

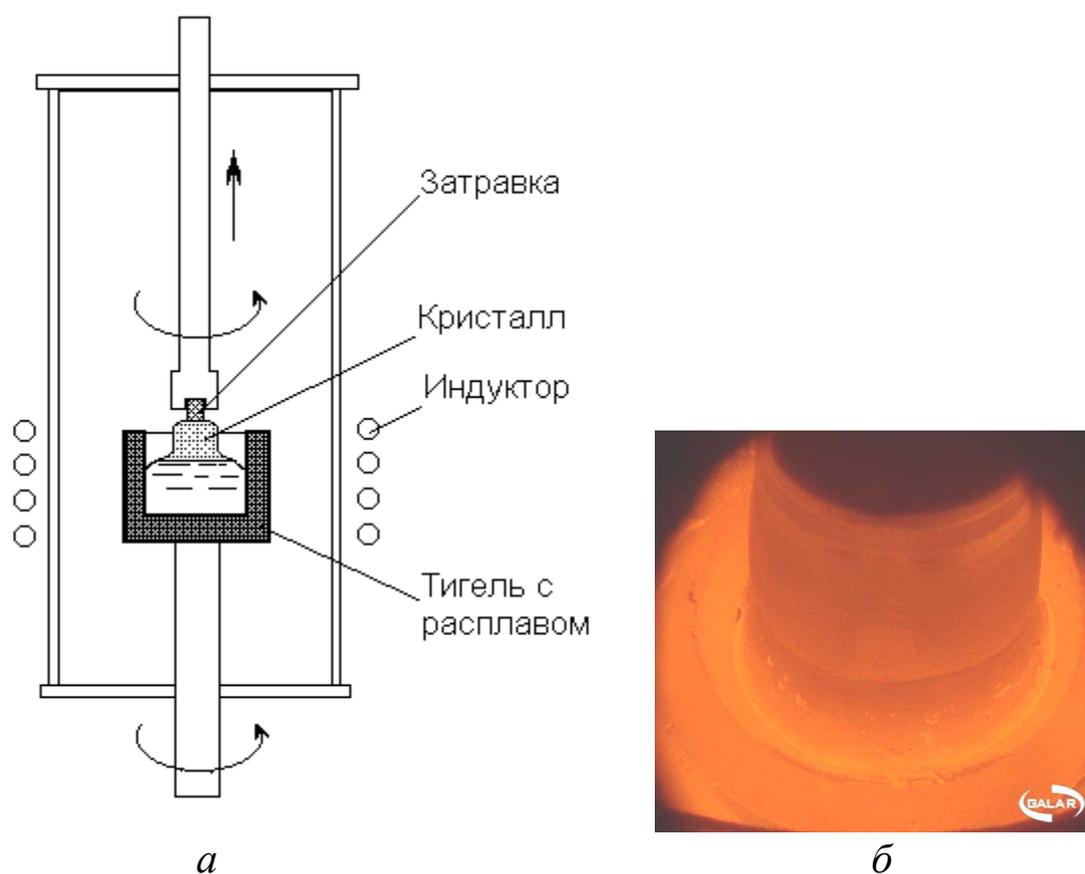


Рис. 4. Схема установки для выращивания кристаллов по методу Чохральского (а) и фотография зоны кристаллизации (б)

Кристаллы получают следующим образом. Затравочный кристалл, который может иметь определенную ориентацию относительно направления роста, опускается в расплав, обычно находящийся в тигле, и выдерживается в расплаве в течение времени, достаточного для того, чтобы оплавился его нижний конец. Это необходимо для удаления загрязненной исходной твердой поверхности затравки и получения чистой поверхности раздела кристалл – расплав, так как это помогает избежать зарождения случайных кристаллов с нежелательной ориентацией в начальный период роста слитка. После оплавления затравка вытягивается из расплава с необходимой скоростью. Для

уменьшения влияния асимметрии теплового поля установки на растущий кристалл, а также для получения необходимого распределения примесей в кристалле за счет контролируемого перемешивания расплава кристалл обычно вращают (типичная скорость вращения 10 об/мин, однако используются и другие скорости).

Отсутствие контейнера для растущего кристалла играет очень важную роль при получении кристаллов с низкой плотностью дислокаций, поскольку она обеспечивает отсутствие напряжений, обусловленных воздействием контейнера, что особенно ценно в случае материалов, которые расширяются при затвердевании. Однако отсутствие контейнера, определяющего форму кристалла, приводит к необходимости тщательно контролировать температуру в системе, поскольку диаметр кристалла в методе Чохральского изменяется обратно пропорционально температуре расплава и скорости вытягивания. Эта проблема успешно решается с помощью современных методов электронного контроля.

Существенной проблемой в этом методе остается подбор материала тигля, позволяющего избежать загрязнения расплава посторонними примесями. Интересной разновидностью метода является плавление в холодном контейнере, или гарниссаже, относящееся к группе бестигельных методов. Контейнером здесь служит поликристаллическая шихта того же состава, что и кристалл, помещенная в спрессованном виде внутри спирали высокочастотного индуктора (рис. 5).

По трубке индуктора пропускают воду для охлаждения. Так как в диэлектриках и компенсированных полупроводниках, удельное электросопротивление которых порядка  $10^6 - 10^8$  Ом-см, в высокочастотном поле вихревые токи не возникают, то нагреть за их счет диэлектрик невозможно. Необходимо создание так называемого стартового расплава, например, с помощью плазменного или светового нагрева в верхней

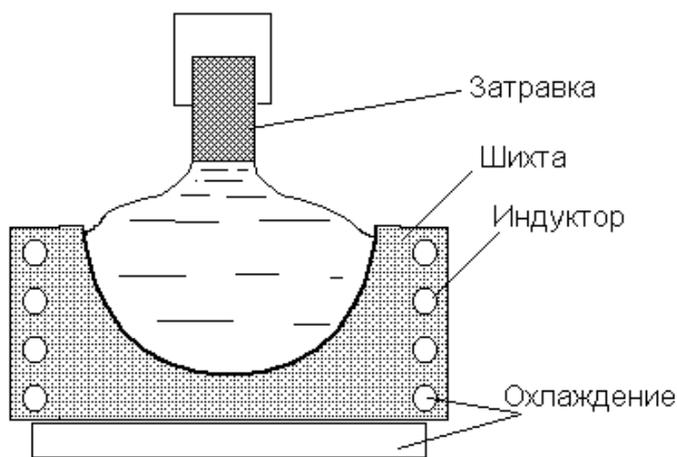


Рис. 5. Схема гарниссажной плавки шихты

части шихты. Высокая электропроводность расплава ( $\approx 0.1$  Ом·см) приводит к возникновению в нем вихревых токов и постепенному расширению расплавленной зоны, окруженной холодными стенками поликристаллического контейнера.

Совершенная методика выращивания кристаллов тугоплавких оксидов  $ZrO_2$   $HfO_2$  из расплава, полученного в холодном контейнере, разработана в нашей стране (1977) в Физическом институте АН СССР (ФИАН), и выращенные монокристаллы кубической модификации указанных оксидов или их твердых растворов получили название *фианитов*.

Для металлических материалов обычно используют керамические тигли из оксидов, невосстанавливаемых расплавленным металлом. В этом случае температура ограничена пределом  $1500 - 1800^\circ\text{C}$ .

*Метод Вернейля* – это один из процессов получения кристаллов из расплавов, для которых не требуется тигель; повышенный интерес к этому методу появился тогда, когда встал вопрос о получении кристаллов материалов, обладающих высокими температурами плавления и проявляющих высокую химическую активность в расплавленном состоянии. Схематическое изображение установки для получения кристаллов методом Вернейля приведено на рис. 6.

Молоточек 1 встряхивает порошковую шихту 3 в питателе 2, обеспечивая ее подачу равномерной струйкой зону пламени водород-кислородной горелки в контейнере 4. Капли расплава падают и кристаллизуются на затравочном кристалле 5, укрепленном на подвижном штоке 6.

Этим методом преимущественно выращивают оксидные кристаллы. Для металлов в современных вариантах метода вместо пламени используются зеркально-дуговые печи, лазерные или электронные пучки, что позволяет выращивать кристаллы в контролируемой

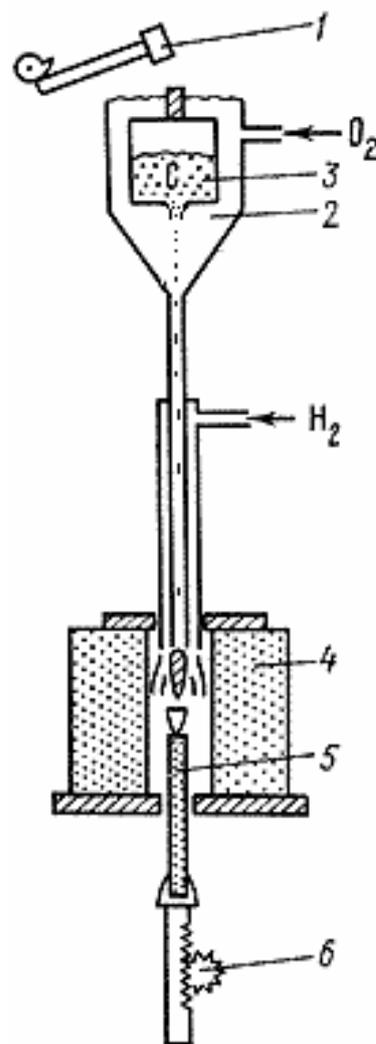


Рис. 6. Схема выращивания кристаллов по методу Вернейля

среде и в вакууме. Порошок и верхняя часть затравочного кристалла расплавляются под действием нагрева, образовавшийся при этом расплавленный слой удерживается на затравке за счет сил поверхностного натяжения. Шток опускается со скоростью, равной скорости поступления порошка, для того чтобы верхняя часть растущего кристалла все время оставалась в одном и том же положении относительно зоны пламени. Кроме того, подставка вращается для устранения тепловой асимметрии.

В кристаллах, выращенных по методу Вернейля, обычно имеются сильные внутренние напряжения из-за очень больших градиентов температуры, устанавливающихся в кристалле во время роста. Для уменьшения этих градиентов используют подогрев контейнера, препятствуя быстрому охлаждению кристаллов, что повышает их совершенство. В случае выращивания чистых кристаллов метод Вернейля не имеет каких-либо особых преимуществ перед зонной плавкой – другим бестигельным методом выращивания кристаллов тугоплавких металлов; кроме того, наличие специального "питателя", назначение которого – равномерная подача порошкообразного материала, создает некоторые проблемы. Но несомненным преимуществом метода Вернейля является возможность вводить в кристалл примеси приводящие к изменению цвета кристалла и производить искусственные рубины и аналоги других драгоценных камней.

*Метод зонной плавки*, разработанный как способ очистки металлов и полупроводников (Пфанн, 1952) [1], в последнее время широко используется для выращивания монокристаллов металлов, оксидов и солей. Впервые этот метод предложен в СССР, в 1949 г. Лихтманом и Масленниковым для получения монокристаллической проволоки. В расположенном вертикально поликристаллическом стержне (рис. 7), спрессованном из порошка вещества, монокристалл которого необходимо вырастить, создается узкая зона расплава, которая удерживается силами поверхностного натяжения. В случае диэлектрика создают стартовый

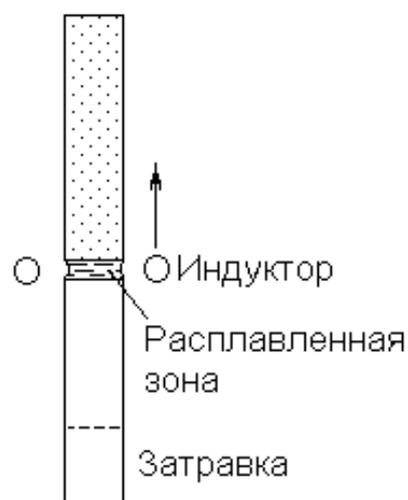


Рис. 7. Схема получения монокристаллов методом зонной плавки

расплав. Если начать продвижение зоны расплава от нижнего конца стержня, к которому заранее приваривают монокристаллическую заправку, то будет расти монокристалл. Этим способом получают особо чистые монокристаллы германия, кремния, феррогранатов, ортоферритов, гексаферрита бария и др. Скорость роста достигает 5 см/ч. Недостаток метода в ограниченном (несколько мм) диаметре стержня, который можно проплавить узкой зоной.

**1.1.4. Выращивание кристаллов сплавов.** Монокристаллы сплавов готовят так же, как и монокристаллы чистых металлов. Однако, с увеличением концентрации растворенного компонента увеличивается и возможность случайного зарождения новых зерен во время роста, поэтому при выращивании монокристаллов сплавов необходимо более тщательно контролировать температуру и скорость роста, а также избегать резких изменений диаметра кристалла. Как и в случае чистых металлов, легче всего выращивать монокристаллы с ориентацией, близкой к дендритному направлению.

Состав кристалла и распределение компонентов сплава в кристаллах сплавов сильно зависят от типа диаграммы состояния системы, от условий роста и от геометрии лодочки или тигля. Распределение компонентов сплава в кристалле можно рассматривать с двух точек зрения: с точки зрения микросегрегации и макросегрегации.

*Микросегрегация* обычно проявляется в виде образования ячеистой или полосчатой субструктуры, обусловленной концентрационным переохлаждением расплава перед движущейся поверхностью раздела кристалл-расплав. Эту структуру (рис. 8) можно представить себе в виде пучка плотноупакованных друг с другом цилиндрических стержней, растущие кончики которых округлены и выдаются в расплав, образуя чрезвычайно неровную поверхность раздела между кристаллом и расплавом. В сплавах, в которых увеличение концентрации второго компонента приводит к понижению температур ликвидуса и солидуса, центральные части стержней имеют более низкую концентрацию растворенного компонента по сравнению с областями, расположенными между стержнями. Если концентрация второго компонента в расплаве мала, эти области повышенной концентрации образуют в кристаллах непрерывные трубки, лежащие вдоль промежутков между плотноупакованными цилиндрическими стержнями. С

увеличением концентрации второго компонента в расплаве эти трубки расширяются и постепенно образуют гексагональную сетку обогащенных вторым компонентом областей, причем каждый стержень оказывается заключенным внутри гексагональной ячейки такой сетки. При дальнейшем увеличении концентрации второго компонента ячеистая структура переходит в дендритную структуру, которая будет кратко описана ниже. Непрерывная трубчатая и гексагональная структуры показаны на рис. 8. Темные области соответствуют высокой концентрации примеси. Сплавы, в которых температура ликвидуса и солидуса повышается с увеличением концентрации второго компонента, имеют аналогичную структуру, но областями, обогащенными вторым компонентом, в них являются уже центральные части стержней (ячеек), а стенки ячеек обеднены растворенным компонентом.

Диаметр стержней ( $\approx 0,05$  мм) рассматриваемой субструктуры зависит от диаграммы состояния сплава и от условий роста. Он уменьшается с увеличением скорости роста. Стержни имеют тенденцию располагаться параллельно направлению роста при низких скоростях роста и параллельно дендритному направлению при высоких скоростях роста. Концентрация растворенного компонента, требующаяся для получения ячеистой субструктуры, обычно очень мала: порядка  $10^{-4}$ . Поэтому микросегрегация примесей в виде ячеистой субструктуры может наблюдаться в большей части кристаллов, выращенных из материала чистотой меньше 99,99%.

Под *макросегрегацией* растворенного компонента подразумевают возникновение различий в средней концентрации растворенного компонента по длине (или сечению) кристалла, обусловленных особенностями процесса затвердевания. Если температуры солидуса и ликвидуса понижаются с увеличением концентрации растворенного компонента, те части кристалла, которые затвердевают в последнюю очередь, будут обогащены растворенным компонентом (или примесью), причем степень обогащения зависит от типа диаграммы состояния и условий роста.

Наблюдается еще один тип макросегрегации, заключающейся в образовании полос обогащенного вторым компонентом материала, параллельных поверхности раздела кристалл – расплав. Такую карти-

ну можно объяснить, исходя из флуктуаций скорости роста во время затвердевания.

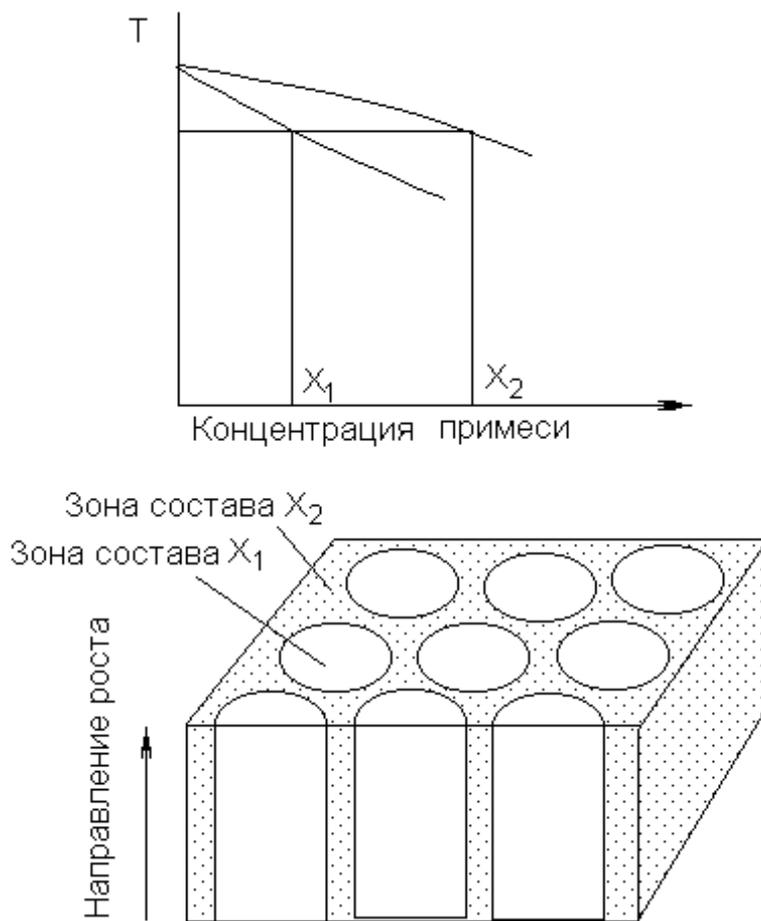


Рис. 8. Схема столбчатой микросегрегации в сплавах с понижающимся ликвидусом и солидусом

Таким образом, для получения гомогенных по составу монокристаллов сплавов необходимо проводить направленную кристаллизацию материала с возможно более высокой скоростью, чтобы получить субструктуру с ячейками минимального поперечного сечения, и в то же время настолько медленно, чтобы обеспечить получение монокристалла. При очень высоких скоростях роста и высоких концентрациях растворенного компонента, как правило, образуются поликристаллы.

*Дендритная сегрегация.* При высоких концентрациях растворенного компонента и при высоких скоростях затвердевания рост кристалла часто имеет дендритный характер, т.е. прямые (в ячейистой субструктуре) стержни ячеек принимают форму разветвленных древовидных отростков, глубоко погруженных в матрицу расплава.

Направления дендритных ветвей определяются кристаллической структурой сплава.

Полагают, что дендритная структура развивается из ячеистой структуры по мере того, как условия роста становятся все более стесненными; при этом каждая шапка ячейки превращается в дендритный пик. Как и в случае ячеистого роста, при дендритном росте имеет место микросегрегация, в процессе которой центральные части дендритных ветвей обедняются растворенным компонентом, а участки, заключенные между дендритными ветвями, оказываются обогащенными этим компонентом (если с увеличением концентрации примеси температуры ликвидуса и солидуса уменьшаются). В отличие от ячеистого роста междендритные области имеют сложную форму.

### ***1.1.5. Получение отливок с направленной структурой.***

*Структурно ориентированные изделия* из некоторых промышленных сплавов можно получать с помощью процесса литья; например, таким способом изготавливают турбинные лопатки для реактивных двигателей из сверхжаропрочного сплава на основе никеля.

Основная проблема жаропрочных сплавов состоит в повышении высокотемпературного предела текучести и сопротивления ползучести. Пути решения этой проблемы вытекают из понимания механизмов горячей деформации, основные из которых – это внутризеренное дислокационное скольжение (ВДС) и зернограничное проскальзывание (ЗГП). Сопротивление внутризеренному скольжению повышается уменьшением размера зерен согласно известному соотношению *Холла-Петча*

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2},$$

где  $\sigma_T$  – технический предел текучести;  $\sigma_0$  – пороговые напряжения сдвига;  $K$  – константа материала;  $d$  – средний размер зерна. В многофазных материалах эффективное упрочнение достигается введением дисперсных частиц второй фазы. Однако, и в том и в другом случае значительно повышается удельная площадь межзеренных или межфазных границ, что ведет к усилению роли ЗГП. Один из путей подавления ЗГП – это создание преимущественно когерентных межфазных границ [6]. Например, когерентные границы  $\gamma - \gamma'$  фаз в жаропрочных сплавах на основе никеля не только оказывают активное сопротивление дислокационной ползучести, но практически исключают

ЗГП. К сожалению, этот прием имеет свои ограничения по температуре. Даже кратковременное повышение температуры (например, при эксплуатации двигателя самолета), может привести к коагуляции дисперсной  $\gamma'$  фазы, что в свою очередь приводит к срыву когерентности границ и к потере жаропрочности.

Другой вариант снижения роли ЗГП предполагает создание зерен, вытянутых в направлении главных растягивающих напряжений. Учитывая известный факт, что ЗГП преимущественно развивается в виде полосы сдвига на границах, расположенных под углом  $45^\circ$  к оси растяжения, можно прийти к идее об уменьшении доли именно этих границ в структуре изделия. На рис. 9 показано влияние коэффициента формы зерен ( $D/d$ ) на длительную прочность никелевых сплавов, упрочненных дисперсными частицами  $\text{ThO}_2$ . Эту зависимость можно выразить формулой

$$\sigma_T = \sigma_e + K \left( \frac{D}{d} - 1 \right),$$

где  $\sigma_e$  – прочность для условия  $D/d = 1$ .

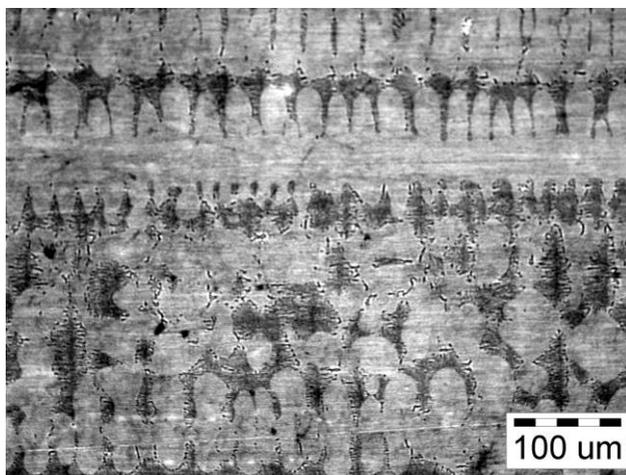
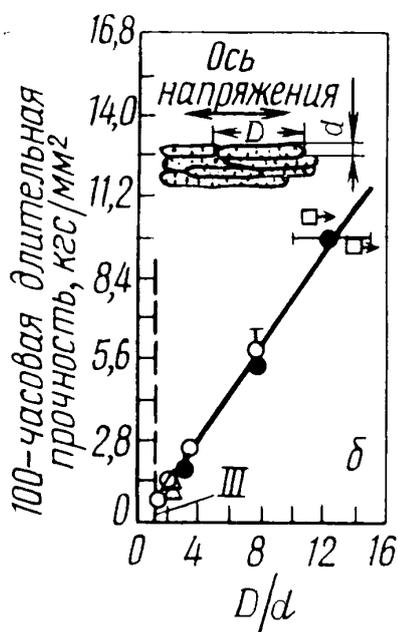


Рис. 9. Зависимость длительной прочности от вытянутости зерен для дисперсионно-упрочненных никелевых сплавов при  $1100^\circ\text{C}$  [6] и микроструктура отливки, полученной направленной кристаллизацией (ось горизонтальна)

Таким образом, если наибольшая доля границ в сплаве ориентирована вдоль направлений растяжения, т.е. находится под минимальными касательными напряжениями, то роль ЗГП в деформации такого материала минимальна. Дальнейшее развитие идеи исключения ЗГП представляется в получении монокристалльных изделий. Действительно, *нет границ – нет ЗГП*. Сравнительные кривые ползучести жаропрочного сплава Mar-M200 с различными структурами при  $980^{\circ}\text{C}$  и  $\sigma=200$  МПа показаны на рис. 10. В состаренном состоянии микроструктура этого сплава представляет никелевую  $\gamma$ -матрицу, упрочненную дисперсными выделениями  $\gamma'$  фазы с высоким содержанием вольфрама.

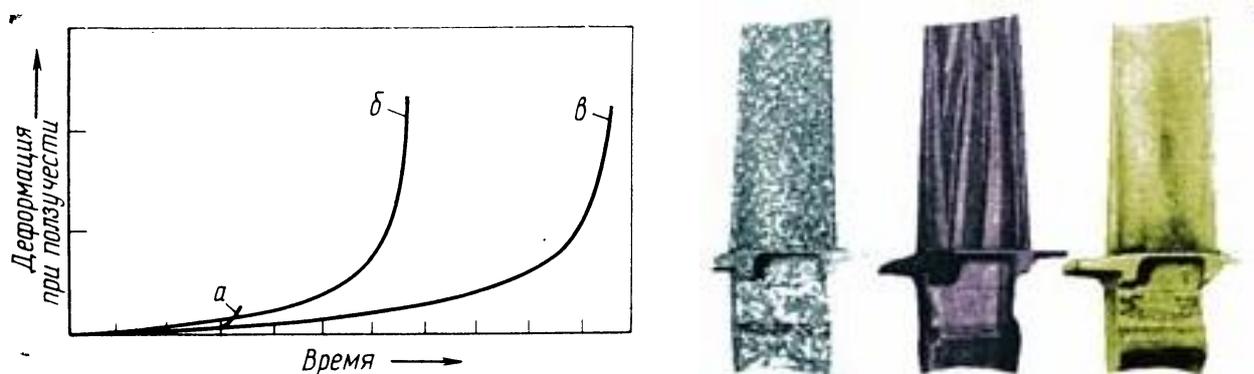


Рис. 10. Деформация при ползучести сплава Mar-M200: *a* – равноосная структура отливки; *b* – столбчатая структура; *v* – монокристаллическая матрица [6] и лопатки, отлитые в одну форму, но соответственными способами

Принципиально методика отливки деталей со столбчатой и монокристалльной структурами аналогична получению монокристаллов методом литья (см. рис. 2). Сплав заливается в форму, которая предварительно нагревается таким образом, что ее температура равномерно возрастает от дна к верхней части. В результате такого распределения температуры затвердевание начинается в нижней части формы и происходит снизу вверх.

Как правило, отливки имеют дендритную микроструктуру, аналогичную рис. 9. Для управления ориентацией отливки используются кристаллографические особенности дендритного механизма роста. Дно формы делается таким, чтобы оно постепенно суживалось в точку; вблизи этого острого конца в жидком металле образуются первые зародыши твердой фазы. Из относительно небольшого числа образовавшихся зародышей расти быстрее будут те, направления дендритного роста которых лежат параллельно направлению теплового пото-

ка. Для получения кристаллов с другой ориентацией можно использовать изложницы, у которых ось нижнего острого конца (определяющая ориентацию первоначального кристалла) наклонена под тем или иным углом относительно основной части изложницы.

Если допустить образование зародышей на дне изложницы по всей его площади, а в остальном процесс вести, как описано выше, тогда этим способом можно получать отливки, имеющие столбчатую структуру. Чтобы обеспечить образование зародышей по всей поверхности дна изложницы, можно использовать горячую изложницу с холодным дном. *Оси столбчатых кристаллов таких отливок обычно располагаются параллельно направлению дендритного роста.*

### **Контрольные вопросы**

1. Какой физический принцип объединяет все методы искусственного выращивания кристаллов?
2. Для чего выполняется зигзагообразный канал между затравкой и будущим кристаллом?
3. Что дает выращивание нескольких кристаллов от одной затравки?
4. Как заставить границу двух кристаллов расположиться в нужном месте?
5. Для чего необходимо вращать растущий кристалл в методе Чохральского?
6. В чем преимущество гарниссажной плавки шихты перед тигельной?
7. Почему зонная плавка не засоряет кристалл?
8. Есть ли разница в терминах монокристалльное и монокристаллитное изделие?
9. Можно ли считать жаропрочный сплав, полученный направленной кристаллизацией (рис. 9) монокристаллом?
10. Почему монокристаллитные изделия обладают повышенной жаропрочностью?

### **1.2. Кристаллизация из газовой фазы**

*Ключевые слова: нитевидные кристаллы, вискеры, рост.*

Метод кристаллизации из газовой фазы (сублимация – кристаллизация) применяется для получения тонких пленок и нитевидных кристаллов – усов (вискеро́в) [2]. Металлические усы выращивают, в

основном, в исследовательских целях. Промышленно выращивают нитевидные кристаллы кремния и тугоплавких соединений (карбидов типа  $B_4C$ ,  $SiC$ , оксидов типа  $Al_2O_3$ ;  $SiO_2$ ), которые применяют в качестве упрочняющих элементов в композиционных материалах. Схема получения металлических вискеров в лабораторных условиях показана на рис. 11. В вакуумную капсулу помещают порошок исходного материала и нагревают до температуры сублимации. Образовавшийся в результате пар поступает в холодную зону капсулы и конденсируется на стенках в виде усов. Иногда пары транспортируются газом-носителем: аргоном, азотом или воздухом, если материал не окисляется.

Кристаллография вискеров довольно однообразна – ось дендритного роста совпадает с осью вискеров. В структуре обычно содержится одна ростовая дислокация, вытянутая вдоль главной оси кристалла.

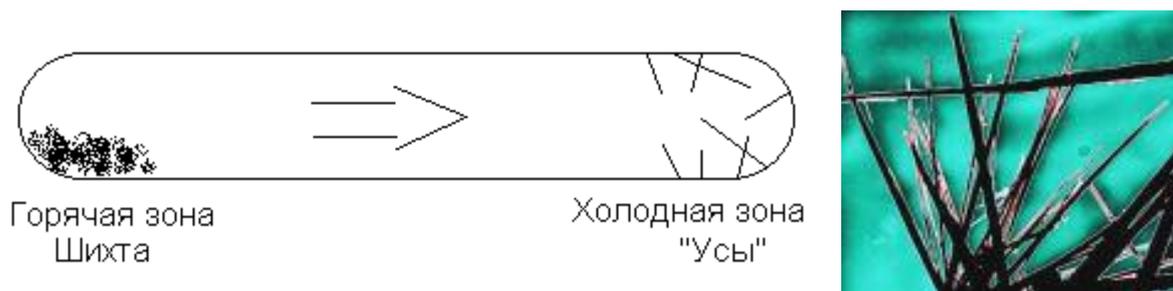


Рис. 11. Схема выращивания нитевидных кристаллов и «усы» диоксида кремния

Далее приведены выдержки из замечательной статьи профессора Е.И. Гиваргизова [3].

Исследование свойств вискеров показало, что они обладают необычайно высокой механической прочностью, в 100-1000 раз превосходящей прочность массивных образцов того же материала и сравнимой с теоретически рассчитываемыми значениями.

Обширные научные исследования задавались основным вопросом: как объяснить формирование таких необычных (по существу одномерных) кристаллов? Решение нашли американские ученые Р.Вагнер и У.Эллис из фирмы "Bell Telephone". При тщательном микроскопическом обследовании вискеров кремния они обнаружили на вершинах нитей полусферические образования (названные глобулами). Их предшественники часто отмечали, что некоторые металличе-

ские примеси способствуют росту вискеро́в, но разумного объяснения этому факту дать не могли. Важность ряда примесей для образования вискеро́в подтвердили также Вагнер и Эллис. Сопоставив все данные, они пришли к выводу, что одномерный рост вискеро́в объясняется действием жидкой капельки, которая образуется от взаимодействия кристаллизуемого материала - кремния - с локальными скоплениями примеси. В соответствии с фазовой диаграммой кремний-металл возникает микрокапелька сплава, поверхность которой идеально шероховата в том смысле, что там имеется огромное количество химически активных точек для присоединения попадающих на поверхность атомов и молекул, а потому она служит местом предпочтительной адсорбции различных веществ. Это означает, что всякая молекула, ударяющаяся о капельку, адсорбируется (застревает), проводит на ней значительное время (в масштабах молекулярных процессов) и там протекают химические реакции с выделением кристаллизующегося материала. Последний создает в капельке кристаллизационное пересыщение, в результате чего на границе капельки с подложкой происходит осаждение материала. Капелька отодвигается от подложки, и под ней образуется вискер, диаметр которого приблизительно равен диаметру капельки. Подобная ситуация реализуется и для других полупроводников, например арсенида галлия, фосфида индия (соединения  $A_3B_5$ ), сульфида кадмия, селенида цинка (соединения  $A_2B_6$ ); правда, в случае самого первого примера с ростом нитей из олова работает иной механизм.

Открыв механизм роста вискеро́в по схеме пар-жидкость-кристалл, Вагнер и Эллис “вскрыли первый пласт” и объяснили бывшие до того загадочными явления нитевидного роста кристаллов. Однако более важным для науки о росте кристаллов оказалось то, что это открытие проложило путь к управляемому выращиванию вискеро́в: отныне, затравив отдельные точки подложки капельками жидкой фазы, стало возможным и вырастить на этих точках вискеры, и целенаправленно изучать детали их роста, наблюдать и исследовать кинетику кристаллизации и т.д. В частности, выбрав подходящую кристаллографическую ориентацию подложки - наиболее плотно упакованную грань для данного типа материала, - можно обеспечить рост вискера в направлении, ей перпендикулярном. Это объясняется исключительно активной ролью жидкой фазы при осаждении вещества

из паровой фазы: если в первый момент капля “обнимает” несколько граней, гладкую торцевую и ступенчатые, то ступенчатые - в принципе всегда растущие быстрее гладких - под действием жидкой фазы растут еще скорее, а потому исчезают. В итоге остается лишь гладкая (т.е. плотно упакованная) грань на вершине, и вис커сы ориентируются по отношению к подложке перпендикулярно. Если капелек много, то растет “лес” (точнее “травка”) из кристаллических вискеро́в, перпендикулярных подложке (рис.12).

Здесь на части подложки (левый верхний угол) были нанесены капельки золота. Отдельный вискер - результат случайной капельки. Полусферические образования, видимые на вершинах вискеро́в, - это закристаллизовавшиеся после завершения кристаллизации капельки (глобулы) жидкого сплава, состав которых определяется фазовой диаграммой кристаллизующего вещества (в данном случае кремния) и металла-инициатора роста вискеро́в (здесь - золота). Глобулы образованы беспорядочной смесью мельчайших кристаллитов кремния и золота.

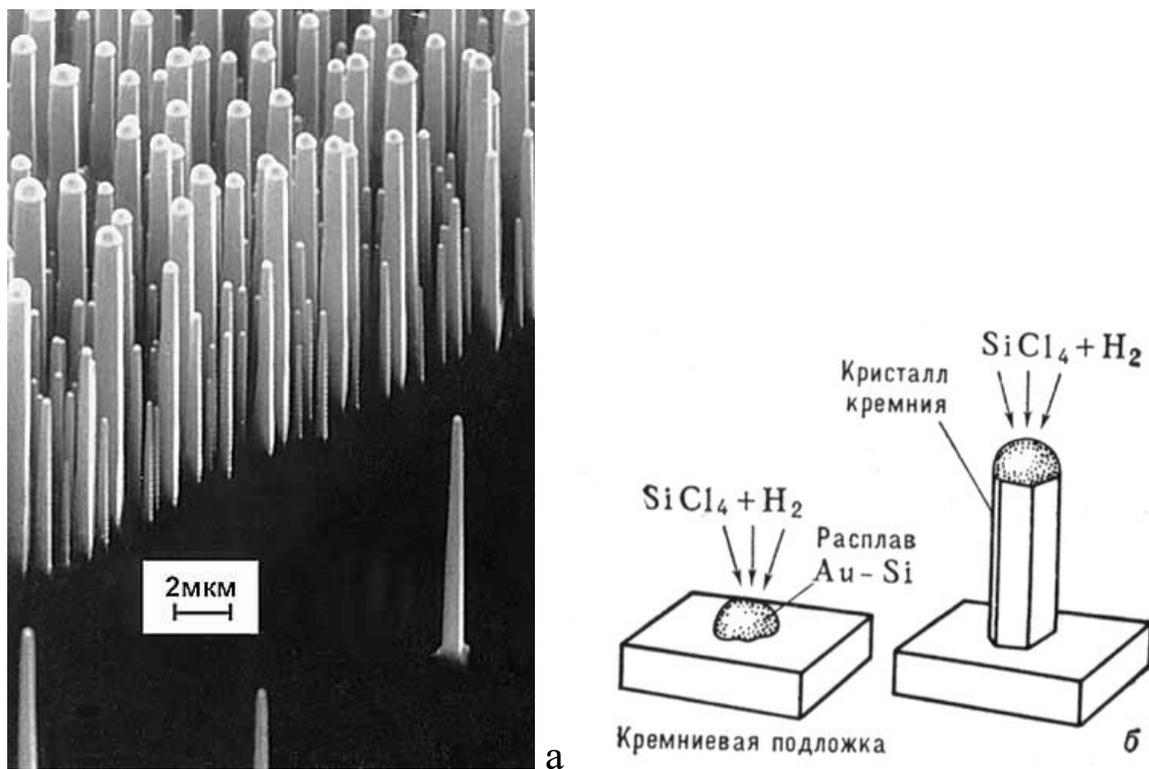


Рис. 12. Вискерсы кремния на подложке и схема их роста

Скорость роста вискеро́в зависит от диаметра инициирующей капельки (рис.13) - скорость тем меньше, чем меньше диаметр ка-

пельки, а самые маленькие капельки вообще не поднимаются над подложкой: они лишь образуют холмики и быстро испаряются (такие холмики показаны стрелками). После тщательных измерений скоростей роста вискеро́в для разных диаметров и анализа полученных зависимостей с позиций известных кинетических закономерностей роста кристаллов был сделан вывод, что эти зависимости объясняются эффектом Гиббса-Томсона. Этот эффект, как известно, состоит в том, что равновесное давление пара над искривленной поверхностью выше, чем над плоской. Поэтому кристаллизационное пересыщение, которое измеряется превышением фактического давления пара над равновесным, оказывается ниже над искривленной поверхностью. При очень малом радиусе капельки пересыщение практически исчезает, и скорость роста обращается в нуль, т.е. существует критический диаметр, ниже которого - при данном общем пересыщении среды - нитевидные кристаллы вообще не растут.

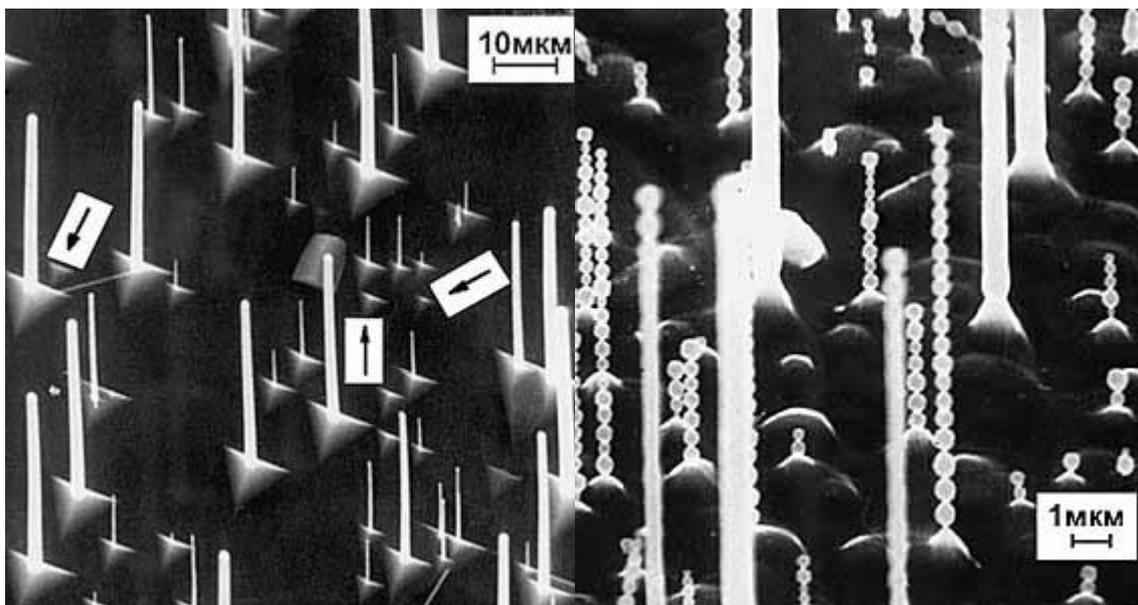


Рис.13. Сравнительная скорость роста тонких и толстых вискеро́в. У всех вискеро́в рост начинался и прекращался одновременно.

Проведенные расчеты позволили найти этот критический диаметр. В экспериментах по кристаллизации вискеро́в, в которых кремний выделялся за счет реакции восстановления его тетрахлорида водородом, критический радиус оказался равным 50 нм. Если использовать применяемый сейчас в микроэлектронной промышленности метод кристаллизации кремния за счет реакции термического разложения моносилана (гидрида кремния  $\text{SiH}_4$ ), то там общее пересыщение

выше и критический диаметр может быть значительно меньше, например 5-10 нм.

Удалось обнаружить принципиально новое кристаллизационное явление - радиальную периодическую неустойчивость: образовавшиеся вискеры состоят из чередующихся шариков и перетяжек с приблизительно одинаковыми промежутками между ними (рис.13). Как указывалось выше, диаметр вискера определяется диаметром капельки на его вершине, а поскольку диаметр вискера практически не меняется, как видно на рис.12 (размер капельки сохраняется), то в данном случае происходит изменение контактного угла: контактный угол капельки на вершине вискера периодически варьируется. Как показывает рис.13, диаметры “дышащих” вискеро́в меняются несинхронно (т.е. последовательность толстых и тонких шариков у разных вискеро́в разная). Следовательно, вариации диаметра обусловлены внутренней природой данного вискера, а не внешними условиями (например, температурой процесса или интенсивностью подпитки осаждающимся веществом - в таких случаях диаметры разных вискеро́в в одном и том же процессе изменялись бы синхронно). Естественно предположить, что периодическая неустойчивость имеет автоколебательный характер.

Если частицы металла - инициатора роста вискеро́в - имеют одинаковые размеры и нанесены регулярным образом (например, на равных расстояниях друг от друга), то возможно вырастить регулярную систему вискеро́в (рис.14). Такие системы кремниевых столбиков могут найти разнообразные применения. Прежде всего напрашивается идея создать полевые острейные эмиттеры электронов или ионов. Но для этого столбики должны иметь малый радиус закругления у вершины: тогда, прикладывая к ним сравнительно невысокие электрические напряжения (порядка тысяч вольт), можно создавать напряженности поля, достаточные для электронной ( $\sim 10^7$  В/см) и ионной ( $\sim 10^8$  В/см) эмиссий.

Были разработаны методики химического травления (растворения), позволяющие сделать из вискеро́в острия: если воздействовать на вискер травителем, который растворяет кремний сравнительно медленно, то растворение начинается от границы раздела столбика с глобулой на вершине и распространяется к его основанию. Образуется “гриб”, шапочка которого в какой-то момент отпадает (сваливает-

ся), и получается кремниевое острие. Результат травления системы вискеро́в приведен на рис.15.

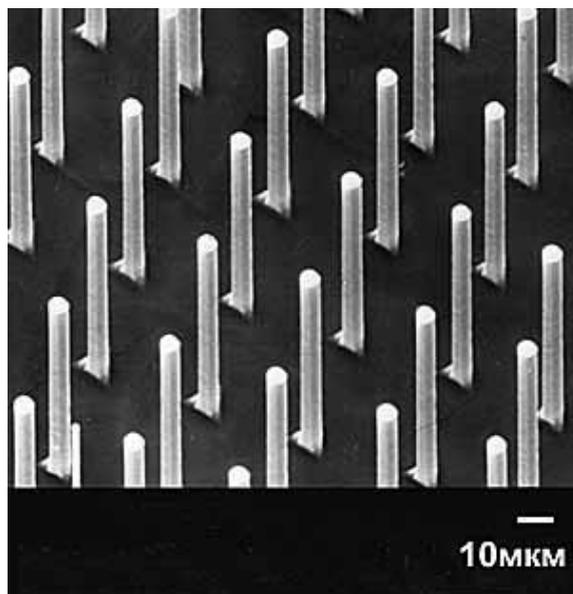


Рис.14. Регулярная система вискеро́в кремния.

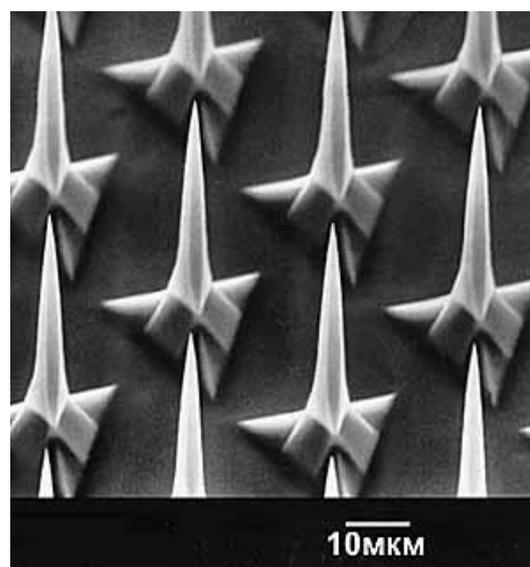


Рис.15. Промежуточная стадия превращения вискера в острие. Система кремниевых острий

Такие системы могут использоваться для создания эмиттеров электронов на большой площади, например, для плоских (небольшой толщины) полевых эмиссионных дисплеев, для плоских катодолюминесцентных источников света и др.

Кремниевые острия, полученные химическим травлением, могут быть дополнительно “отточены” по специальной методике термохимического заострения. Она состоит в том, что сначала их окисляют, нагревая до высокой температуры (около 900°C) в среде влажного кислорода, при этом острие покрывается слоем двуокиси кремния SiO<sub>2</sub> (кварцевое стекло), а затем окисел удаляют, обрабатывая острие в плавиковой кислоте. Было обнаружено, что по достижении кремниевым острием определенного, довольно малого радиуса закругления дальнейшее окисление прекращается - предположительно из-за того, что в верхней точке развиваются значительные механические напряжения вследствие сильного различия коэффициентов термического расширения кремния и его окисла \*. Так или иначе в результате этой термохимической обработки кремниевое острие превращается в ультраострие, у которого на вершине остается единственный атом!

Подтверждением сказанному служит рис.16 - на нем подобное острие сфотографировано с помощью просвечивающего электронного микроскопа с ускоряющим напряжением 200 кВ. В таком микроскопе изображение формируется электронами, прошедшими острием насквозь и рассеявшимися по-разному в различных его точках. Точность ориентировки острия достигается путем его поворота вокруг оси. На теле острия указан масштаб: 0.31 нм - это расстояние между атомными плоскостями кремния в кристаллографическом направлении [111], в котором выращен НК. На вершине стрелкой указан единственный (!) атом кремния на вершине острия. Пользуясь приведенным масштабом, можно оценить радиус закругления вершины: он составляет 2-3 нм.

С помощью описанной здесь методики термохимического заострения можно получать нанометрические кремниевые проволоки - квазиодномерные структуры, необходимые для быстро развивающейся нанотехнологии. Если радиус закругления ультраострия составляет 2-3 нм, то нанопроволока будет иметь диаметр около 5 нм - это тот размер, ниже которого в твердых телах начинают работать квантово-размерные эффекты и, например, кремний приобретает способность излучать в инфракрасной и видимой областях спектра, а это уже путь к кремниевой оптоэлектронике.

Еще одно направление, в котором кремниевые ультраострия, создаваемые из вискеров, играют важную роль, - изготовление зондов

для атомно-силовой микроскопии. Зондовая микроскопия стремительно развивается и за последние несколько лет заняла лидирующие позиции в исследованиях самых разнообразных материалов благодаря относительной дешевизне (примерно на порядок величины) по сравнению с обычной электронной микроскопией. Но еще ценнее ее новые возможности: она не требует вакуума и работает даже в растворах, что открывает широчайшие перспективы для биологии, медицины, фармакологии. Ее ключевой компонент, определяющий разрешающую способность (уже достигнут атомный уровень!), - это острый зонд.

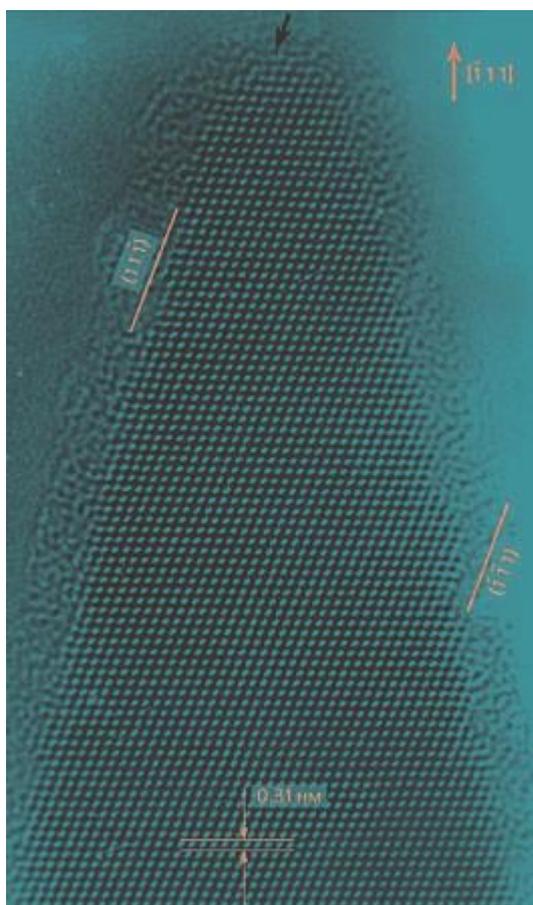


Рис.16. Изображение кремниевого ультраострия в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения. Оболочка, покрывающая ультраострие, - это слой, образовавшийся из продуктов разложения вакуумного масла в результате пребывания острия в колонне электронного микроскопа. Каждая точка на острие изображает ряд атомов кремния, перпендикулярный плоскости снимка.

Однако существующие методы изготовления зондов (химическое или электрохимическое травление монокристаллической пластинки кремния) страдают принципиальным противоречием: утонение вершины зонда неизбежно влечет за собой его неустойчивость к механическим вибрациям. Идеальный зонд должен иметь массивное (диаметром по крайней мере несколько микрон) основание и очень острую вершину. Этого удастся достичь при выращивании из паровой

фазы, регулируя параметры процесса и применяя описанную выше методику термохимического заострения. Изготовленный таким образом зонд показан на рис.17. Радиус закругления ультраострия здесь составляет упомянутые 2-3 нм, а малый угол конуса при вершине (достижимы  $2-3^\circ$ ) обеспечивает возможность исследовать сильно развитые поверхности, типичные для биологических макромолекул.

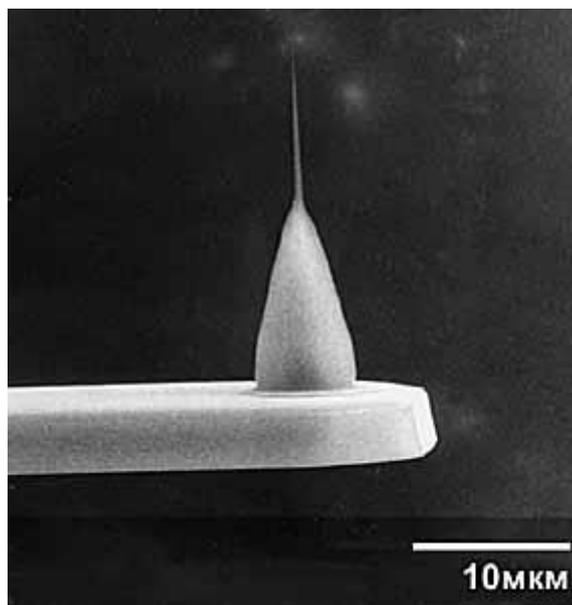


Рис.17. Кремниевое ультраострие на кантилере: зонд для атомно-силовой микроскопии.

Можно не сомневаться, что приведенными примерами область применения наноострий не ограничится.

### **Контрольные вопросы**

1. Каков принцип кристаллизации вискеров?
2. Каковы типичные размеры нитевидных кристаллов?
3. Какую роль играют микрокапельки металла на подложке в образовании вискеров?
4. От чего зависит скорость роста вискеров?
5. Как вырастить упорядоченную систему нитевидных кристаллов?
6. Как изготовит из вискеров острия?
7. Где можно применить упорядоченную систему микрошипов?
8. Какими преимуществами обладает ультраострие по сравнению с серийным кантилером?
9. Почему прочность нитевидных кристаллов в несколько раз превосходит прочность массивных кристаллов из того же материала?

10. Где применяют нитевидные кристаллы карбидов типа  $B_4C$ ,  $SiC$  и оксидов типа  $Al_2O_3$ ;  $SiO_2$ ?

### 1.3. Закалка из жидкого состояния

Ключевые слова: аморфные сплавы, нанокристаллиты.

Метод сверхбыстрой закалки, разработанным Пондом в 1958 году [1], широко используется для получения аморфных и нанокристаллических материалов. Суть метода заключается в том, что расплав тонкой струйкой выливается на быстро ( $\geq 10$  м/с) вращающийся медный барабан, охлаждаемый водой или жидким азотом (рис. 18). Скорость охлаждения достигает  $(1,5...3) \cdot 10^7$  град/с. В результате получают тонкие (10...100 мкм) ленты с размером зерен 0,1...0,001 мкм.

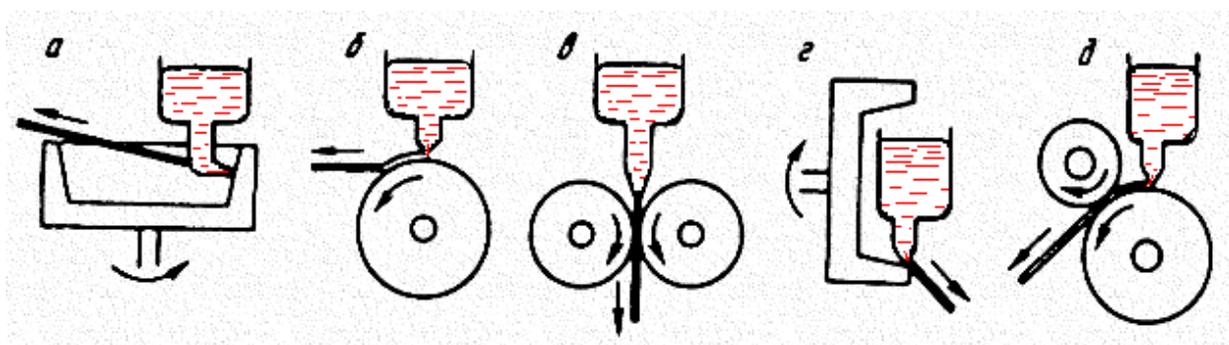


Рис. 18 Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава: а) центробежная закалка; б) закалка на диске; в) прокатка расплава; г) центробежная закалка; д) планетарная закалка

Этим методом получают ленты из сплава  $Fe-Cr-B$ , обладающие высокой твердостью (до 7 ГПа) и уникальными ферромагнитными свойствами. Структура этих сплавов представляет собой зерна  $\alpha$ -раствора на основе железа размером 1...15 нм, окруженные аморфной прослойкой. Из-за крайне затрудненного дислокационного скольжения прочность при комнатной температуре здесь достигает  $\sigma_B = 0,03E$  при пластичности в несколько процентов. Непонятен и удивителен механизм пластической деформации таких материалов. В них по определению *не может быть дислокаций*, но деформация осуществляется кооперированным сдвигом в виде полос скольжения толщиной около 20...50 нм с высотой рельефа 100...200 нм. Между полосами сохраняется упругая деформация. Нанокристаллитные материалы про-

являют сверхпластические свойства при температурах на 200...300°C ниже, чем их аналоги с микронным размером зерен [10]. Массивные образцы получают путем измельчения лент и последующего компактирования порошка при повышенных температурах. Но это сопровождается значительным увеличением зерна. Получение материала с размером зерен порядка 10 нм возможно при помощи других методов порошковой металлургии (распыление сплавов с конденсацией в газе или на подложке, размол в шаровых мельницах) с последующим компактированием порошков. Но в этом случае серьезным их недостатком является пористость, достигающая 10%.

Следствием аморфной структуры являются необычные *магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов*. Наряду с высокой магнитной мягкостью — такой, что уровень электромагнитных потерь в аморфных сплавах с высокой магнитной индукцией оказывается существенно ниже, чем во всех известных кристаллических сплавах, эти материалы проявляют исключительно высокие механическую твердость и прочность при растяжении, в ряде случаев имеют близкий к нулю коэффициент теплового расширения, а их удельное электросопротивление в три-четыре раза выше его значения для железа и его сплавов. Некоторые из аморфных сплавов характеризуются высокой коррозионной стойкостью.

Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно для всех металлов и сплавов. Для практического применения обычно используют сплавы переходных металлов (Fe, Co, Mn, Cr, Ni и др.), в которые для образования аморфной структуры добавляют аморфообразующие элементы типа B, C, Si, P, S. Такие аморфные сплавы обычно содержат около 80 ат. % одного или нескольких переходных металлов и 20 % металлоидов, добавляемых для образования и стабилизации аморфной структуры. Состав аморфных сплавов близок по формуле  $M_{80}X_{20}$ , где M — один или несколько переходных металлов, а X — один или несколько амортизаторов. Известны аморфные сплавы, состав которых отвечает приведенной формуле:  $Fe_{70}Cr_{10}P_{15}B_5$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}S_{14}B_6$ ,  $Fe_{80}P_{13}B_7$  и др. Амортизаторы понижают температуру плавления и обеспечивают достаточно быстрое охлаждение расплава ниже его температуры стеклования так, чтобы в результате образовалась аморфная фаза. На термическую

стабильность аморфных сплавов оказывает наибольшее влияние кремний и бор, наибольшей прочностью обладают сплавы с бором и углеродом, а коррозионная стойкость зависит от концентрации хрома и фосфора.

Аморфные сплавы находятся в термодинамически неравновесном состоянии. В силу своей аморфной природы металлические стекла имеют свойства, присущие неметаллическим стеклам: при нагреве в них проходят структурная релаксация, расстекловывание и кристаллизация. Поэтому для стабильной работы изделий из аморфных сплавов необходимо, чтобы их температура не превышала некоторой заданной для каждого сплава рабочей температуры.

В целом по разделу можно заключить, что *направление роста кристаллов во всех случаях задается направлением градиента температур.*

### **Контрольные вопросы**

1. Какая скорость закалки считается сверхбыстрой?
2. Почему охлаждение осуществляют медным барабаном, а не просто водой?
3. Соотношение каких параметров кристаллизации используется для получения аморфных и нанокристаллических состояний?
4. Почему аморфное состояние достигается в сплавах, но не достигается в чистых металлах?
5. Почему аморфные и нанокристаллические сплавы обладают высокой твердостью и прочностью?
6. Почему температура сверхпластичности нанокристаллических материалов существенно ниже, чем микрокристаллических?
7. Каким способом используются ленты, полученные сверхбыстрой закалкой?
8. Как изготовить из лент, полученных сверхбыстрой закалкой массивное изделие?
9. Сохранит ли массивное изделие, полученное из аморфных лент, исходную структуру?
10. Что произойдет при нагревании аморфного материала?

## 2. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ

### 2.1. Выращивание кристаллов и текстурованных путем рекристаллизационного отжига

*Ключевые слова:* рекристаллизация, твердая фаза.

Монокристаллы можно получать из поликристаллических образцов путем холодной деформации и последующего отжига. Поскольку такие монокристаллы получаются в твердой фазе, этот метод применим к материалам, которые при охлаждении претерпевают переход в другую фазу, в частности к железу и сплавам на его основе. Его можно использовать также для получения тонких монокристаллических листов и проволок малого диаметра, которые трудно получать из расплава, а получив, трудно обращаться с ними, не повредив. Кроме того, этот метод полезен, когда приходится иметь дело с образцами, имеющими критические размеры или очень плоские поверхности. Детальное описание метода дано К.Т. Аустом [1].

При использовании метода рекристаллизационного отжига к исходному материалу предъявляются следующие требования: он должен быть *мелкозернистым* и в нем должны отсутствовать внутренние напряжения, этого можно добиться холодной обработкой материала с последующим отжигом. Исходный материал медленно деформируют растяжением на несколько процентов, стараясь при этом, чтобы деформация была как можно более равномерной, после чего нагревают, чтобы вызвать рост зерна. Уже при обычном нагреве получаются образцы с зерном большого размера, и если требуются небольшие монокристаллы, их можно вырезать из такого крупнозернистого образца. Для получения больших монокристаллов деформированный растяжением материал пропускается через зону с резким температурным градиентом. Благоприятно ориентированные зерна продолжают расти преимущественно в направлении температурного градиента или же, если образец пропускается через зону температурного градиента.

Для получения данным способом монокристаллов с контролируемой ориентацией процесс рекристаллизации прерывают после того, как одно из зерен разрастется на всё сечение образца. Образец вынимают из печи, определяют ориентацию этого зерна, после чего образец осторожно сгибают в поликристаллической области вблизи гра-

ницы этого зерна таким образом, чтобы поверхность образца совпала с требуемой кристаллографической плоскостью, а ось – с требуемым кристаллографическим направлением (в системе координат монокристаллического зерна). Затем образец снова помещается в печь с температурным градиентом; после того как граница зерна пройдет через согнутый участок образца, на остальной части образца после ее прохода будет получаться монокристалл нужной ориентации.

Аналогичным путем можно получать ориентированные *би- и трикристаллы*, если прерывать рост в тот момент, когда в сечении образца еще остается несколько зерен. В этом случае кристалл надрезается (со стороны области начала рекристаллизации вдоль направления роста) по границам зерен, чтобы отделить зерна друг от друга, и каждое зерно сгибается отдельно так, как требуется для получения нужной ориентации индивидов в выращиваемом би- или три- (и т.д.)-кристалле.

Этим методом были выращены монокристаллические образцы железа ниобия, молибдена и тантала, хотя в настоящее время для их получения чаще используется метод зонной плавки с электронно-лучевым нагревом. Получены также монокристаллы таллия, терпия и титана. Легко можно вырастить монокристаллы алюминия и его сплавов. Полученные таким путем монокристаллы широко использовались в свое время для исследования механических свойств монокристаллов.

В кристаллах, выращенных методом деформационного отжига, отсутствует субструктуры обусловленные сегрегацией растворенного компонента, подобные возникающим в кристаллах, выращенных из расплава.

Широкое применение получило создание острых текстур в электротехнических сталях. Это позволило существенно улучшить их магнитные свойства. Создания определенной текстуры можно добиться путем холодной прокатки рекристаллизационного отжига. Кремний существенно повышает температуру полиморфного превращения железа, что позволяет повысить температуру рекристаллизации в  $\alpha$ -фазе и тем значительно ускорить миграцию границ и рост кристаллитов. Свойства текстурованной стали легко объясняются анизотропией намагничивания монокристаллов Fe-3,8%Si:  $\langle 100 \rangle \mu = 624000$ ,  $\langle 110 \rangle \mu = 78000$  и  $\langle 111 \rangle \mu = 19300$ . Текстурованную сталь

$\{110\}\langle 001\rangle$  получают путем холодной прокатки с обжатием 50...70% и последующим отжигом 1100...1150°C в вакууме или водороде. Хотя первичная рекристаллизация заканчивается при 600°C, назначенная температура нужна для получения достаточного крупного зерна в результате первичной рекристаллизации. Вторичная рекристаллизация недопустима, т.к. разрушает текстуру, хотя в последнее время разработаны методы получения острой текстуры в результате вторичной рекристаллизации.

Возможно получение текстуры  $\{100\}\langle 001\rangle$  из предварительно текстурованной заготовки, например, полученной направленной кристаллизацией в магнитном поле.

### **Контрольные вопросы**

1. На чем основан метод выращивания кристаллов в твердой фазе?
2. Для каких материалов предпочтителен метод выращивания кристаллов в твердой фазе?
3. Какая степень предварительной деформации необходима для наиболее быстрого роста кристаллов?
4. Как получить требуемую ориентировку кристаллов?
5. Как получить би- и трикристаллы?
6. Где нашли наиболее широкое применение монокристаллы и остро текстурованные листы кремнистого железа?
7. Какое свойство монокристаллов и остро текстурованных листов кремнистого железа наиболее привлекательно?
8. Какие виды текстур формируют в листах электротехнической стали?
9. Какой вид рекристаллизации применяют для электротехнической стали?
10. Чем вредна вторичная рекристаллизация?

## 2.2. Объемные субмикро- и нанокристаллические материалы

*Ключевые слова:* Сдвиг под давлением, РКУ прессование, механические свойства, физические свойства.

Сверхмелкозернистые материалы—нанокристаллические (НК) и субмикрокристаллические (СМК) в последние годы вызывают большой интерес среди специалистов в области физического материаловедения как новый класс материалов с необычными свойствами [4]. Эти материалы имеют малый размер зерен и, следовательно, огромную протяженность границ зерен, что определяет необычность физико–механических свойств. Например, в них изменяются такие фундаментальные параметры, как температуры Кюри и Дебая, модули упругости, увеличивается на несколько порядков коэффициент диффузии, в нанокристаллическом состоянии хрупкая керамика становится вязкой, а традиционно пластичные металлы твердыми и хрупкими как стекло.

### 2.2.1. Методы получения нанокристаллических материалов

Субмикрокристаллические сплавы с размером зерен около 100 нм (0,1 мкм) удается получать с использованием больших пластических деформаций ( $e = 4–7$ )<sup>1</sup> с последующей фиксацией начальных стадий рекристаллизации [4].

Для осуществления больших деформаций могут быть использованы различные методы обработки: сдвиг под давлением специальные виды прессования, многовалковая прокатка, всесторонняя ковка и другие. Хрупкие материалы обрабатывают при повышенной температуре с последующим ее уменьшением, более пластичные при комнатной температуре.

В качестве примера на рис. 19 показана наблюдаемая в ТЭМ структура железа после деформации  $e=6$  при комнатной температуре. Виден сложный дифракционный контраст структуры образца, причем использование темнопольной методики позволяет определить размер отдельных фрагментов, величина которых составляет примерно 100 нм. Дифракционная картина свидетельствует, что эти фрагменты имеют большие углы разориентировки. Формирование структуры происходило при дальнейшем отжиге сильно деформированного состояния.

---

<sup>1</sup> Логарифмическая деформация

Путем отжига образцов непосредственно в колонне электронного микроскопа и путем исследования различных режимов деформационно-термической обработки образцов было установлено, что образование субмикронных зерен происходило без зарождения новых границ, путем превращения неравновесных границ микрофрагментов в границы зерен практически без их значительной миграции. Рост зерен наблюдается лишь при дальнейшем увеличении температуры отжига.



Рис. 19. структура СМК железа после интенсивной деформации и отжига

*Минимальный размер зерен, который можно получить деформационно-термическим методом, около 100 нм.*

### 2.2.2. Структура СМК материалов

Основной особенностью структуры СМК материалов, полученных деформационно-термическим методом, являются границы зерен, которые могут быть, в зависимости от условий обработки, как равновесными, так и неравновесными, нерелаксированными.

Для исследования структуры нанокристаллов в последние годы была использована высокоразрешающая электронная микроскопия с прямым наблюдением атомных плоскостей (рис. 14, а). Оказалось, что структура границ в нанокристаллах аналогична структуре микрокристаллических материалов, однако, вблизи границ можно обнаружить локальные искажения решетки, свидетельствующие об упругих напряжениях. В то же время, косвенные методы показывают существование некоторой прослойки или физической ширины границы с более высокой

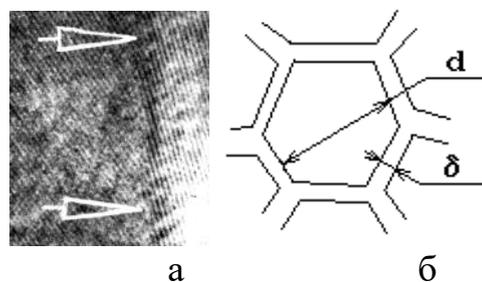


Рис. 14. ТЕМ-снимок границы НК никеля в прямом разрешении решетки (а) и схема строения НК металла (б)

динамической активностью атомов. Ряд исследователей склонны называть ее зернограничной фазой (ЗГФ). На рис. 14, б представлена схема, иллюстрирующая строение НК материала. Толщина зернограничной фазы  $\delta$  связана со степенью неравновесности структуры границ зерен. В нанокристаллах физическая ширина границы соизмерима с размерами кристаллитов, поэтому ее динамические свойства здесь особенно заметны. Например, температура Дебая ЗГФ на  $200^\circ\text{C}$  ниже, чем у зеренной фазы (ЗФ) хотя и не было обнаружено различий в кристаллической структуре ЗГФ и ЗФ. Наблюдаемое различие в сверхтонких параметрах этих фаз (мессбауэровские спектры) также связаны с более высокой динамической активностью атомов ЗГФ в сравнении с ЗФ, вследствие некоторого различия их электронных структур и фононных спектров.

### 2.2.3 Свойства СМК материалов

СМК материалы, подобно нанокристаллам, обладают целым рядом необычных физико-механических свойств. Исследования последних позволили выявить их основные закономерности и пролить свет на физическую природу необычного поведения сверхмелкокристаллических материалов.

#### *Механические свойства*

**Упругость.** Ультразвуковым методом изучали упругие свойства меди, в которой средний размер зерен варьировали от 0,2 до 4 мкм. Измерения скорости продольных и поперечных волн позволили оценить величину модуля упругости  $E$  и модуля сдвига  $G$ . В работе [5] приведены зависимости значений  $E$  и  $G$  от размера зерен в структуре меди. Для обеих кривых в области размеров зерен около 0,5 мкм происходит резкое изменение величин  $E$  и  $G$ : при больших размерах упругие свойства слабо зависят от размера зерен, при малых—их значения значительно меньше, чем у крупнозернистых образцов. Отметим, что значительное уменьшение упругих модулей было также обнаружено в нанокристаллических материалах. Например, в нанокристаллическом палладии величина модуля упругости составила около 34% от величины модуля монокристалла.

Структурные исследования показали, что наблюдаемое изменение упругих параметров обусловлено изменением структурного состояния ГЗ в области очень малых размеров зерен. Действительно,

медные образцы с размером зерен 0,2—0,3 мкм преимущественно имели неравновесные границы зерен, т. е. границы с дальнедействующими полями напряжений и повышенной энергией. В то же время в образцах с  $d > 0,5$  мкм были в основном относительно равновесные границы. Необычные упругие свойства СМК материалов обусловлены не только их малым размером зерен, но и состоянием ГЗ. Наиболее существенное уменьшение упругих модулей наблюдается в случае неравновесных границ зерен.

**Прочность.** Уменьшение размеров зерен является традиционным способом увеличения прочностных свойств материалов, однако для сверхмелкозернистых материалов проблема не является однозначной. Для малых размеров зерен линейная зависимость  $\sigma_{0,2}$  от  $d^{-1/2}$  сохраняется, но при размерах зерен меньше, чем 0,5 мкм наклон этой зависимости изменяется. Изменение наклона зависимости Холла—Петча в области малых размеров зерен обнаружено на различных материалах, а в нанокристаллических образцах наблюдается даже разупрочнение. Основная причина наблюдаемых эффектов, по видимому, – активизация зернограничного проскальзывания и изменение условий распространения деформации через границы зерен.

Весьма интересно, что максимальные прочностные свойства наблюдаются, вероятно, в образцах с размером зерен 0,2—0,3 мкм. Например, в табл. 1 приведены наибольшие характеристики, полученные в некоторых алюминиевых сплавах. Видно, что в сплаве Al-Li при уменьшении размера зерен с 10 мкм до 0,2 мкм предел текучести возрастает с 330 до 550 МПа, т.е. более чем на 60%.

**Таблица 1**  
**Механические свойства сплавов с МК и СМК структурой [6]**

Сплав	d, мкм	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Al-5%Mg-2%Li-0,2%Cr-0,1%Zr	10	330	450	5
	0,2	550	600	6
Al-2%Mg-1%Cr-0,9%Zr	2	280	300	14
	0,2	350	390	18
Fe-0,03%C-1,3%Mn-0,15%Si	12	300	465	26
	0,7	925	945	13
BT6 (титановый)	5	—	953	20
	0,16	—	1350	15

Однако в СМК материалах необходимо учитывать также влияние состояния ГЗ. Например, на сталях ОЗХГСФ и 20ГСФ наблюдали

возрастание предела прочности с 600 до 945 МПа и с 755 до 925 МПа соответственно при переходе ГЗ из равновесного в неравновесное состояние.

Приведенные примеры свидетельствуют, что уменьшение зерен до субмикронных размеров позволяет реализовать весьма высокопрочные состояния в металлах и сплавах. Вместе с тем, дальнейшее уменьшение  $d$ , по-видимому, не дает заметного эффекта, что связано с увеличением роли зернограничного проскальзывания.

**Вязкость.** Известно, что измельчение зеренной структуры приводит к повышению вязкости металлических материалов. Аналогичная тенденция отмечается и при переходе к СМК структуре. Удельная работа разрушения СМК образцов стали 03ХГСФ с  $d = 0,7$  мкм и заметно больше, чем крупнозернистых ( $d = 30$  мкм), особенно в области низких температур. Очевидно, в случае более мелкого зерна границы зерен являются эффективными барьерами для развития трещин.

**Сверхпластичность (СП).** В качестве примера рассмотрим температурные зависимости предела текучести магниевого сплава с размером зерен 0,3 и 10 мкм [4,5]. В случае, когда  $d = 10$  мкм, резкое уменьшение значения  $\sigma_{0,2}$  происходит при температурах 330—350°С, и при 400° С сплав проявляет типичные признаки сверхпластичности. В то же время, когда размер  $d = 0,3$  мкм, резкое разупрочнение происходит в интервале температур 100...130°С и эффект сверхпластичности реализуется при 180°С. Представленные данные свидетельствуют, что СМК сплав проявляет типичное сверхпластическое поведение. Его свойства при 180°С аналогичны свойствам этого сплава с размером зерен 10 мкм, проявляемых при 400°С. Электронно-микроскопические исследования показали, что структурные изменения, происходящие в процессе деформации СМК сплавов, также типичны для сверхпластичных материалов. Так как в этом случае температура сверхпластичности уменьшается на 200...250°С, можно говорить о так называемой низкотемпературной сверхпластичности СМК материалов.

**Демпфирующие свойства.** Большая доля границ зерен в СМК сплавах приводит к изменению также их демпфирующих свойств (внутреннего трения в области упругих деформаций). Например, исследования амплитудной зависимости внутреннего трения в образцах меди с размером зерен от 0,2 до 50 мкм, проведенные методом прямо-

го крутильного маятника, показали, что чем меньше размер зерен и более неравновесны границы зерен в металле, тем выше фон и демпфирующие свойства при низких уровнях деформации. Так, в меди со средним размером зерен 0,2 мкм и неравновесными границами зерен эти величины в 4—5 раз выше, чем при наличии крупного зерна 50 мкм. Это связано с отличием модулей упругости тела и границ зерен. Резкое различие этих модулей обуславливает существенное рассеяние энергии упругих волн. С микроскопической точки зрения высокое демпфирование СМК сплавов связано с высокой релаксационной способностью границ зерен и развитием упругого зернограницного проскальзывания.

Традиционные методы получения высокодемпфирующих материалов (подбор состава сплава, использование сплавов с магнитномеханическим рассеянием энергии и т.д.) сопровождаются снижением в них прочностных свойств. Создание в материале СМК структуры, наряду с повышением демпфирующих свойств, не только не снижает прочностных характеристик, но и, как было показано выше, в несколько раз повышает их. Отметим, что возможность благоприятного сочетания высоких демпфирующих и прочностных свойств СМК материалов, представляющих собой, как отмечалось выше, своеобразный структурный композит, непосредственно вытекает из релаксационной теории пластической деформации.

#### *Физические свойства*

В СМК и НК материалах наблюдается изменение некоторых физических свойств. Это прежде всего относится к тепловым, электрическим и магнитным свойствам.

**Электросопротивление** меди (чистотой 99,99%) после деформационной обработки измеряли при температуре жидкого азота. Оказалось, что длина свободного пробега электронов проводимости была сравнима с размером зерен в СМК образце. Удельное сопротивление  $\rho$  интенсивно деформированного образца нелинейно уменьшалось с ростом температуры отжига. Последовательный отжиг до 200°С приводил к относительно слабому возврату на 15%, связанному с отжигом избыточных вакансий. Отжиг при 200°С обусловил формирование в образце субмикроструктурной структуры со средним размером зерен 0,15 мкм. Начиная с  $T_{\text{отж}}=200^\circ\text{C}$  и выше, уменьшение ве-

личины  $\rho$  было связано прежде всего с ростом размера зерен в металле. Далее, электросопротивление плавно приближается к величине, характерной для крупнозернистой меди.

**Магнитные свойства.** В магнитных материалах в СМК состоянии существенно изменяются не только структурно чувствительные свойства – гистерезисные, но и традиционно считающиеся структурно нечувствительными температура Кюри  $T_c$  и намагниченность насыщения  $I_s$ . Эксперименты показали, что образцы Ni со средним размером зерен около 0,1 мкм имеют температуру Кюри на 30 – 40°C ниже, чем в обычном состоянии, намагниченность насыщения снижается при этом на 10%. Природа этого эффекта в настоящее время находится в стадии изучения. Коэрцитивная сила Ni и Co в СМК состоянии приблизительно на порядок больше, чем в обычном крупнозернистом состоянии. При переходе к нанокристаллическому состоянию наблюдается обратный эффект.

**Теплоемкость.** Измерения удельной теплоемкости  $c_p$  в СМК никеле методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что в интервале температур 20–300°C величина  $c_p$  в образцах со средним размером зерен 0,1 мкм больше, чем в образцах с обычным крупным зерном, на 2—5%. С уменьшением размера зерен это превышение должно возрастать из-за увеличения доли ЗГФ. Экспериментальные исследования нанокристаллических Cu и Pd показали, что их удельная теплоемкость при комнатной температуре на 10 и 50% соответственно больше, чем у соответствующих металлов в крупнозернистом состоянии.

Перечисленные данные показывают, что приведение материалов в СМК и НК состояния открывает новые широкие возможности структурного управления свойствами материалов

### **Контрольные вопросы**

1. Какие методы применяют для получения объемных наноструктурных материалов?
2. Какое напряженное состояние необходимо для осуществления интенсивных пластических деформаций?
3. Какой метод ИПД применим для получения длинномерных прутков?
4. Какой метод ИПД применим для тонких листов?

5. Какой метод ИПД применим для равноосных поковок?
6. В чем особенность структуры наноматериалов?
7. Почему в наноструктурном состоянии модуль упругости снижается?
8. Как влияет наноструктурное состояние на внутреннее трение в материалах?
9. Как влияет наноструктурное состояние на электросопротивление сплавов?
10. Как влияет наноструктурное состояние на магнитные свойства ферромагнетиков?

### **2.3. Дизайн структуры материалов методами порошковой металлургии и механическим легированием**

*Ключевые слова:* САП, САС, оксидная фаза, спекание.

Методы порошковой металлургии и механического легирования расширяют возможности управления свойствами металлических материалов через создание специфических структур [7]. Наиболее простой и известный вариант – это введение в структуру металлов оксидной фазы. Для сплавов, полученных методами традиционной металлургии, присутствие оксидов не характерно, они встречаются только в виде посторонних включений. В то же время высокая твердость, термическая и химическая стабильность оксидов делают их привлекательными для создания материалов со специфическими свойствами. Оксидосодержащие материалы можно разделить на два класса: со сплошным оксидным каркасом и с дисперсными включениями.

Первый случай – структуры типа спеченный алюминиевый порошок (САП) или спеченный алюминиевый сплав (САС), сочетающие в себе металлическую и оксидную ( $Al-Al_2O_3$ ) фазы. САП прессуют из порошка с размером частиц 3–30 мкм с последующим спеканием при изотермическом отжиге, либо горячим прессованием, когда эти процессы совмещаются. Поскольку на поверхности алюминиевых порошинок всегда присутствует естественная оксидная пленка, то связь между порошинками осуществляется через оксид. Толщина оксидной пленки частиц равна 0,01–0,1 мкм. В процессе спекания за счет поверхностной *диффузии* затягиваются пустоты между частицами и формируется сплошной оксидный каркас (рис. 15). При малой объемной доле ( $v \leq 0,1$ ) он удерживает от роста мелкое ( $d < 1$  мкм) зерно,

препятствует проскальзыванию и накапливает дислокации на границе фаз, так что выше  $0,5 T_{пл}$ , обычно, почти не видно дислокаций внутри зерна.

Ползучесть САП "дислокационная" ( $n > 1$ ) лишь при  $\sigma/E \geq 1 \cdot 10^{-3}$ . Ниже, при  $\sigma/E = 3 \cdot 10^{-4}$  САП при  $\nu = 0,10$  и  $0,88 T_{пл}$  имеет скорость установившейся ползучести  $1 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$  примерно такую, как поликристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$  под эквивалентным напряжением, и на 8 порядков меньше, чем в тех же условиях алюминий. При  $\sigma/E = 2 \cdot 10^{-3}$  и  $0,62 T_{пл}$  скорости ползучести САП и алюминия  $10^{-4}$  и  $1 \text{ с}^{-1}$  соответственно.

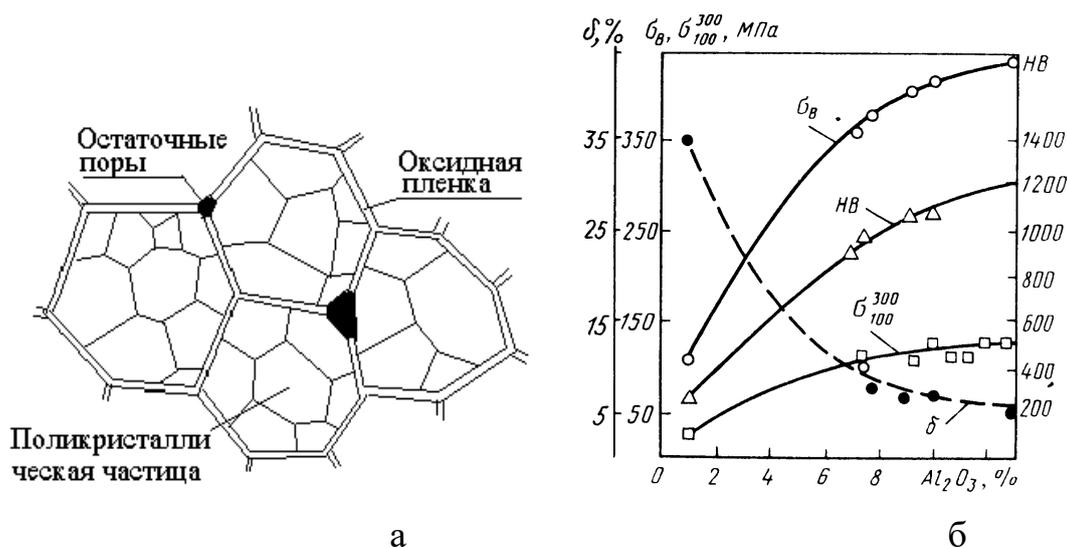


Рис. 15. Схематическая микроструктура САП (а) и зависимость свойств от содержания оксидной фазы (б)

Разница в 4...8 порядков обусловлена тем, что основную нагрузку воспринимает тугоплавкий каркас оксида. Такая структура может работать почти до точки плавления матрицы. Более того, при сжатии напряжением  $\sigma/E = 3 \cdot 10^{-4}$  скорость ползучести менялась без скачков в интервале  $0,96 \dots 1,04 T_{пл}$  (когда алюминий уже жидкий). К сожалению, в сплавах типа САП рано (уже при деформации 1%) начинается III стадия ползучести от разрушения каркаса. Таким образом, САП представляет собой разновидность жаропрочного материала. Его механические свойства определяются затрудненной передачей пластической деформации от одной частицы к другой.

Второй случай – сплавы, получаемые методами порошковой металлургии с последующей *интенсивной горячей деформацией*. В процессе деформации (чаще всего экструзии) происходит дробление оксидных пленок и формирование дисперсных частиц. После рекри-

сталлизации такой материал обладает устойчивой мелкозернистой структурой и высокой прочностью. При температурах  $0,6...0,8 T_{пл}$  подобные материалы часто обладают высокоскоростной сверхпластичностью.

На рис. 16 показаны характеристики одного и того же алюминиевого сплава (5,9%Zn; 2,4%Mg; 1,74%Cu; 0,72%Zr), полученного двумя разными способами – непрерывной разливкой расплава *IM* и методом порошковой металлургии (*PM*). *PM*-сплав проявляет сверхпластические свойства при более высокой скорости деформации благодаря присутствию в зернах дополнительной дисперсной упрочняющей фазы, препятствующей образованию полос внутризеренного дислокационного скольжения, т.е. поддерживающей условия действия ЗГП при повышенных напряжениях.

Таким образом, свойства оксидосодержащих сплавов при одном и том же фазовом и химическом составе могут диаметрально (от жаропрочности до высокоскоростной сверхпластичности) изменяться в зависимости от формы присутствия оксида в структуре.

Аналогичный эффект получают в композитах на основе тугоплавких соединений – металлокерамиках и твердых сплавах. Два вида структур таких материалов позволяют получать в них различные свойства при одинаковом фазовом составе. Первый вид представляет собой пористый карбидный каркас, полученный твердофазным спеканием карбида или самораспространяющимся высокотемпературным синтезом и пропитанный металлической фазой. Здесь реализуется максимальное сопротивление ползучести. Вторым видом – отдельные карбидные частицы, связанные тонким слоем металлической матрицы. Такие материалы обладают повышенной ударной вязкостью.

*Механическое легирование* является уникальным процессом производства соединений разнородных составляющих в форме порошка.

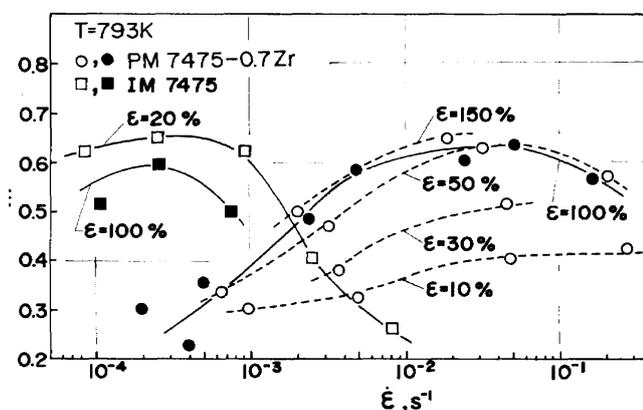


Рис. 16. Зависимости показателя  $m$  от скорости деформации при 793 К для порошкового (*PM*) и обычного (*IM*) сплава 7475

Концепция механического легирования была предложена в 70-х годах Бенджамином [7]. В общих чертах этот процесс заключается в смешивании элементов сплава с требуемой дисперсной фазой при использовании специальных высокоэнергетических шаровых мельниц — атриторов. Продуктом процесса является композиционный порошок, состоящий из однородной гомогенной смеси всех компонентов. Легкость введения в сплав оксидов и активных элементов, подобных титану, без риска их необратимого окисления, кроме обеспечения однородного распределения ультратонких частиц дисперсоида дает возможность заменить механическим легированием многие прежние методы производства дисперсноупрочненных сплавов.

Механическое легирование значительно расширяет возможности получения несмешивающихся комбинаций металлов и, соответственно, сплавов с необычными свойствами. Например, этот процесс используется для производства порошковых композиционных жаропрочных сплавов на основе никеля и железа, которые одновременно включают легирующие добавки для упрочнения твердого раствора, дисперсионного твердения и дисперсного упрочнения оксидами, что делает их особенно жаропрочными.

Основными особенностями механического легирования являются высокая энергия, подводимая в атриторе к частицам порошка, а также сухое измельчение. Эти особенности способствуют холодной сварке частиц, что является главным аспектом механического легирования.

Механическое легирование, представляет собой чередующийся процесс сваривания и размола частиц вблизи поверхностей интенсивно сталкивающихся шаров до достижения стабильного состояния, которое может быть гетерогенной смесью или, в пределе, твердым раствором (рис. 17).



Рис. 17 . Последовательные стадии механического легирования

Сваривание легирующих элементов с частицами порошка основного металла приводит к образованию композитных частиц, а затем к образованию частиц с однородной структурой. Порошки, захватываемые трением при столкновениях шаров, подвергаются деформации сжатия. Напряжение деформации внутри композитных частиц возрастает до момента разрушения. Цикл сваривания и разрушения повторяется. Устойчивое состояние, характеризуемое динамическим равновесием между свариванием и разрушением, определяет получение композитных частиц с очень узким диапазоном распределения по размерам. Легирование считается законченным, когда толщина отдельных слоев легирующих компонентов уменьшается до значения, при котором они перестают быть оптически разрешимыми. Следует отметить важный аспект процесса механического легирования: для быстрого гомогенного легирования параметры обработки должны обеспечивать достаточно интенсивное воздействие на порошок, определяемое быстрым увеличением его микротвердости до насыщения.

В системах, упрочненных дисперсными оксидами, последние располагаются вдоль свариваемых поверхностей раздела и по мере измельчения порошка концентрация дисперсоида вдоль сваренных поверхностей уменьшается, так как количество мест сварки увеличивается (рис. 18, стадии  $a \Rightarrow b \Rightarrow v$ ). В стабильном состоянии распределение частиц дисперсной фазы должно соответствовать оптимальному межчастичному расстоянию. Чтобы обеспечить вышеописанный процесс, по меньшей мере одна из составляющих должна быть достаточно пластичной и выполнять роль связки.

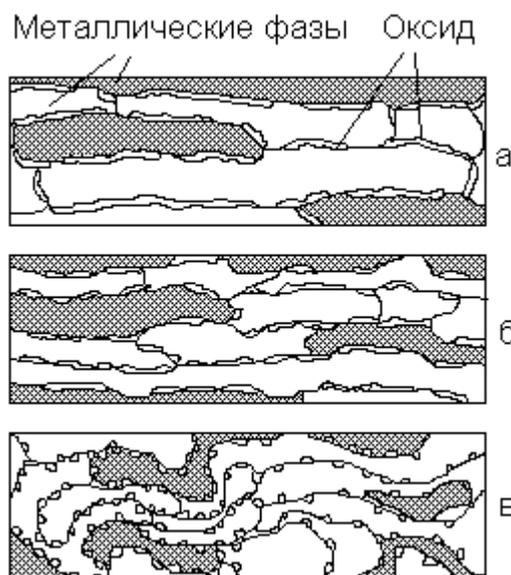


Рис. 18. Механизм механического легирования композитной частицы дисперсным оксидом.

Образование твердого раствора невозможно представить без процесса диффузии, который выглядит проблематичным при низких температурах. Существует новая, но не проверенная модель диффузии [5]. Наблюдаемое легирование твердых частиц в процессе обработки в атриторе дает основание предположить, что диффузия составляющих компонентов является следствием среднего локального повышения температуры, когда порошок захватывается и деформируется между шарами. В первом приближении степень уменьшения толщины слоев композитных частиц в процессе обработки можно связать со степенью диффузии элементов и затем рассчитать значение коэффициента диффузии. Оценка среднего локального повышения температуры в процессе типичного механического легирования по результатам замера температуры охлаждающей воды показывает, что оно недостаточно велико, чтобы соответствовать степени диффузии данного элемента.

Вероятно, механическому легированию сопутствуют некоторые процессы, которые увеличивают коэффициент диффузии на несколько порядков. Например, огромные напряжения, возникающие в частицах при холодной деформации, могут сопровождаться увеличением коэффициента диффузии либо за счет увеличения концентрации вакансий, либо вследствие диффузии по линии дислокаций, чему способствует высокая плотность дислокаций, образующаяся в процессе

деформации частиц. Однако более важной является возможность повышения коэффициента диффузии посредством переходной динамической рекристаллизации матрицы вследствие локального повышения температуры при наиболее интенсивных столкновениях шаров; эта гипотеза становится более убедительной, если принять во внимание твердо установленные факты, что температура рекристаллизации меньше, когда интенсивность холодной обработки больше, и что коэффициент диффузии металлов увеличивается на несколько порядков при рекристаллизации, которая обычно является процессом миграции границ зерен. Поэтому градиенты концентраций, вероятно, будут неравномерными в процессе механического легирования в результате локализованной мгновенной рекристаллизации.

Прямых данных, свидетельствующих о наличии участков рекристаллизации в частицах, полученных механическим легированием, до настоящего времени нет. Однако косвенные экспериментальные данные свидетельствуют в поддержку модели диффузии, вызываемой рекристаллизацией. Одно из таких косвенных доказательств исходит из того, что по наблюдениям механическое легирование в системе Ni–Cr–ThO<sub>2</sub> оказывалось медленнее при обработке никеля и хрома в присутствии тория, чем без тория; далее, кинетика легирования была еще медленнее, когда никель, в который предварительно химически вводили дисперсные частицы тория размером < 1 мкм, обрабатывался с хромом при идентичных условиях. Такое поведение может быть вызвано только определенной степенью торможения рекристаллизации за счет субмикронных частиц тория в никелевой матрице.

*Таким образом,* имеется основание утверждать, что среднее локальное повышение температуры в процессе обработки для обеспечения эффективного механического легирования не обязательно должно быть выше, чем температура рекристаллизации при холодной обработке матрицы. Тем более, что окончательное формирование структуры материала происходит при последующем горячем компактировании порошка.

#### *Области применения механического легирования*

**Жаропрочные сплавы.** Полученные механическим легированием упрочненные дисперсными оксидами жаропрочные сплавы на основе никеля и железа, промышленный выпуск которых с торговой маркой INCOMAR освоен фирмой "International Nickel Co.", находят в

настоящее время постоянное применение в реактивных двигателях высокой мощности в качестве лопаток статора турбины и деталей камеры сгорания, а также в высокотемпературных системах атомных реакторов с газовым охлаждением. Среди них сплав *МА-6000*<sup>2</sup> считается наиболее сложным и перспективным упрочненным оксидами жаропрочным сплавом на основе никеля, получаемым механическим легированием, для применения в качестве материала для лопаток турбины. Предпочтительным оксидным дисперсоидом в современных жаропрочных сплавах является  $Y_2O_3$  (оксид иттрия), заменяющий применявшийся ранее оксид тория. Однако оксид иттрия взаимодействует с кислородом из атмосферы атритора и с алюминием из матрицы с образованием комплексных соединений типа  $Y_2O_3 \cdot 3Al_2O_3$  и  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ , увеличивая общий объем дисперсоидов в 1,75 раз.

**Алюминиевые сплавы.** Спеченный алюминиевый порошок (САП) был первым из дисперсноупрочненных металлов, в которых дисперсия  $Al_2O_3$  в алюминии была получена с использованием естественного поверхностного окисления алюминиевого порошка. Однако дисперсия  $Al_2O_3$  в этом случае неэффективна, поскольку здесь включения  $Al_2O_3$  имеют форму пластин, неравномерно распределенных в матрице. Механическое легирование было успешно применено для обеспечения более однородного чем в САП распределения  $Al_2O_3$  в алюминии. Вследствие этого уровень прочности механически легированного композита  $Al - Al_2O_3$ , содержащего 2,75 — 5,4 % (объемн.) дисперсоида ( $Al_2O_3 + Al_4C_3$ ), был равен или превосходил уровень прочности серийного сплава САП, содержащего 11,5 % (объемн.)  $Al_2O_3$ ; электро- и теплопроводность этого сплава также превосходила характеристики САП. Дисперсоид  $Al_4C_3$  образуется из-за присутствия органических веществ, применяемых при механическом легировании алюминиевых сплавов для поддержания равновесия между свариванием и разрушением частиц в ходе процесса.

Существенное улучшение механических свойств и устойчивости против коррозии в полученных механическим легированием сплавах алюминия ускорило промышленное производство сплавов IN-9052 ( $Al - 4Mg - 0,8O_2 - 1,1C$ ) и IN-9021 ( $Al - 4Cu - 1,5Mg - 1,1C - 0,8O_2$ ). Эти сплавы превосходят по свойствам обычно применяемый сплав

---

<sup>2</sup> МА - Mechanical Alloyed

7075 (Al – 5,6Zn – 2,5Mg – 1,5Cu – 0,3Cr), причем первые имеют равные уровни прочности с последним, но в то же время превосходят его по устойчивости против коррозии. В связи с проявлением во всем мире интереса к сплавам Al – Li для применения в космической технике, механическое легирование вновь обеспечило создание нового поколения сплавов, упрочненных  $Al_2O_3$  и  $Al_4C_3$ . Сплав NOVAMET (Al – 4Mg – 1,5Li – 0,8O<sub>2</sub> – 1,1C) фирмы INCO является одним из таких серийных сплавов, которые производятся в виде точных поковок с ощутимым преимуществом по плотности.

**Новые материалы.** Значение механического легирования как эффективного средства металлургической технологии в полной мере отражается в новых материалах, которые можно создавать с его помощью, а также в возможности улучшения свойств известных сплавов при их получении этим методом. Примером последнего является механически легированная дисперсионно-твердеющая нержавеющая сталь, механические свойства которой заметно превосходят свойства этой стали, полученной литьем. Аналогичным образом получают медь, упрочненную дисперсной  $Al_2O_3$ , которая сохраняет твердость при температуре  $> 800^\circ C$  и электропроводность, близкую к электропроводности меди, так как дисперсные частицы слабо рассеивают электроны, но успешно блокируют дислокации. Такие сплавы меди могут использоваться в качестве электродов для точечной сварки. Механическим легированием была получена невозможная для традиционной металлургии композиция W – 5Ni – 5Fe с повышенной плотностью после спекания и большим объемом интерметаллидных фаз.

Механическое легирование успешно используется для производства высококачественных электрических контактов, например, композиции Cu–15% Ru. Рутений отличается множеством привлекательных электрических свойств и значительно дешевле золота и других металлов платиновой группы. Таким образом, он является перспективным материалом для применения в электрических контактах. Однако чистый рутений очень хрупок для придания ему нужной формы и не сплавляется с обычными материалами типа меди и серебра. Так как эти элементы взаимно нерастворимы, механическое легирование является едва ли не единственным способом получения неравновесной структуры, в которой 15 % (по массе) Ru распределены в виде дисперсных частиц в медной матрице. Конечной операцией об-

работки является травление поверхностного слоя композита для получения структуры типа "стеклянной шкурки", в которой твердые, тугоплавкие и имеющие высокую проводимость частицы рутения функционируют как точки электрического контакта, в то время как несущая медная матрица обеспечивает электрическую проводимость.

Механическим легированием может быть повышена растворимость металлов в твердом состоянии. Так предельное значение растворимости железа в меди составляет ~ 1 %, добавление большего количества железа при выплавке приводит к образованию грубых частиц железа, охрупчивающих сплав. Механическим легированием может быть получено до 3 % железа в виде твердого раствора в меди и практически любое содержание железа в виде тонкой дисперсии.

*Резюме по разделу.* Метод порошковой металлургии позволяет регулировать свойства материалов в широких пределах – от жаропрочности до сверхпластичности.

### **Контрольные вопросы**

1. Какова специфика фазового состава сплавов, полученных методом порошковой металлургии?
2. Как достичь максимальной жаропрочности материалов, полученных методом порошковой металлургии?
3. Как обеспечить пластичность материалов, полученных методом порошковой металлургии?
4. Какова причина высокоскоростной сверхпластичности материалов, полученных методом порошковой металлургии?
5. В чем отличие атритора от мельницы для приготовления порошков?
6. Какая особенность выделяет механическое легирование среди прочих способов получения сплавов?
7. Как изменится структура порошков при механическом легировании?
8. За счет чего достигается повышение жаропрочности при механическом легировании?
9. В чем преимущество скользящих электрических контактов, полученных методом механического легирования?
10. Какими методами деформации можно достичь эффект, близкий к обработке в атриторе?

### 3. МАТЕРИАЛЫ, УПРОЧНЕННЫЕ НЕПРЕРЫВНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Необходимость применения композитов обусловлена ограниченными возможностями традиционных материалов. Проблемы повышения удельной прочности  $\sigma_v/\rho$ , удельной жесткости  $E/\rho$  (где  $\rho$  – плотность) материалов не решаются усложнением легирования сплавов. Наконец, создание конструкций с заданной анизотропией свойств наиболее реально именно с применением композитов.

Композиционные материалы представляют собой гетерофазные системы, полученные из двух или более компонентов с сохранением индивидуальных особенностей каждого из них. Для композитов характерны следующие признаки:

состав и форма компонентов материала определены заранее;

компоненты присутствуют в количествах, обеспечивающих заданные свойства материала;

материал является однородным в макромасштабе и неоднородным в микромасштабе (компоненты различаются по свойствам, между ними существует явная граница раздела).

В большинстве случаев компоненты композиции различны по геометрическому признаку. Один из компонентов, обладающий непрерывностью по всему объему, является матрицей, компонент, имеющий замкнутую границу раздела, считается усиливающим или армирующим. Матричными материалами могут быть металлы и их сплавы, органические и неорганические полимеры, керамика и другие вещества. Усиливающими или армирующими компонентами чаще всего являются тонкодисперсные порошкообразные частицы или волокнистые материалы различной природы. Упрочнение сплавов частицами больше относится к предыдущему разделу. Здесь будет рассмотрено упрочнение волокнами.

#### 3.1. Дизайн структуры и свойства композитов

*Ключевые слова:* матрица, волокно, объемная доля.

По схеме армирования волокнистые композиционные материалы подразделяют на три группы: с одномерным 1Д, двумерным 2Д и трехмерным 3Д армированием (рис. 19). Волокна могут быть дискретные и непрерывные. В качестве дискретных волокон используют

ся нитевидные кристаллы искусственного происхождения, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ , нитрида алюминия, оксидов бериллия и магния или натуральные микроволокна асбеста. Непрерывными армирующими элементами служат металлические проволоки (W, Mo, Be, сталь), либо неметаллические волокна из стекла, бора, углерода,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ , а также органические полиарамидные волокна "Кевлар".

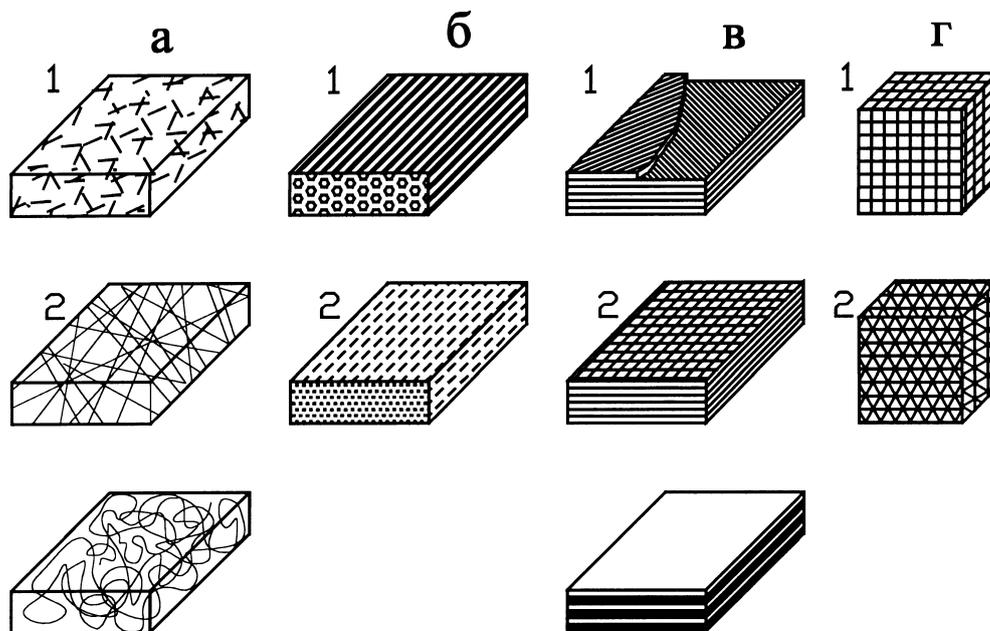


Рис. 19. Основные схемы армирования волокнистых композитов: а – ненаправленные с дискретными (1) и с непрерывными (2) волокнами; б – 1Д композиты с дискретными (1) и с непрерывными (2) волокнами; в – 2D композиты армированные волокнами (1), тканями (2) и листами; г – некоторые варианты 3D композитов

Свойства композитов определяются свойствами волокна и матрицы, ориентацией волокон в объеме материала, объемным содержанием волокон ( $V_f$ ), а также прочностью поверхности раздела матрица - волокно. Модуль упругости одноосного композита достаточно хорошо описывается правилом аддитивности:

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f),$$

где индексы  $c$ ,  $f$  и  $m$  означают принадлежность композиту, волокну и матрице соответственно. Предел прочности композитов формально может быть описан аналогичным выражением, но реальная прочность, как правило, существенно отличается, что определено многими

факторами, и прежде всего структурой и прочностью связи на поверхности раздела матрица - волокно.

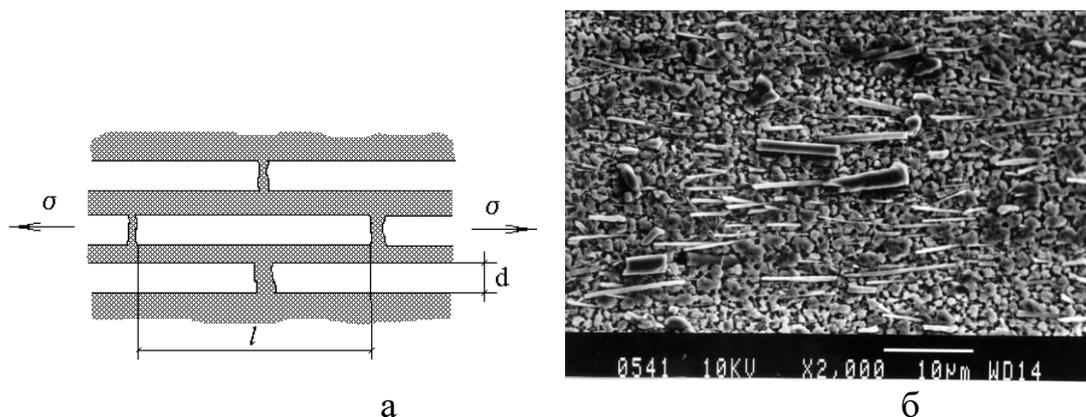


Рис. 20. Схема строения одномерного дискретно армированного композита (а) и микроструктура композита системы Al-SiC (б)

При нагружении дискретно упрочненного композита растягивающими напряжениями  $\sigma$  (рис. 20) нагрузка распределяется между волокнами через матрицу. В пределе может произойти либо разрушение волокон либо их выдергивание из матрицы, т.е. разрушение связи матрица - волокно. Условие равнопрочности системы можно записать в виде

$$\tau \pi d l_{кр} / 2 = \sigma_B \pi d^2 / 4,$$

где  $\tau$  – прочность на сдвиг связи матрицы с волокном,  $\sigma_B$  – прочность волокна,  $l_{кр}$  – критическое значение длины волокна  $l$ .

$$l_{кр} = \frac{\sigma_B d}{2\tau}.$$

Если  $l > l_{кр}$ , то будет происходить разрушение волокон независимо от того дискретны они или непрерывны. Таким образом, для прочности композита разделение на дискретное и непрерывное армирование не принципиально. Это разделение более существенно с точки зрения технологии изготовления и обработки композитов. Дискретно армированные композиты получают методами порошковой металлургии или пропиткой микроволоконного мата. В дальнейшем они могут подвергаться горячей пластической деформации и механической обработке. Требуемую ориентировку микроволокон получают в результате деформации по принципу металлографической текстуры. Например, в результате экструзии композита с металлической матрицей возникает аксиальная ориентировка волокон (рис. 20). Композиты с непрерывными волокнами, как правило, получают в процессе изго-

товления самой детали. При этом возможен независимый дизайн структуры каркаса, микроструктуры матрицы и поверхности раздела матрица – волокно.

Методы дизайна каркасов наиболее подробно разработаны для композитов с полимерной матрицей, где это в основном определяет свойства, но большинство из них приемлемо с другими матрицами. Направление армирования определяется главными нормальными напряжениями, возникающими при работе изделия. Так в случае одноосного растяжения наиболее эффективна схема однонаправленного армирования. Для схемы одноосного сжатия 1Д армирования, как правило, недостаточно из-за опасности расслоения композита. В этом случае применяют неравнопрочные 3Д схемы, где плотность волокон вдоль приложения нагрузки больше, чем в поперечных направлениях. На рис. 21 показаны зависимости  $\sigma - \epsilon$  при растяжении образцов боралюминия с различной схемой армирования. Предполагается, что ось растяжения направлена вертикально для всех схем. Модуль композитов 1–3 пропорционален вертикальной составляющей  $V_f$ ; свойства композитов 4, 5, в основном, определяются свойствами матрицы.

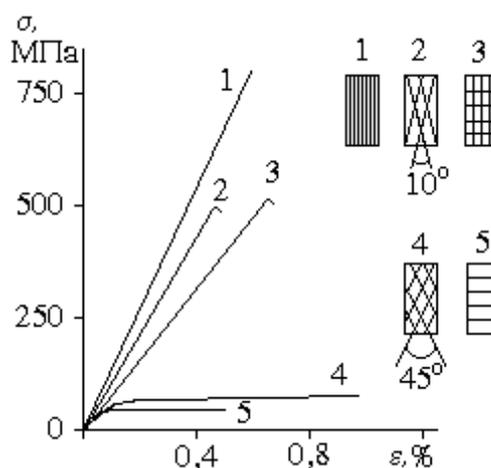


Рис. 21. Диаграммы растяжения боралюминия с различной схемой армирования [7]

### 3.2. Структура тел вращения

Для тел вращения наиболее целесообразны методы намотки каркаса, среди которых можно выделить следующие.

**Прямая (окружная) намотка.** Ее применяют в тех случаях, когда необходимо получить оболочку, длина которой равна или меньше ширины наматываемой ленты. В качестве армирующего волокнистого

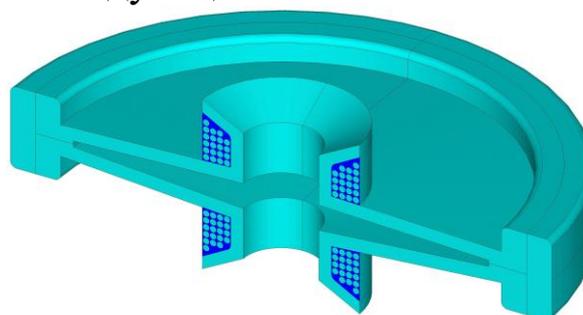


Рис. 22. Бандаж на ступице колеса

материала при прямой намотке используют, как правило, полотна предварительно пропитанных тканей или тканых лент. Характерный пример такой намотки – это бандажирование колес или маховиков для высоких скоростей вращения (рис. 22), где основная нагрузка возникает от центробежных сил.

**Спиральная (тангенциальная, кольцевая) намотка.** Сущность метода заключается в том, что сформированную ленту волокнистого материала, пропитанную полимерным связующим (тканая или однонаправленная), укладывают на поверхность оправки по винтовой линии. Витки, образованные непрерывной укладкой ленты, плотно уложены друг к другу или имеют строго постоянный нахлест, величина которого связана с числом формируемых одновременно слоев заданной структуры. В сочетании с другими видами намотки (особенно со спирально–перекрестной) этот метод используется достаточно широко. Отдельно метод находит применение в тех случаях, когда необходимо провести усиление в местах, где требуется повышенная кольцевая прочность или жесткость. К таким случаям относятся: упрочнение цилиндрической части металлических сосудов давления, металлических труб различного диаметра, упрочнение артиллерийских стволов, стволов стрелкового оружия и др. Этот метод намотки применяется в основном для изделий цилиндрической формы. Однако возможна намотка изделий на конической оправке.

#### **Продольно-кольцевая намотка.**

Наиболее распространенная технологическая схема продольно-кольцевой намотки показана на рис. 23. Вертлюг (2), на котором по периметру установлены шпули (3) с ленточным наполнителем, вращаясь синхронно с вращением оправки (1), перемещается при этом вдоль оси оправки, укладывая продольные ленты. Одновременно с раскладывающего устройства спирально-винтовой намоткой укладывается ленточный армирующий материал (4), фиксирующий ленты продольной укладки. В данном случае намотку полной толщины стенки изделия (5) осуществляют за несколько сложных проходов.

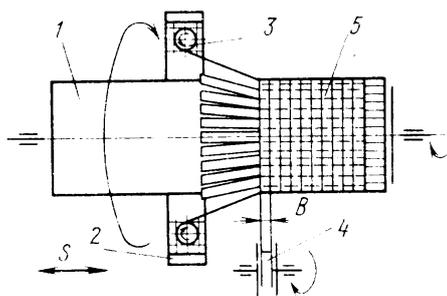


Рис. 23. Схема продольно - кольцевой намотки.

### Спирально-перекрестная намотка.

При этом методе лента армирующего материала заданной ширины  $B$  укладывается на оправку с подачей  $S$ , превышающей ширину ленты в целое число раз. За прямой и обратный ход раскладывающего устройства (полный проход) формируется один спирально-перекрестный виток, закрывающий часть поверхности оправки.

При следующем проходе раскладывающего устройства лента укладывается встык к ранее намотанной (рис. 24). Процесс ведут до тех пор, пока не будет закрыта вся поверхность оправки и, таким образом, сформирован полный двойной спиральный слой. Для получения заданной толщины стенки формируемого изделия проводят намотку нескольких таких слоев. Этот метод намотки наиболее широко применяют для изготовления изделий, имеющих форму тел вращения с произвольной образующей — цилиндров, конусов, сфер, баллонов давления и др. Он имеет большой диапазон возможностей по конструированию различных схем укладки волокнистого армирующего материала в соответствии с действующими нагрузками. *Меняя угол намотки, можно получить различное распределение нагрузок в продольном и окружном направлении*, т. е. распределяя армирующий материал вдоль направления действия главных напряжений от действующих нагрузок, можно достигнуть максимального использования прочности волокон в изделиях.

Разнообразие способов получения изделий, имеющих форму тел вращения, предоставляет широкие возможности для выбора оптимальных конструктивно-технологических решений для создания прогрессивных конструкций из волокнистых полимерных композитов. Вместе с этим практика создания изделий из полимерных композитов позволила выделить целый ряд отработанных и проверенных решений, определяющих однозначные принципы выбора того или иного способа намотки. Например, крупногабаритные (диаметром более 800 мм) цилиндрические однослойные и многослойные конструкции с кольцевыми местами усиления жесткости целесообразнее с точки зрения получения лучших технико-экономических показателей изготавливать методом окружной намотки из предварительно пропитан-

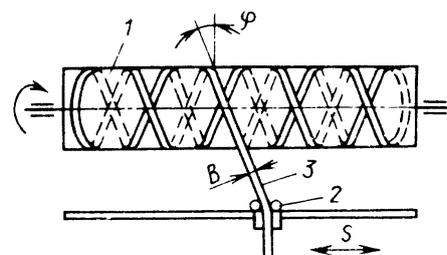


Рис. 24. Спирально - перекрестная намотка.

ных тканых армирующих материалов. Для получения труб большого диаметра, работающих в условиях высокого внутреннего давления, хорошие результаты дает способ продольно-поперечной намотки из предварительно пропитанных лент с однонаправленной волокнистой структурой. Для получения труб малого диаметра (менее 400 мм) применяют косослойную продольно-поперечную спиральную намотку «мокрым» способом с использованием нитей и жгутов армирующего материала и эпоксидных связующих. Достаточно широкое распространение для производства напорных труб малой длины получил способ окружной намотки полотнами предварительно пропитанных тканей. Создание баллонов высокого давления сферической и цилиндрической форм со сферическими цельномотаными днищами стало возможным благодаря созданию и развитию теории и метода спиральной намотки непрерывными лентами из волокнистых материалов по программируемым траекториям.

*Резюме по разделу. Создание структуры композита происходит одновременно с изготовлением детали и подчинено условиям ее работы.*

### **Контрольные вопросы**

1. Какой смысл имеет величина удельной прочности?
2. Какой смысл имеет величина удельной жесткости?
3. Какие типы волокон наиболее распространены для изготовления композитов?
4. Какой принцип дизайна структуры обеспечивает максимальную прочность композитной детали?
5. Может ли обрыв отдельных волокон повлиять на свойства композита в целом?
6. Чем определяется критическая длина волокон?
7. Для какого типа деталей применяют прямую окружную намотку?
8. В каких условиях может работать деталь, полученная продольно-кольцевой или спирально-перекрестной намоткой?
9. Как регулировать соотношение радиальной и осевой прочности деталей, полученных спирально-перекрестной намоткой?
10. В чем недостатки хаотичного армирования по сравнению с направленным?

## 4. ПРОСТРАНСТВЕННО АРМИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ

### 4.1. Дизайн каркасов изделий сложной формы

*Ключевые слова:* схемы армирования, тела вращения, тела сложной формы

Для деталей сложной формы, отличающейся от тел вращения (лопатки компрессора, лопасти винта вертолета), применяют выкладку слоев по заданной схеме, которая определяется из расчета рабочих нагрузок изделия. Наиболее типичные схемы армирования рассмотрены на примере углерод - углеродных композитов. Поскольку углеродная матрица (графит) имеет низкую прочность на растяжение и межслойный сдвиг, то основную нагрузку при этих схемах нагружения воспринимает волокнистый каркас. Отсюда следуют особенно высокие требования к дизайну каркаса.

Основные типы применяемых структур показаны на рис. 25. Наиболее перспективным видом для углерод- углеродных и полимерных композитов конструкционного назначения является многонаправленное, пространственное армирование, когда армирующие компоненты располагаются в трех, четырех и более направлениях [7]. Такие образования называют пространственными армирующими структурами (ПАС). Основным структурным элементом ПАС является параллелепипед, у которого три ребра, шесть диагоналей, шесть граней; четыре длинные внутренние диагонали образуют тринадцать направлений. Если параллелепипед является кубом, то, комбинируя направления трех подгрупп, можно образовать уравновешенные (сбалансированные) системы. Всего существует семь хорошо сбалансированных структур укладки волокон (схем армирования), изотропия которых растет с увеличением числа направлений: структура 3D: 4D; 6D; 7D (4+3); 9D (6 + 3); 10D (6 + 4); 13D (6 + 4 + 3). Кроме того, имеются еще модификации: основного ортогонального 3D- плетения — это структуры 4D-L, 5D-L и 4D-плетения — это структура 5D.

Самая простая ПАС — ортогональная (рис. 25, г), т. е. ориентированная по трем взаимно перпендикулярным направлениям ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). В случае, когда ЭПАС по всем направлениям одинаковы по качеству и количеству волокон, 3D структура хорошо уравновешена, компактна и проста в изготовлении. В 3D структурах имеются два недостатка: пустоты между пересекающимися пучками волокон изолированы и

образуют закрытые поры, что препятствует уплотнению композиции, прочность сцепления между двумя параллельными слоями обеспечивается только одним, в перпендикулярном направлении, что не дает необходимого сопротивления расслоению и разрыву.

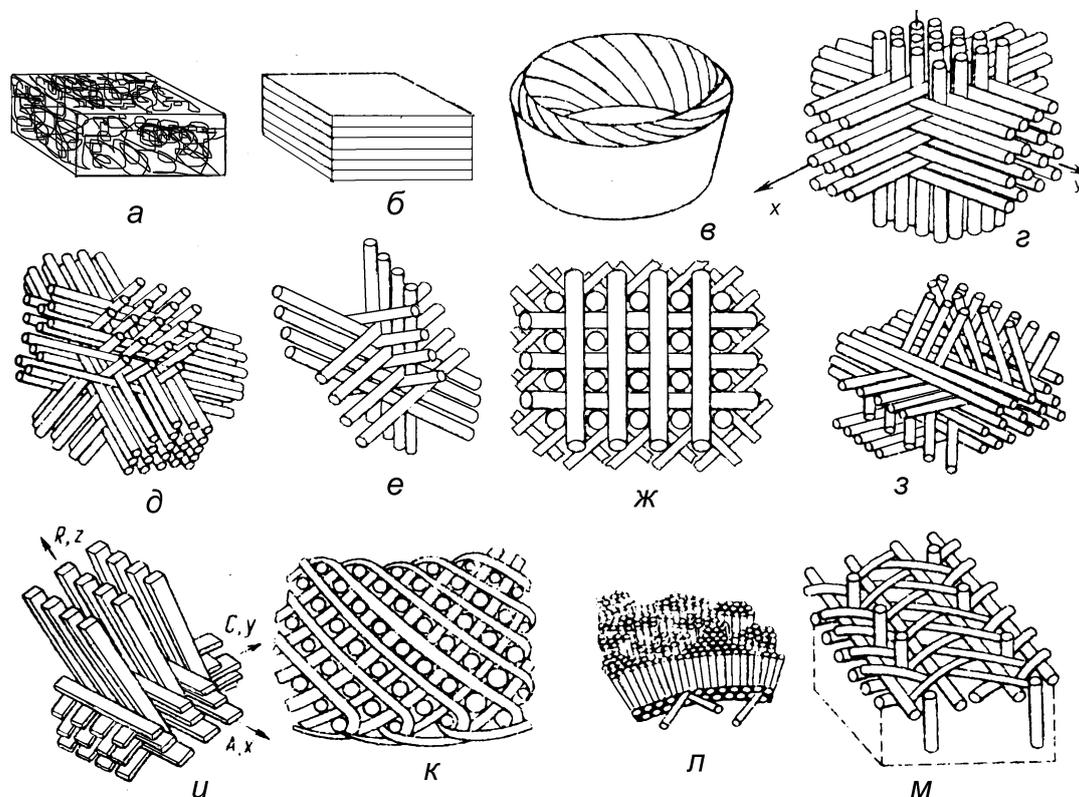


Рис. 25. Структуры каркасов ВКМ: а– хаотичная; б– слоистая; в– р-зеточная; г– ортогональная 3D; д– 4D; е – 4D-L; ж – 5D-L; з– 5D; и– аксиально - радиально - окружная; к– аксиально-спиральная; л– радиально-спиральная; м– аксиально - радиально- спиральная

Эти дефекты устранены в 4D ПАС (рис. 25, д), где каждые две параллельные плоскости пересекается, по крайней мере, двумя другими элементами. В сбалансированной 4D ПАС в вершине правильного тетраэдра сходятся четыре длинные диагонали куба, где каждая из них с тремя другими образует угол  $70,5^\circ$ . Структура в этом случае более тонкая, так как поры чаще, чем в структуре 3D, пересекаются нитями.

В 6D структуре все армирующие элементы структуры расположены в направлении малых диагоналей куба. Наиболее подходящий способ оценки тонкости структуры — по числу срезов пучков волокон на единицу площади поперечного сечения структуры. Эта величина называется индексом размера зерен. Для 3D структуры с пучка-

ми волокон диаметром 1 мм индекс колеблется от 25 до 43,3 пучков волокон на  $1 \text{ см}^2$  в зависимости от направления сечения относительно осей пучков. В 4D структуре этот индекс изменяется от 35 до 50 пучков волокон на  $1 \text{ см}^2$ . Это значит, что 4D структура тоньше, чем 3D, на 25%.

Среди модифицированных ПАС следует обратить внимание на 4D-L структуру (рис. 25, е), у которых в одной плоскости размещаются три группы волокон, смещенные относительно друг друга под углом  $60^\circ$ , и на 5D-L структуру у которой в одной плоскости в дополнение к волокнам  $0-90^\circ$  укладываются волокна под углом  $45^\circ$  (рис. 25, ж).

Для такого случая, когда нагрузка действует в одном направлении, но без риска расслоения, разработана 5D структура, в которой пять направлений в параллелепипеде определяются четырьмя длинными диагоналями и одним из трех ребер. Практически, это основной пучок волокон, заключенный в 4D структуру. У 5D структуры имеются те же преимущества, что и 4D; она проста в изготовлении и не дороже сбалансированной 4D структуры. Как и 3D структура, она имеет осевую симметрию четвертого порядка относительно основного направления, что упрощает теоретические расчеты механических и теплофизических свойств изделий из таких усиленных в одном направлении 5D структур (рис. 25, в).

Если нагрузка действует в двух направлениях, то используют 6D структуру, которая отличается от ранее рассмотренной тем, что два основных пучка ориентированы под углом  $90^\circ$  в одной плоскости по ребрам куба и связаны с четырьмя более тонкими пучками, размещенными как в 4D структуре.

Армирующие структуры тел вращения основаны на тех же принципах, что у блоков с прямолинейными волокнами, но отличаются ориентацией пучков (рис. 25, и–м).

### **Контрольные вопросы**

1. Как изменится величина удельной прочности?
2. Какой смысл имеет величина удельной жесткости?
3. Какие типы волокон наиболее пригодны для сложных схем армирования композитов?
4. Какой принцип дизайна структуры обеспечивает максимальную прочность композитной детали?

5. Может ли обрыв отдельных волокон повлиять на свойства композита в целом?
6. Чем определяется критическая длина волокон?
7. Какой принцип изготовления каркаса используется для тел вращения?
8. Какой принцип изготовления каркаса используется для деталей сложной формы?
9. Что дает усложнение схемы армирования?
10. В чем недостатки 3D армирования по сравнению с 4D?

## 4.2 Особенности матричных материалов

*Ключевые слова:* полимеры, металлы, углерод, керамика, интерметаллиды, поверхность раздела.

### 4.2.1. Композиты с полимерной матрицей

Полимерные связующие не оказывают разупрочняющего воздействия на волокна, поэтому основной проблемой поверхности раздела матрица - волокно остается хорошая адгезия. В остальном свойства композита определяются свойствами матрицы. Требования к матричным материалам классифицируются на технологические и эксплуатационные. Первые включают в себя текучесть (обратно вязкости), смачиваемость, отсутствие токсичности. В составе связующего, по возможности, не должно быть растворителей, которые могут добавить проблемы их удаления из структуры изделия. Эксплуатационные требования включают термическую, химическую, радиационную, эрозионную и другие виды стойкости, проблемы которых решаются специалистами – химиками.

Примером удачного решения служат связующие нового типа, получившие название роливсанов, которые дают возможность сочетать высокую теплостойкость композита и легкую перерабатываемость связующего. Основные химические и технологические особенности роливсанов состоят в следующем. Введение термостойких структур в молекулярные цепи связующего перенесено со стадии синтеза мономерно-олигомерных композиций и жидкофазного формования на стадию дополнительной обработки готового изделия после придания ему заданной формы. При этом стадия формования свободна от высокоплавких веществ, растворителей и побочных летучих продуктов, что делает излишним применение при переработке вы-

соких температур и значительных давлений.

Роливсаны состоят из дивинилароматических соединений и отверждаются полимеризационно-поликонденсационным методом. На стадии формования изделия протекает трехмерная совместная полимеризация ненасыщенных компонентов системы. Полностью сформированную конечную термостойкую структуру матрица на основе роливсанов приобретает на стадии последующей термообработки при температуре  $> 450$  К или облучения мощной дозой ускоренных электронов. При этом образуется сетчатый сополимер с термостойкостью 670—700 К.

Роливсаны предназначены для получения композитов и изделий из них с широким диапазоном температур эксплуатации (270—620 К). Основным преимуществом роливсанов перед другими связующими является сочетание жидкого состояния малотоксичной исходной композиции, незначительного выделения побочных летучих продуктов при ее отверждении с высокой термостойкостью и прочностью как самой матрицы, так и композитов на ее основе.

#### 4.2.2. Углерод - углеродные композиты (УУКМ)

Армирующим материалом в них служат высокомодульные волокна углерода, а матрица состоит из кокса или графита, получаемого путем карбонизации органического связующего. Их уникальность состоит в сохранении работоспособности до температуры 2000 К при плотности 1,5 ... 1,7. Из металлов для таких температур пригодны вольфрам или молибден, имеющие плотность на порядок выше. При этом, в отличие от металлических материалов, прочность УУКМ возрастает с увеличением температуры (рис. 26).

**Углеродная матрица и способы ее получения.** Углеродная матрица в композите выполняет следующие функции: передает усилие на волокна; защищает волокна от воздействия внешней среды; изолирует отдельные волокна друг от друга, препятствует их взаимному сдвигу. Метод получения углеродной матрицы определяет ее структуру и свойства, а также характеристики УУКМ. Наиболее широкое применение нашли два способа получения углеродной матрицы: карбонизация полимерной матрицы заранее сформированной углепластиковой заготовки путем высокотемпературной термообработки в неокисляющей среде; осаждение из газовой фазы пироуглерода, обра-

зующегося при термическом разложении углеводородов в порах углеволокнистой подложки. Оба эти способа имеют свои достоинства и недостатки. При создании УУКМ их часто комбинируют для придания композиту необходимых свойств.

Процесс карбонизации представляет собой высокотемпературную обработку изделия из углепластика до температуры 1073 К в неокисляющей среде (инертный газ, угольная засыпка и т. д.). Цель термообработки — перевод связующего в кокс. В процессе карбонизации происходит термодеструкция матрицы, сопровождающаяся потерей массы, усадкой, образованием большого числа пор и снижением вследствие этого физико-механических свойств композита.

Механизм и кинетика карбонизации определяются соотношением скоростей диссоциации химических связей и рекомбинации образовавшихся радикалов. Процесс сопровождается удалением испаряющихся смолистых соединений и газообразных продуктов и образованием твердого кокса, обогащающегося атомами углерода. Поэтому в процессе карбонизации ключевым моментом является выбор температурно-временного режима, который должен обеспечивать максимальное образование коксового остатка из связующего, поскольку механическая прочность карбонизованного композита зависит, помимо прочего, от количества образовавшегося кокса. Карбонизация заканчивается обычно в интервале температур 1073—1773 К, но при необходимости УУКМ могут нагреваться до более высоких температур, соответствующих температурному интервалу перехода углерода в графит.

Свойства УУКМ в значительной мере зависят от вида исходного связующего, в качестве которого применяются синтетические орга-

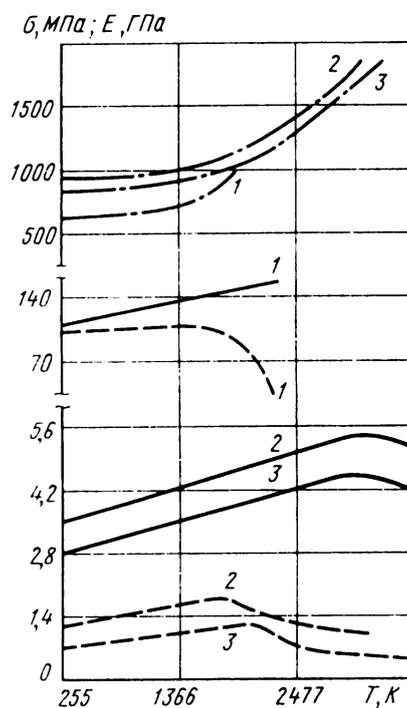


Рис. 26. Зависимости прочности при сжатии (— · —), растяжении (—) и модуля упругости при растяжении (— — —) углерод-углеродного 2D композита (1) и чистого графита вдоль (2) и поперек (3) зерен

нические смолы, дающие высокий коксовый остаток. Чаще всего для этой цели применяют фенолформальдегидные смолы вследствие их технологичности, доступности и низкой стоимости, образовавшийся в этом процессе кокс обладает высокой прочностью.

Фенолформальдегидным смолам свойственны определенные недостатки. Вследствие поликонденсационного характера их отверждения и выделения при этом летучих соединений трудно получить однородную плотную структуру. Они дают кокс стеклоуглеродного типа, плохо поддающийся графитации, степень которой характеризует параметр межслоевого расстояния  $d_{002}$  в кристаллической структуре. Это снижает плотность углеродной матрицы. Плотность кокса для фенолформальдегидных смол не превышает  $1650 \text{ кг/м}^3$ , для фурановых смол —  $1850 \text{ кг/м}^3$  и для пеков —  $2100 \text{ кг/м}^3$ . Величина усадки при карбонизации фенолформальдегидных связующих больше, чем для других типов связующих, применяемых при производстве УУКМ, что приводит к возникновению внутренних напряжений в композите и снижению его физико-механических свойств.

Весьма перспективны для получения углеродной матрицы каменноугольные и нефтяные пеки вследствие большого содержания углерода (до 92—95%) и высокого коксового числа. Преимуществами пеков перед другими связующими являются доступность и низкая стоимость, исключение растворителя из технологического процесса, хорошая графитируемость кокса и его высокая плотность. Однако вследствие неоднородности состава пеков, представляющих смесь индивидуальных органических соединений, при карбонизации пеков происходит дистилляция низкомолекулярных компонентов и образование значительной пористости. К недостаткам пеков можно отнести также термопластичность, приводящую к миграции связующего при термообработке и деформации изделия, наличие в их составе канцерогенных соединений, что требует дополнительных мер безопасности. Вследствие выделения летучих соединений возникает значительная пористость, снижающая физико-механические свойства УУКМ. Поэтому стадией карбонизации углепластика завершается процесс получения лишь пористых материалов, для которых не требуется высокая прочность, например, низкоплотных УУКМ теплоизоляционного назначения. Обычно для устранения пористости и повышения плотности карбонизованный материал вновь пропитывается

связующим и карбонизируется (этот цикл может повторяться неоднократно), причем пористость композита с каждым циклом уменьшается. С ростом плотности при повторной пропитке повышается и прочность материала. Этим методом можно получать УУКМ с плотностью до  $1800 \text{ кг/м}^3$  и выше. Метод карбонизации углепластика сравнительно прост, он не требует сложной аппаратуры, обеспечивает хорошую воспроизводимость свойств материала получаемых изделий. Однако необходимость многократного проведения операций уплотнения значительно удлинняет и удорожает процесс получения изделий из УУКМ, что является серьезным недостатком указанного метода.

При получении УУКМ по способу осаждения пироуглерода из газовой фазы газообразный углеводород (метан, бензол, ацетилен и т. д.) или смесь углеводорода и разбавляющего газа (инертный газ или водород) диффундирует через углеволокнистый пористый каркас, где под действием высокой температуры происходит разложение углеводорода на нагретой поверхности волокна. Осаждающийся пироуглерод постепенно создает соединительные мостики между волокнами. Кинетика осаждения и структура получаемого пироуглерода зависят от многих факторов: температуры, скорости потока газа, давления, реакционного объема и др. Процесс производится обычно при температуре  $1173\text{—}1423 \text{ К}$  и давлении  $130\text{—}2000 \text{ кПа}$ . Уменьшение температуры приводит к снижению скорости осаждения и чрезмерному удлинению продолжительности процесса. Увеличение температуры ускоряет осаждение пироуглерода, но при этом газ не успевает диффундировать в объем заготовки и происходит поверхностное наложение пироуглерода. Продолжительность процесса достигает сотен часов.

Изотермический метод обычно применяется для изготовления тонкостенных деталей, поскольку в этом случае заполняются преимущественно поры, находящиеся у поверхности изделия. Для объемного насыщения пор и получения толстостенных изделий применяется неизотермический метод, заключающийся в создании в заготовке температурного градиента путем помещения ее на обогреваемую оправку или сердечник или прямым разогревом ее током. Углеводородный газ подается со стороны, имеющей более низкую температуру. Давление в печи обычно равно атмосферному. В результате осаждение пироуглерода происходит в наиболее горячей зоне. Охла-

ждающее действие газа, протекающего над поверхностью с высокой скоростью, является основным способом достижения температурного градиента. Повышение плотности и теплопроводности композита приводит к перемещению температурного фронта осаждения, что обеспечивает в конечном итоге объемное уплотнение материала и получение изделий с высокой плотностью (1700—1800 кг/м<sup>3</sup>).

Структура композитов с углеродной матрицей после получения методами карбонизации или осаждения пироуглерода несовершенна. Межслоевое расстояние  $d_{002}$ , характеризующее степень упорядоченности углеродной матрицы, относительно велико — свыше 0,344 нм, а размеры кристаллов сравнительно малы — обычно не более 5 нм, что характерно для двумерного упорядочения базисных слоев углерода. Кроме того, в ходе процесса получения в них могут возникать внутренние напряжения, способные привести к деформациям и искажениям структуры изделия при эксплуатации этих материалов. Поэтому для получения более совершенного материала проводят его высокотемпературную обработку. Конечная температура термообработки определяется условиями эксплуатации, но лимитируется сублимацией углерода, которая интенсивно протекает при температуре свыше 3273 К. При высоких температурах преодолеваются энергетические барьеры в углеродном материале, препятствующие перемещению многоядерных соединений, их присоединению и взаимной переориентации с большей степенью уплотнения. Длительность этих процессов невелика и степень превращения определяется в основном температурой. Поэтому длительность процессов высокотемпературной термообработки значительно меньше, чем в случае карбонизации или осаждения пироуглерода, и составляет обычно несколько часов.

В сущности, матрица и волокно УУКМ имеют одну природу, поэтому в процессе обработки формирующаяся матрица часто наследует структуру поверхности волокон. Так наблюдали формирование базисных плоскостей графита, ориентированных параллельно поверхности волокна. Ориентация уменьшается по мере удаления от поверхности волокон. Предпочтительная ориентация матрицы может быть использована для улучшения свойств композита.

С целью защиты УУКМ от окисления (углерод окисляется при  $T > 630$  К) применяют защитные покрытия, такие, как карбиды, силициды, а также пироуглерод.

Для эффективной защиты УУКМ от окисления покрытия должны удовлетворять следующим требованиям:

- иметь высокую температуру плавления и разложения; низкое давление паров;

- быть по возможности плотными, беспористыми;

- при окислении образовывать тонкую оксидную пленку, препятствующую дальнейшему проникновению окисляющего газа внутрь изделия;

- значения температурных коэффициентов линейного расширения защитного слоя и УУКМ не должны сильно отличаться, чтобы не произошло разрыва или смещения покрытия;

- иметь хорошую адгезию к углеродному материалу, но не вступать в реакции с углеродом.

#### 4.2.3. Композиты с металлической матрицей

В композитах с металлической матрицей сочетаются достоинства конструкционных металлических материалов с достоинствами композитов вообще. Для них характерны высокие значения прочностных характеристик, модулей упругости, вязкости разрушения, ударной вязкости; эти материалы сохраняют стабильность своих характеристик в более широких температурных интервалах, чем материалы с полимерными матрицами; они обладают также высокой тепло- и электропроводностью, малой чувствительностью к тепловым ударам и поверхностным дефектам. Им свойственны воспроизводимость характеристик, обусловленная этим же качеством конструкционных металлических материалов, в сочетании с высокой технологичностью, а также высокие значения временного сопротивления при растяжении в направлении, нормальном к оси волокон, прочности при сдвиге. Последние из перечисленных достоинств позволяют в большинстве случаев применять наиболее простую одноосную схему армирования, хотя в деталях сложной конфигурации применяют схемы послойно- перекрестного (ортогонального или более сложного характера плоского армирования) расположения волокон.

Армирующими элементами металломатричных композитов служат волокна бора, карбида кремния, сапфира и углерода. Имеются данные об армировании алюминиевых сплавов высокопрочными стальными проволоками, но широкого практического применения эти композиты не нашли из-за большого удельного веса. Другие типы во-

локон не получили применения из-за низкой термостойкости. В качестве матричных составляющих для конструкционных композитов преимущественно применяются сплавы на основе алюминия, титана и магния.

Металлические матрицы при повышенных температурах проявляют высокую химическую активность по отношению к упрочняющим волокнам. Особенно существенно это взаимодействие на стадии получения композитов. С одной стороны продукты реакции обеспечивают связь волокна с матрицей, но с другой стороны, химическое повреждение волокон создает на их поверхности концентраторы напряжений, что приводит к снижению прочности волокон и композита в целом. В этой связи возникает задача направленного дизайна микроструктуры поверхности раздела матрица - волокно. Наилучшие свойства композиту придает дисперсная (размер частиц 0,01–0,1 мкм) фаза продуктов взаимодействия, равномерно распределенная по поверхности волокна. Такое состояние достигается выбором метода и режима получения композита в зависимости от материала матрицы и волокон.

**Композиты с матрицами на основе алюминия.** В качестве матричной составляющей таких композитов применяются технический алюминий, сплавы марок АМц, АМг2, АМг6, АДЗЗ, АВ, 1201, Д20, Д16, В95 и др. Материал матрицы выбирают исходя из общих критериев прочности, коррозионной стойкости, жаропрочности, а также из специфических технологических требований, предъявляемых с точки зрения получения композита.

В практике получения композитов на основе алюминия применяют плазменное напыление матричного материала на монослой волокон с последующим горячим прессованием пакетов, жидкофазную пропитку уложенного каркаса, а также прессование пакетов из чередующихся слоев волокон и фольг матричного материала. Твердофазные методы предпочтительнее, так как в жидком состоянии алюминий обладает высокой химической активностью и вызывает деградацию волокон всех типов.

В случае плазменного напыления матрица формируется в результате высокоскоростного перемещения расплавленных мелких частиц, соударения их с поверхностью, на которую производят напыление, и высокоскоростной кристаллизации (рис. 27). В этих условиях

матрица формируется в виде слоя тонкопластинчатых частиц размером 2–10 мкм, по границам которых наблюдаются сплошные, либо дискретные оксидные пленки (отдельные мельчайшие оксидные вкрапления наблюдаются и внутри пластин, их содержание зависит от атмосферы, в которой производят напыление). Напыленные монолен-ты композита раскраивают согласно чертежу заготовки и компакти-руют путем горячего прессования, в результате чего происходит со-единение частиц сплава между собой, с волокнами, и монослоев в це-лом. Этот процесс напоминает получение материалов методом по-рошковой металлургии. Здесь необ-ходимо помнить, что для получения прочного твердофазного соединения алюминия или его сплавов необхо-дима значительная пластическая де-формация (не менее 60%), разруша-ющая оксидную пленку, либо нужен длительный процесс спекания под давлением при котором образуется связь оксидов.

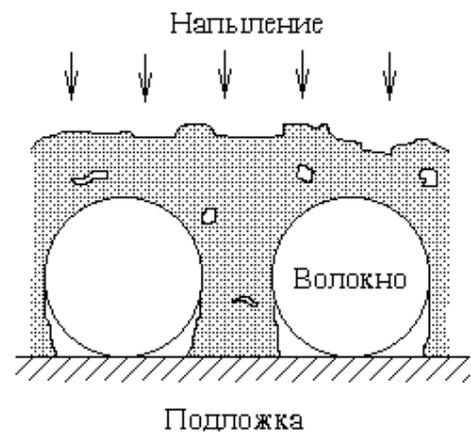


Рис. 27. Схема формирования монослоя композита

Деформация напыленной мат-рицы возможна только за счет ше-роховатости и заполнения остаточных пор, и, как правило, недоста-точна для полного диспергирования оксида. Многие из оксидных пленок остаются сплошными и для получения достаточной прочности необходимо увеличение температуры и времени спекания. Конечная структура матрицы аналогична САП со всеми его преимуществами и недостатками. Присутствие дисперсных оксидных вкраплений и ок-сидных пленок по границам частиц вызывает повышение предела те-кучести и жаропрочности матрицы. С другой стороны, смещение в сторону более высоких температур и давлений режима компактиро-вания приводит к химическому разупрочнению и механическому раз-рушению волокон, а следовательно, к потере прочности композита.

Хорошие результаты были получены применением матрич-ных алюминиевых сплавов в виде фольг с непрерывными волокнами бора и SiC. Толщина фольги  $t$  определяется диаметром волокон  $D$  и их объемным наполнением  $V_f$ :

$$t = \frac{D\sqrt{\pi V_f}}{2} \left( \frac{1}{V_f} - 1 \right).$$

Так для  $D = 140$  мкм и  $V_f = 50\%$  толщина фольги должна быть около 90 мкм, что вполне достижимо путем обычной прокатки.

При заполнении матричным материалом межволоконного пространства в процессе компактирования деформация поверхности фольги достигает 70% (рис. 28), что обеспечивает качественное соединение фольг с волокнами и между собой. Дополнительную привлекательность фольговому варианту придает возможность использования эффекта сверхпластичности матрицы, позволяющего существенно снизить температуру и давление прессования. Тем более, что в процессе изготовления фольги имеется возможность подготовить необходимую мелкозернистую структуру.

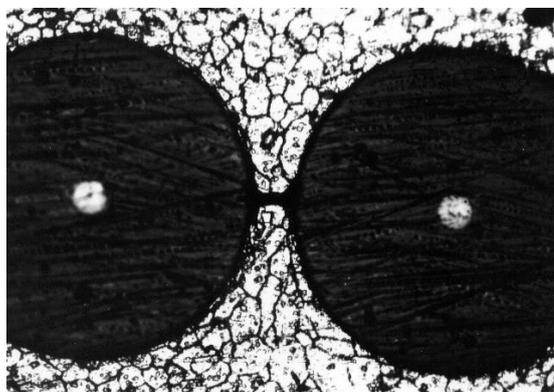


Рис. 28. Течение мелкозернистого сплава АМг6 между волокнами бора ( $D=140$  мкм)

Для армирования тонкими (7 мкм) углеродными волокнами твердофазные методы неприменимы, поэтому углеалюминий получают жидкофазной пропиткой. При этом возникает проблема смачиваемости волокон и их защита от реакции с жидким металлом. С этой целью волокна защищают барьерными покрытиями из тугоплавких карбидов или нитридов, что значительно удорожает и усложняет технологию композитов. Наиболее удачным оказалось применение малоактивных по отношению к углероду матричных сплавов на основе магния.

**Магниево-матрицы.** Основное достоинство магниевых сплавов – низкий удельный вес. В качестве матричных составляющих применяются магниевые сплавы марок МА2-1, МА5, МЛ5, МЛ10 и некоторые другие. Магниево-сплавы обладают хорошей жидкотекучестью, высокой смачиваемостью углеродных волокон и низкой температурой плавления, что упрощает получение композитов (рис. 29) методом пропитки. Углеродные волокна не разупрочняются после контакта с магниевыми расплавами в течение 5 мин при температурах 660...780°С. С другой стороны, магний имеет на поверхности рыхлую оксидную пленку, затрудняющую твердофазное соединение, и огра-

ниченную пластичность при изготовлении фольг. Сочетание перечисленных факторов оставляет преимущество за пропиткой. Пример прочности композита на основе сплава МЛ10 приведен в таблице 2.

Прочность композита Mg-C при сжатии и  $V_f = 70\%$  достигает 3500 МПа.

Таблица 2 Прочность композита магний - углерод

$V_f, \%$	$\sigma_B, \text{МПа}$ при	
	растяжении	изгибе
30	960	1230
50	1250	1400
75	1330	1600

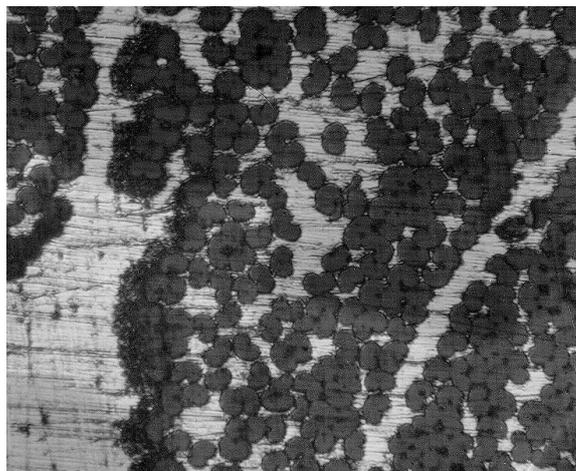


Рис. 29. Микроструктура композита с матрицей из магниевого сплава МЛ10, армированного пучками углеродных волокон  $D \cong 7 \text{ мкм}$

**Титановые матрицы** обладают удовлетворительной технологичностью при горячем деформировании, хорошей свариваемостью, способностью длительно сохранять высокие прочностные характеристики (360–1050 МПа) при повышенных температурах (300–450°C). Однако эти материалы даже при повышенных технологических температурах сохраняют высокое сопротивление деформации, поэтому при получении композитов с хрупкими волокнами целесообразно пользоваться режимами сверхпластического деформирования. С этой точки зрения возникают специфические требования к выбору сплава. Сплав должен обладать СП (предпочтительно двухфазное строение) и быть достаточно пластичным при комнатной температуре, чтобы получать из него фольгу. Наиболее применимы матрицы из сплавов ВТЗ–1, ВТ6, ВТ8.

Оптимальная температура СП деформации титановых сплавов составляет 850...900°C, что создает определенные проблемы по выбору волокон. При этих температурах борное волокно активно разупрочняется не только при взаимодействии с титаном, но и в результате окисления. В СССР применялось борное волокно с покрытием из карбида бора В/В<sub>4</sub>С, в США были разработаны волокна на основе карбида кремния, имеющие переменный состав по радиусу,

например, CSC6. Сердцевина этих волокон состоит из карбида кремния стехиометрического состава, а ближе к поверхности увеличивается содержание кремния, что понижает реакционную способность волокон по отношению к титану и кислороду. К настоящему времени разработаны конструкции весьма сложного структурного дизайна (рис. 30)

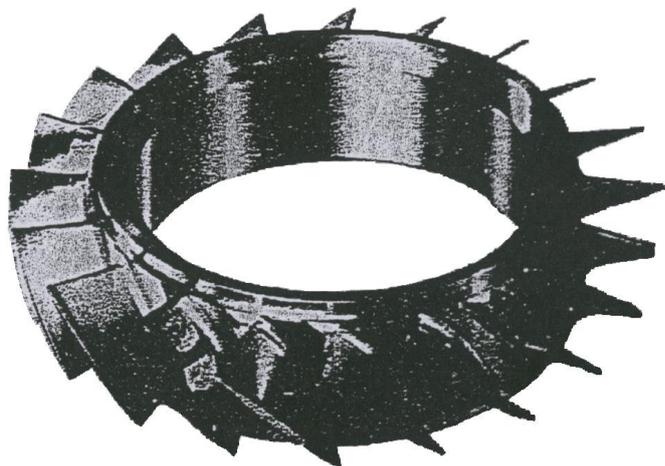


Рис. 30. Блиск-блинговая конструкция рабочего колеса компрессора низкого давления ГТД, выполненная из МКМ Ti /SiCcf

Весьма перспективно создание титановых матриц в СМК и НК состояниях, где возможен эффект низкотемпературной сверхпластичности. Снижение температуры компактирования до 650 – 700°C при одновременном снижении давления прессования позволит снизить или полностью избежать деградации борных волокон, превосходящих по

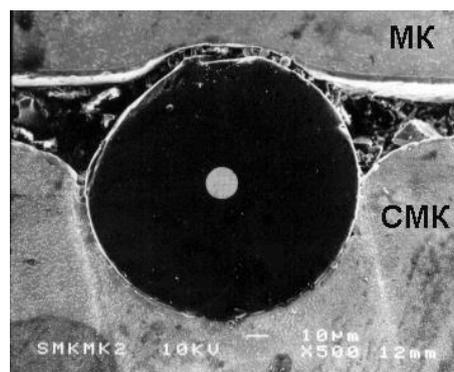


Рис. 31. Деформация матрицы из МК и СМК сплава ВТ6 при компактировании композита с борными волокнами. В верхней части рисунка находится фольга с микрокристаллической структурой, в нижней – с СМК. Видно, что в одних и тех же условиях СМК материал проникает больше, чем на половину межволоконного пространства, тогда как МК материал только слегка деформируется.

**Интерметаллидные матрицы.** Особенно актуальным представляется получение композитов с СМК и НК матрицами из интерметаллидов, например, на основе алюминидов титана (рис. 30), обладающих низкой плотностью в сочетании с исключительно высокой жаростойкостью и жаропрочностью. Армирование этих материалов позволяет решить их собственную проблему – хрупкость при комнатной температуре. В настоящее время этот вопрос находится в стадии изучения.

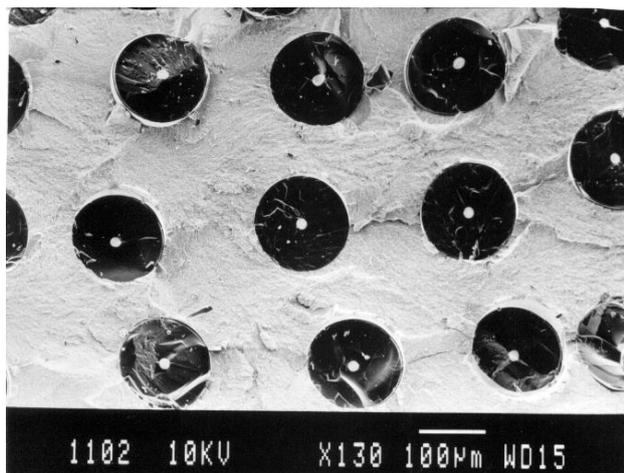


Рис. 32. Микроструктура композита с матрицей из TiAl нанокристаллического строения, армированной волокнами бора с покрытием  $V_4C$

**Керамические матрицы.** Несмотря на высокие характеристики, горючесть УУКМ остается важнейшим препятствием к их использованию. Этому недостатка лишены стеклокерамические (СККМ) и углекерамические композиционные материалы (УККМ). Сами по себе керамические матрицы хрупки и не выдерживают растягивающих напряжений, но армированные прочным волокном композиты проявляют весьма привлекательные свойства.

*Резюме по разделу: Тип матричного материала определяется, прежде всего, рабочей температурой детали. Важное значение имеет структура поверхности раздела, которая должна обеспечить прочную связь матрица-волокно, но не должна способствовать разупрочнению волокон*

### Контрольные вопросы

1. Какие полимеры наиболее эффективно применяются для композитов?
2. В чем основное достоинство углерод - углеродных композитов?

3. В чем основной недостаток углерод - углеродных компози- тов?
4. Каким способом получают углеродную матрицу?
5. Какая структурная модификация углерода наиболее эффек- тивна в качестве матрицы композита?
6. В чем преимущества композитов с металлической матрицей по сравнению с другими типами композитов?
7. Какой вариант композита на основе алюминия наиболее эф- фективен?
8. Какими достоинствами обладает композит Mg-C?
9. Что дает применение субмикроструктурного состояния для получения композитов?
10. Каким преимуществом обладают УККМ по сравнению с УУКМ?

## 5. ДИСКРЕТНО УПРОЧНЕННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

*Ключевые слова: нанотрубки, фуллерены, нанокластеры.*

**Углеродные нанотрубки.** Из углерода можно получить молекулы с гигантским числом атомов. Такая молекула, например  $C=1000000$ , может представлять собой однослойную трубку с диаметром около нанометра и длиной в несколько десятков микрон (рис. 33).

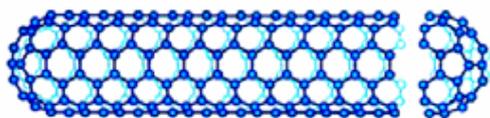


Рис. 33. Модель углеродной нанотрубки.

На поверхности трубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников. Концы трубки закрыты с помощью шести правильных пятиугольников. Следует отметить роль числа сторон правильных многоугольников в формировании двухмерных поверхностей, состоящих из атомов углерода, в трехмерном пространстве. Правильные шестиугольники являются ячейкой в плоском графитовом листе, который можно свернуть в трубки. Правильные пятиугольники (семиугольники) являются локальными дефектами в графитовом листе, позволяющими получить его положительную (от-

рицательную) кривизну. Таким образом, комбинации правильных пяти-, шести- и семиугольников позволяют получать разнообразные формы углеродных поверхностей в трехмерном пространстве. *Геометрия этих наноконструкций определяет их уникальные физические и химические свойства* и, следовательно, возможность существования принципиально новых материалов и технологий их производства. Предсказание физико-химических свойств новых углеродных материалов осуществляется как с помощью квантовых моделей, так и расчетов в рамках молекулярной динамики. Наряду с однослойными трубками имеется возможность создавать и многослойные трубки. Для производства нанотрубок используются специальные катализаторы.

В чем уникальность новых материалов? Остановимся лишь на трех важных свойствах.

**Сверхпрочные материалы.** Связи между атомами углерода в графитовом листе являются самыми сильными среди известных, поэтому бездефектные углеродные трубки на два порядка прочнее стали и приблизительно в четыре раза легче ее! Одна из важнейших задач технологии в области новых углеродных материалов заключается в создании нанотрубок "бесконечной" длины. Из таких трубок можно изготавливать легкие композитные материалы предельной прочности для нужд техники нового века. Это силовые элементы и несущие конструкции компактных летательных аппаратов, элементы турбин, силовые блоки двигателей с предельно малым удельным потреблением топлива и т.п. В настоящее время научились изготавливать трубки длиной в десятки микрон при диаметре порядка одного нанометра.

**Высокопроводящие материалы.** Известно, что в кристаллическом графите проводимость вдоль плоскости слоя наиболее высокая среди известных материалов и, напротив, в направлении, перпендикулярном листу, мала. Поэтому ожидается, что электрические кабели, сделанные из нанотрубок, при комнатной температуре будут иметь электропроводность на два порядка выше, чем медные кабели. Дело за технологией, позволяющей производить трубки достаточной длины и в достаточном количестве.

Небесполезны для получения композитов и фуллерены. В качестве непосредственного упрочнителя они малоэффективны из-за сферической формы, но имеются сообщения об эффективном влиянии

фуллеренов на прочность полимерных матриц и бетонов. Предполагается, что фуллерены способствуют образованию дополнительных межмолекулярных сшивок и самоорганизации сложных пространственных структур. Однако этот вопрос находится на стадии изучения.

**Нанокластеры.** К множеству нанообъектов относятся сверхмалые частицы, состоящие из десятков, сотен или тысяч атомов. Свойства кластеров кардинально отличаются от свойств макроскопических объемов материалов того же состава. Из нанокластеров, как из крупных строительных блоков, можно целенаправленно конструировать новые материалы с заранее заданными свойствами и использовать их в каталитических реакциях, для разделения газовых смесей и хранения газов. Одним из примеров является  $Zn_4O(BDC)_3(DMF)_8(C_6H_5Cl)_4$ . Большой интерес представляют магнитные кластеры, состоящие из атомов переходных металлов, лантаноидов, актиноидов. Эти кластеры обладают собственным магнитным моментом, что позволяет управлять их свойствами с помощью внешнего магнитного поля. Примером является высокоспиновая металлоорганическая молекула  $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ . Эта изящная конструкция состоит из четырех ионов  $Mn^{4+}$  со спином  $3/2$ , расположенных в вершинах тетраэдра, восьми ионов  $Mn^{3+}$  со спином  $2$ , окружающих этот тетраэдр. Взаимодействие между ионами марганца осуществляется ионами кислорода. Антиферромагнитные взаимодействия спинов ионов  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$  приводят к полному достаточно большому спину, равному  $10$ . Ацетатные группы и молекулы воды отделяют кластеры  $Mn_{12}$  друг от друга в молекулярном кристалле. Взаимодействие кластеров в кристалле чрезвычайно мало. Наномагниты представляют интерес при проектировании процессоров для квантовых компьютеров. Кроме того, при исследовании этой квантовой системы обнаружены явления бистабильности и гистерезиса. Если учесть, что расстояние между молекулами составляет около  $10$  нанометров, то плотность памяти в такой системе может быть порядка  $10$  гигабайт на квадратный сантиметр.

Нанокластеры могут быть объединены в композиты с использованием керамических составляющих. В этом случае они образуют функциональные композиционные материалы. Пример керамического каркаса, пригодного для заполнения металлической составляющей

показан на рис. 34. С точки зрения дизайна здесь имеет место обратная структура композита: керамический каркас окружает металлические нановолокна.

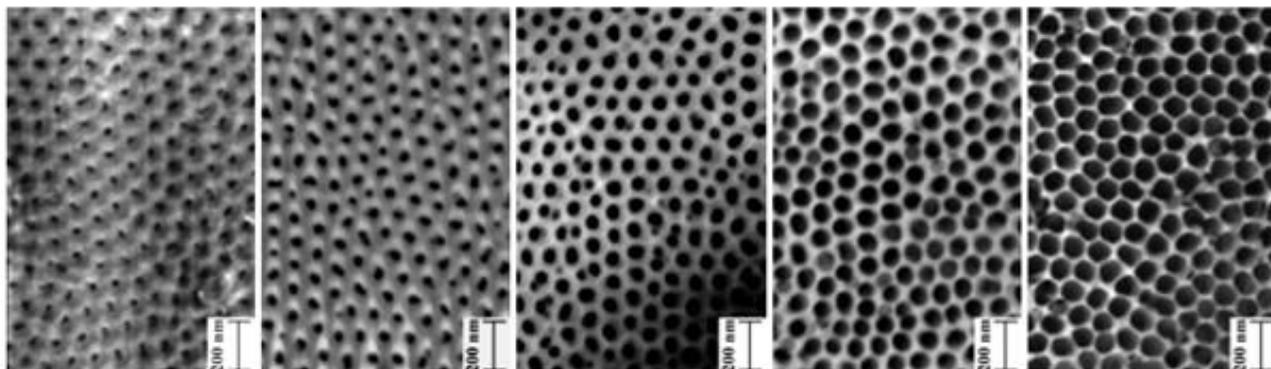


Рис. 34. Мезопористый оксид алюминия с искусственно варьируемым диаметром пор (масштаб маркера 200 нм)

*Резюме по разделу. Применение нанокompозитов может существенно расширить возможности конструкционных материалов.*

### **Контрольные вопросы**

1. Что может служить упрочнителем в нанокompозитах?
2. Почему углеродные нанотрубки обладают феноменальной прочностью?
3. С какой полиморфной модификацией углерода сопоставима структура углеродной нанотрубки?
4. Каковы типичные размеры углеродных нанотрубок?
5. Какими уникальными свойствами (кроме прочности) обладают углеродные нанотрубки?
6. Что может дать применение наноструктурной металлической матрицы при использовании ее в композитах с обычными волокнами?
7. В чем отличие фуллеренов от нанотрубок с точки зрения упрочнения композитов?
8. Какой эффект вызывает добавление фуллеренов в полимерные матрицы?
9. Что представляют собой нанокластеры?
10. Какие типы композитов можно изготовить с применением мезопористых керамических каркасов?

## Заключение

Краткое учебное пособие, дополняющее [7], не в состоянии отразить всего многообразия возможностей структурного управления свойствами материалов и создания структурированных материалов. Здесь практически не рассмотрена гигантская область функциональных материалов, только в общих чертах затронуты композиционные и наноструктурные материалы. Каждый год появляются новые и новые технологические возможности, повышаются требования, совершенствуется техническое оснащение. Главная задача в подготовке современного специалиста – это развить способности к самообразованию, умению находить и понимать новые тенденции и пути развития техники и технологии. Разумеется, сведения, приведенные в настоящем пособии, скоро устареют, но автор искренне надеется, что ему удалось правильно обозначить основные векторы и показать тенденции развития, которые помогут будущим специалистам ориентироваться в этом необъятном океане возможностей.

## Список литературы

1. Приборы и методы физического металловедения / Под ред. Ф. Вайнберга: В 2т.– М.: Мир, 1973. т.1.– 426 с
2. Металлические монокристаллы /Лякишев Н.П., Бурханов Г.С.// ЭЛИЗ. - 2002. - с. 312.
3. Е.И. Гиваргизов Кристаллические вискеры и наноострия «Природа» №11, 2003 г
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные материалы: получение, структура, свойства.- М.:ИКЦ «Академкнига», 2007.- 398с.
5. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация: Учебник для вузов. – М.: МИСИС 1997. – 527с
6. Белая книга по нанотехнологиям.. – М.: ЛКИ, 2008. – 344 с.
7. Петросян А. Порошковая металлургия и технология композиционных материалов (учебник для вузов). – Ереван, 2007. – 240 с.
8. Астанин В.В. Микроструктурный дизайн перспективных материалов и композитов на их основе: Учебное пособие /– Уфа: УГАТУ, 2000. –54с.

АСТАНИН Владимир Васильевич

МИКРОСТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Учебное издание

Редактор \_\_\_\_\_

---

Подписано в печать \_\_. \_\_\_\_\_. 2008. Формат 60 × 84 1/16.

Печать плоская. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 3,3. Уч.–изд. л. 3,2.

Гарнитура "Таймс". Тираж \_\_\_\_\_ экз.

Заказ № \_\_\_\_\_ . С (28)

Уфимский государственный авиационный технический университет  
Редакционно–издательский комплекс Уфимского государственного авиационного технического университета  
450000, Уфа – центр, ул. К. Маркса, 12