

Зміцнення спрямовано армованих композитів в умовах високих температур

П.І. Лобода, доктор технічних наук, професор

Ю.І. Богомол, кандидат технічних наук

Ю.В. Нестеренко

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Показано, що міцність спрямовано армованих евтектичних сплавів LaB_6 - TiB_2 при високих температурах в основному залежить від пластичності волокон TiB_2 та матриці LaB_6 . Аналіз дислокаційної структури волокна показав наявність деформаційного зміцнення монокристалічного дибориду титану при підвищених температурах.

Боридна армована дискретними монокристалічними волокнами кераміка має високі значення температури плавлення, твердості [1 – 3], температури початку інтенсивної повзучості ($0,5 - 0,8 T_{пл}$), стабільності мікроструктури в умовах високих температур [4, 5]. Це дозволяє використовувати її замість тугоплавких металів для виготовлення поліфункціональних елементів катодно-підігрівних вузлів електронно-променевої та газорозрядних пристроїв [6], що працюють в умовах швидкісного нагрівання-охолодження та великих (до $1000\text{ }^\circ\text{C}$) температурних градієнтів.

В роботі [5] встановлено, що міцність армованої диборидними волокнами кераміки з матрицею з карбиду бору з підвищенням температури зростає, але механізм зміцнення залишається не з'ясованим. Механічні властивості керамічних композитів, викладені в більшості публікацій, стосуються, як правило, кімнатних температур [1, 2]. Хоча відомо, що вище температури в'язко-крихкого переходу межа пластичності має нижчі значення за межу міцності [7]. На відміну від композитів з матрицею із карбиду бору, фазові складові композитів з матрицею із гексабориду лантану мають сприятливу для підвищення пластичності взаємну кристалографічну орієнтацію. Деякі системи проковзування дислокацій в матричній фазі з гексабориду лантану практично співпадають в просторі з системами проковзування в зміцнюючій фазі у вигляді монокристалічних диборидних волокон. Під час вирощування кристалів методом зонної плавки порошкових пористих заготовок відбувається глибоке очищення від домішок матеріалу волокон і матриці, що може суттєво впливати на міцність, пластичність та механізм руйнування композитів. Тому в роботі вивчено механічні властивості спрямовано армованих керамічних композитів LaB_6 - TiB_2 в інтервалі температур $1000 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Спрямовано армовані композити вирощували способом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок [8]. Вихідними матеріалами обрані промислові порошки TiB_2 та LaB_6 Донецького заводу хімреактивів чистотою 98,0 % (мас. частка) та середнім діаметром частинок $\sim 4\text{ }\mu\text{м}$.

Суміш порошків 85 об. % LaB_6 + 15 об. % TiB_2 готували 7-ми кратним протиранням через сито з розміром комірок $50\text{ }\mu\text{м}$. В якості пластифікатора використовували 2,5 % водний розчин вінілового спирту.

Довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 145 мм пресували на гідравлічному пресі під тиском 50 МПа і сушили у вакуумній шафі при 100 °С.

Після сушки зразки розташовували в модифікованій високочастотній установці “Кристалл 206” з індукційним нагріванням. Стрижень закріплювали в нижній затискач, а в верхньому фіксували затравку із заданою кристаллографічною орієнтацією матричної фази LaB_6 . Зонну плавку проводили в атмосфері гелію з надлишковим тиском 1 атм. Кристали композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ вирощували зі швидкістю 5 мм/хв у кристаллографічних напрямках $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ і $\langle 111 \rangle$ матричної фази з гексабориду лантану.

Кристали розрізали на балочки розміром 2,5x3x20 мм на електроерозійному станку і шліфували алмазними пастами.

Випробування на міцність проводили при температурах 1000 – 1600 °С на установці „Instron 4505” методом триточкового згину у вакуумі $\geq 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Швидкість навантаження складала 0,5 мм/хв, відстань між опорами 16 мм. Контейнери, в яких знаходилися зразки, виготовляли з графіту, опори – з карбіду кремнію.

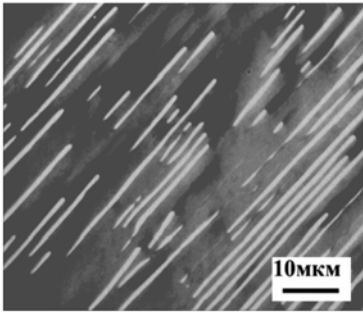


Рис. 1. Мікроструктура поздовжнього перерізу спрямовано армованого композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

Мікроструктуру одержаних спрямовано армованих композитів, а також зламів, вивчали з використанням скануючого мікроскопу “Hitachi S4800” з EDS приставкою та трансмісійного електронного мікроскопу «ПЕМ 125К» при збільшеннях від 20000 – 150000 в режимі світлопольного зображення та мікродифракції.

Аналіз мікроструктури спрямовано закристалізованого сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ показав (рис. 1), що кристали представляють собою матрицю з гексабориду лантану з регулярно розташованими по поперечному перетину кристалу стрижневими включеннями з дибориду перехідного металу. Волокна орієнтовані вздовж напрямку вирощування кристалу.

За даними мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що до складу композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ входить тільки La, В та Ti. Також виявлена незначна розчинність лантану в диборидних волокнах (приблизно 3 ат. %) та титану в матриці LaB_6 (~ 1 ат. %).

За даними механічних випробувань в температурному інтервалі 1000 – 1600 °С, максимальна міцність спостерігається для спрямовано закристалізованого керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з матрицею, вирощеною в напрямку $\langle 100 \rangle$ – 470 МПа (рис. 2), а мінімальна – для композиту, вирощеного в напрямку $\langle 110 \rangle$ – 350 МПа. Незалежно від орієнтації при температурах, вищих за 1400 °С, міцність композитів починає зменшуватись. Причому температура перегину кривої міцності найнижча для композитів з орієнтацією матриці $\langle 110 \rangle$ і найвища з орієнтацією матриці $\langle 100 \rangle$.

Фрактографічними дослідженнями поверхні зломів при невеликих збільшеннях встановлено, що зі зростанням температури рельєфність і кількість глибоких виступів та западин на поверхні руйнування зменшується. Злами стають більш гладенькими і однорідними. Це

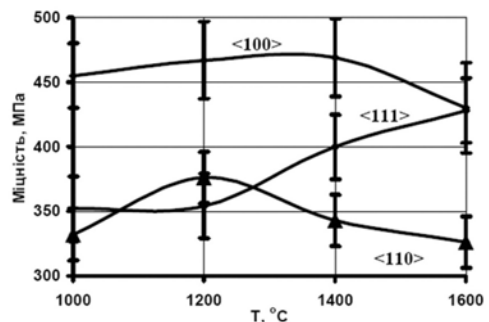
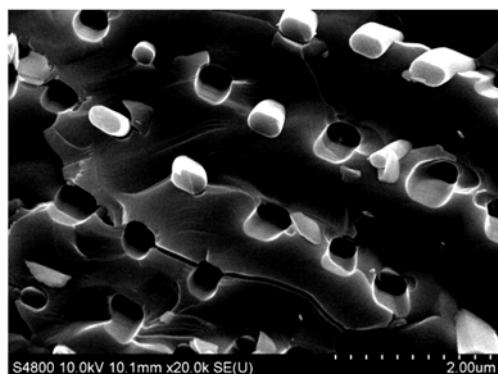


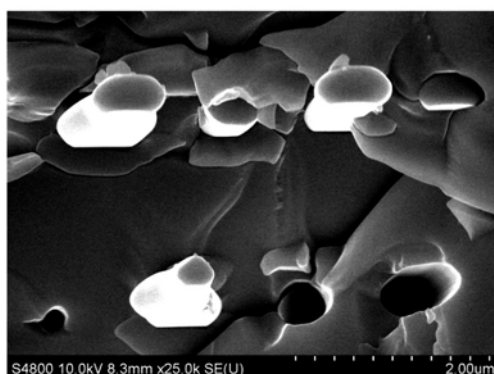
Рис. 2. Температурна залежність міцності на згин спрямовано армованого композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, вирощеного в напрямках $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$.

свідчить про те, що в матеріалі не відбувається відхилення тріщини при зіткненні з волокнами, а волокна або висмикуються, або руйнуються в площині розповсюдження магістральної тріщини.

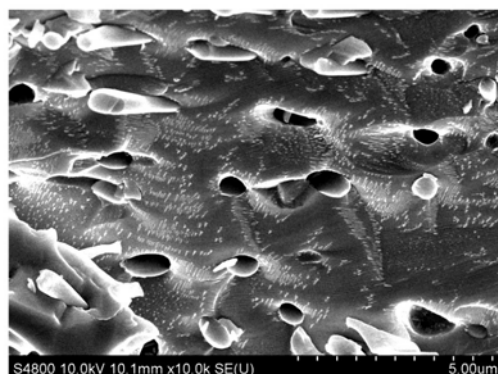
При більших збільшеннях виявлено, що тріщини під час руйнування при температурі 1000 °С зупиняються на границі розподілу матриця – включення (рис. 3 а) і для подальшого руйнування спрямовано армованого композиту необхідним є або руйнування волокна, або його огинання, або висмикування, що сприяє збільшенню енергії руйнування та міцності зразка в цілому.



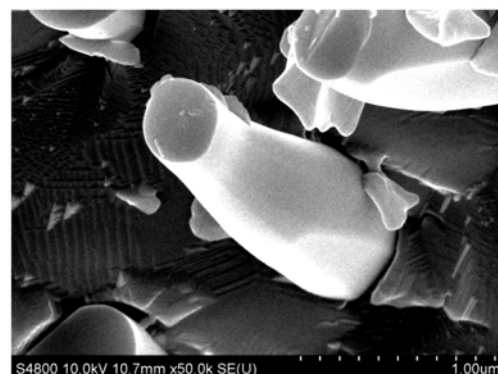
а



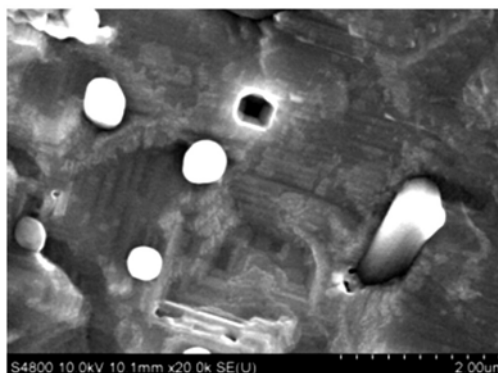
б



в



г



д

Рис. 3. Вплив температури на мікроструктуру поверхні злому композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, вирощеного в напрямку $\langle 100 \rangle$. а – $T = 1000$ °С; б – $T = 1200$ °С, в, г – $T = 1400$ °С, д – $T = 1600$ °С.

Реалізація механізму висмикування визначається міцністю і досконалістю зв'язку на міжфазній поверхні «волокно – матриця». Тому важливим є визначення напружено-деформованого стану кожної фази під час випробувань. Згідно з роботою [7] коефіцієнт термічного розширення гексабориду лантану (10^{-5} K^{-1}) більший за коефіцієнт термічного розширення дибориду титану ($5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Тому в процесі вирощування та наступного охолодження в матриці із гексабориду лантану виникають внутрішні напруження розтягування, а в диборидних волокнах – стискання. При нагріванні композиту під час випробування на міцність поступово проходить зняття внутрішніх напружень в матричній і армуючих фазах і тому висмикування волокон спостерігається частіше на поверхнях зламів (рис. 3 а). При цьому міцність композиту повинна зменшуватись за рахунок зменшення опору процесу розповсюдження тріщини внаслідок більш легкого висмикування волокон. Але експериментально виявляється зростання міцності (рис. 2).

Вже під час випробувань при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ у волокнах з дибориду титану (рис. 3) спостерігається пластична деформація, яка виявляється по утворенню шийки на циліндричній поверхні волокон. При збільшенні температури випробувань до $1200 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ в матричній фазі композиту утворюються сходинок та ямки на поверхні руйнування, симетрія розташування яких відповідає симетрії розташування в просторі систем найбільш легкого проковзування дислокацій, площин (011) та напрямків 001 кристалічної ґратки гексабориду лантану. Площини проковзування виходять і на бокову поверхню каналів, що утворились внаслідок висмикування волокон. Це свідчить про співпадіння напрямків і площин проковзування в матричній і армуючій фазі композиту, що забезпечує їх взаємо погоджене пластичне деформування в процесі навантаження (рис. 3 в, г).

Окрім того за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що у диборидних волокнах у вихідному композиті, а також в композитах, зруйнованих при кімнатних температурах, дислокації не виявляються (рис. 4 а), тоді як волокна зруйновані при температурах, вищих $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, в яких спостерігається утворення шийки, мають розгалужену дислокаційну картину (рис. 4 б). Причому по мірі збільшення ступеня деформації волокна збільшується як кількість дислокаційних ліній так і їх нахил відносно вісі волокна. В області з максимальним ступенем деформації дислокаційні лінії перетинаються, що є свідченням реалізації механізму деформаційного зміцнення волокна, а відтак і всього композиту.

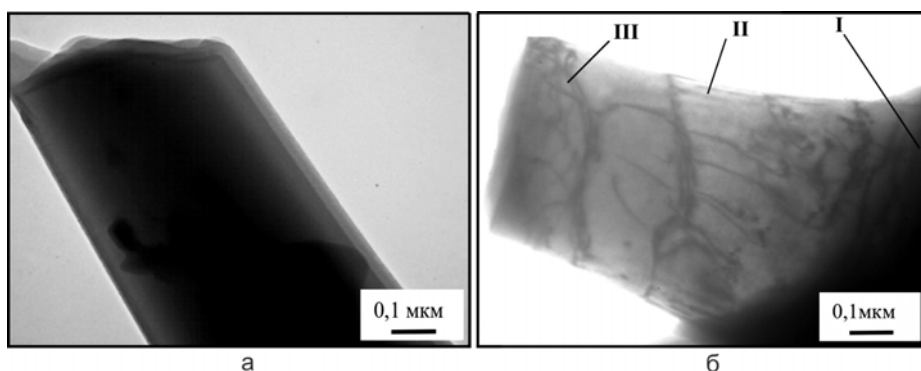


Рис. 4. Мікроструктура композита $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$. а – волокно TiB_2 , зруйноване під час механічних випробувань композита при кімнатній температурі, б – композит, пластично деформований при $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Деформоване волокно можна поділити на певні ділянки, де дислокаційні лінії розміщені у різних напрямках, що є свідченням реалізації різних площин проковзування дислокацій (рис. 4 б).

Більш детальне вивчення мікродифракційними дослідженнями ділянок шийки з різним ступенем пластичної деформації дозволили підтвердити, що зі зростанням ступеня деформації змінюється і напрямок площини проковзування дислокацій, а також збільшується кількість систем проковзування дислокацій, задіяних в процесі пластичного деформування волокна (рис. 5).

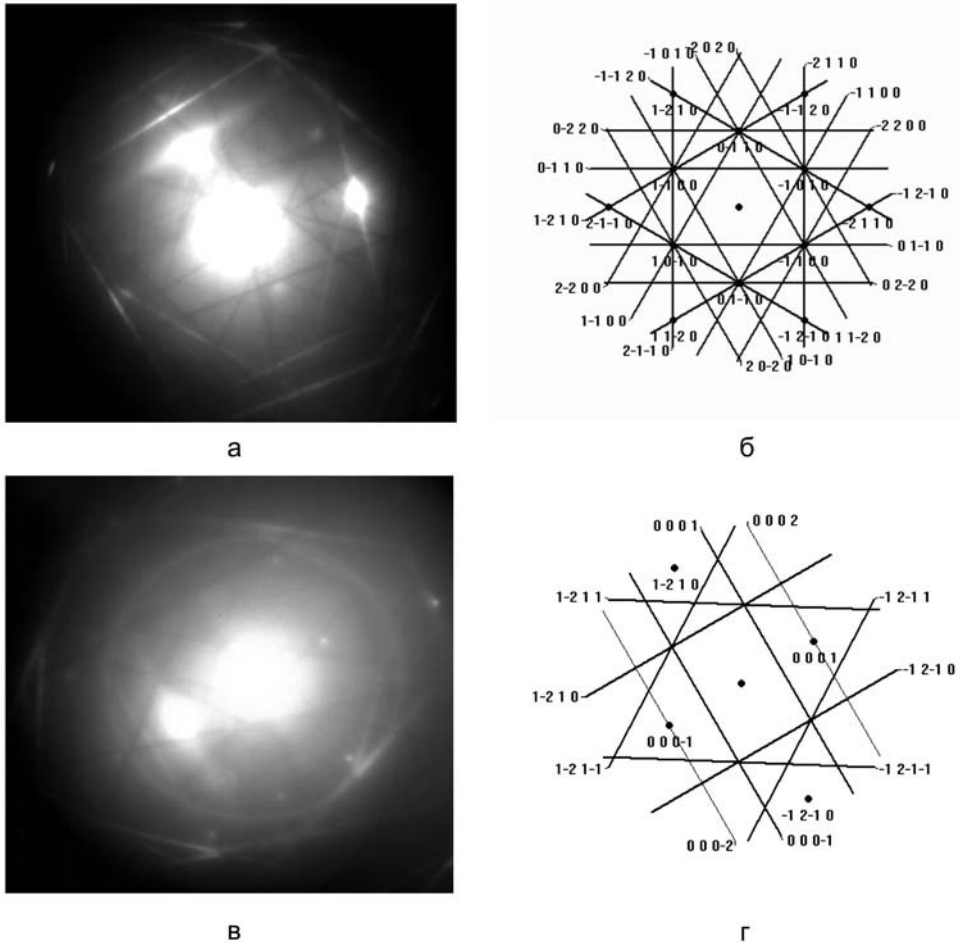


Рис. 5. Мікродифракційні картини (а, в) та їх інтерпретації (б, г) від першої (I) (а, б) і другої (II) (в, г) ділянки деформованого волокна TiV_2 .

На першій, найменш деформованій ділянці, що розміщена біля виходу волокна з матриці (рис. 4 б, ділянка I), спостерігаються дислокаційні лінії, що розміщені перпендикулярно до напрямку росту волокна – вони відповідають площині найбільш легкого ковзання (0001) ГЦУ кристалічної ґратки TiV_2 [9]. На цій ділянці волокно знаходиться під дією максимальних дотичних напружень, що спрямовані у напрямку прикладення навантаження, що співпадає з базисною площиною (0001) гексагональної кристалічної ґратки (рис. 5 а, б). На наступній ділянці (рис. 4 а, ділянка II) ступінь деформації зростає, деформація стає все більш неоднорідною, і в дію вступають площини проковзування гексагональної кристалічної ґратки типу (1010), паралельні до напрямку росту волокна $\langle 0001 \rangle$, оскільки воно знаходиться в зоні дії розтягуючих напружень (рис. 5 в, г). На цій ділянці формується слабзорієнтована субструктура, характерна для множинного проковзування (двійникування). І на останній, найбільш

деформованій ділянці, що розміщена біля лінії злому волокна, спостерігається підвищення щільності дислокацій до рівня 10^9 см^{-2} і формування розорієнтованої комірчастої структури (рис. 4 б, ділянка III), яка свідчить про можливість реалізації механізму деформаційного зміцнення волокна і композиту в цілому.

Виявлені особливості механізму пластичного деформування волокна дозволяють пояснити механізм зернограничного зміцнення композиту з різною кристалографічною орієнтацією матричної фази, за рахунок взаємодії дислокацій на границі розподілу волокно – матриця. Оскільки, при вирощуванні композита в напрямку $\langle 110 \rangle$, співпадіння орієнтації площин найбільш щільної упаковки атомів та найбільш легкого проковзування дислокацій матричної фази LaB_6 (110) та армуючої складової TiB_2 (0001) буде максимальним [10], то взаємна пластична деформація буде проходити найлегше і опір їй буде найменший. Саме тому і міцність (рис. 2 а) композиту, вирощеного у напрямку $\langle 110 \rangle$, має найнижчі значення при підвищених температурах, а температура початку інтенсивного пластичного деформування найнижча.

Більші значення міцності спрямовано армованого композита $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ в напрямку $\langle 111 \rangle$ порівняно з напрямком $\langle 110 \rangle$ обумовлені тим, що співпадіння базисної площини армуючої складової TiB_2 (0001), яка є площиною найбільш легкого проковзування дислокацій, з площиною (110) матричної фази LaB_6 буде менш точним, ніж при вирощуванні композита в напрямку $\langle 110 \rangle$ – вони будуть знаходитися під деяким кутом [10]. Тому для взаємоузгодженого пластичного деформування матриці і волокна рух дислокацій на границі розділу фаз повинен змінити свій напрямок на цей кут, що приводить до збільшення енергії руйнування та міцності композита в цілому (рис. 2 а).

При вирощуванні композита в напрямку $\langle 100 \rangle$, площини найбільш легкого проковзування дислокацій матричної та армуючої фаз будуть розміщуватися під максимальним кутом 45° [10] одна відносно одної, тому їх співпадіння буде мінімальним, а взаємоузгоджена пластична деформація волокна і матриці буде проходити найважче. Опір їй буде найбільший, а композит, вирощений у цьому напрямку, має максимальну міцність у порівнянні з композитами, вирощеними в напрямках $\langle 110 \rangle$ і $\langle 111 \rangle$ (рис. 2 а).

Виходячи з вище викладеного, можна стверджувати, що співпадіння площин найбільш легкого проковзування дислокацій матричної фази LaB_6 та армуючої складової TiB_2 на поверхні руйнування композиту по мірі зростання температури випробувань свідчить про переважний вплив пластичності фазових складових на зростання міцності спрямовано армованої кераміки в інтервалі температур $1000\text{--}1600^\circ\text{C}$. При цьому завдяки високій чистоті матеріалів, одержаних методом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок з рухомим розчинником домішок, пластична деформація диборидного волокна становить від 16 % (для $\langle 100 \rangle$ при $T = 1000^\circ\text{C}$) до 80 % ($\langle 110 \rangle$ при $T = 1600^\circ\text{C}$) і залежить від кристалографічної орієнтації матриці, взаємної кристалографічної орієнтації матриці і волокна і температури випробування.

Вперше виявлено картину пластичної деформації монокристалічного волокна дибориду титану. Показано, що зі збільшенням ступеня деформації волокна збільшується кількість систем проковзування дислокацій, що призводить до деформаційного зміцнення монокристалічного волокна. Показано механізм деформаційного зміцнення для керамічних матеріалів.

Встановлено, що підвищення міцності композиційного матеріалу, що представляє собою монокристалічну матрицю з однієї тугоплавкої сполуки, армовану монокристалічними включеннями іншої тугоплавкої сполуки, обумовлене зростанням пластичності монокристалічних волокон по мірі збільшення температури випробувань та реалізацією механізмів зернограничного (на поверхні розділу волокно – матриця) та деформаційного зміцнення волокна.

Література

1. Лобода П.И., Богомол Ю.И., Сисоев М.О. // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 5. – С. 30 – 34.
2. Paderno Yu., Paderno V., Filippov V. Some Peculiarities of Eutectic Crystallization of LaB_6 - $(\text{Ti,Zr})\text{B}_2$ Alloys // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – 154, 1. – P. 165 – 167.
3. Chen C.-M., Zhang L.-T., Zhou W.-C. Characterization of LaB_6 - ZrB_2 eutectic composite grown by the floating zone method // J. Crystal Growth. – 1998. – 191, 4. – P. 873 – 878.
4. Loboda P.I., Bogomol Yu.I. The thermal stability of the directionally reinforced boride ceramics microstructure // Ceramics. – 2002. – 69. – P. 117 – 124.
5. Bogomol Yu., Nishimura T., Vasylykiv O. Microstructure and high-temperature strength of B_4C - TiB_2 composite prepared by a crucibleless zone melting method // J. Alloys Compounds. – 2009. – 485, 1 – 2. – P. 677 – 681.
6. Патент 766088 (Японія), МКИ H01J 037/30. Electron gun and electron-beam transfer apparatus comprising same. / M. Nakasuji, Nikon Corporation. – Заявл. 16.12.96. Опубл. 09.06.98.
7. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. / Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 368 с.
8. Loboda P. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials // Powder Metall. Met. Ceram. – 2000. – 39, 9 – 10. – P. 480 – 486.
9. Kelly G. W. Groves. Crystallography and crystal defects. – London: Longman, 1970.
10. Honeycombe R.W.K. The plastic deformation of metals. – Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1968.

Одержано 18.01.10

П.И. Лобода, Ю.И. Богомол, Ю.В. Нестеренко

Упрочнение направленно армированных композитов при повышенных температурах

Резюме

Показано, что прочность направленно армированных эвтектических сплавов LaB_6 - TiB_2 при высоких температурах в основном зависит от пластичности волокон TiB_2 и матрицы LaB_6 . Анализ дислокационной структуры волокна показал наличие деформационного упрочнения монокристаллического диборида титана при повышенных температурах.

P.I. Loboda, Yu.I. Bogomol, Yu.V. Nesterenko

Strengthening of the directly reinforced composites at high temperatures

Summary

It is determined that bending strength of the directionally reinforced LaB_6 - TiB_2 composite at high temperatures mainly depends on the plasticity of TiB_2 fibers and LaB_6 matrix. By the analysis of the dislocation structure of the fiber the presence of strain hardening in monocrytalline titanium diboride at high temperature deformation was revealed.