

УДК 621.726.669.018.45:533.92

Евтектичні сплави систем $LaB_6 - Me_2B_5$

П. І. Лобода, доктор технічних наук, професор

Г. П. Кисла, М. О. Сисоєв

Ю. І. Богомол, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Побудовані діаграми стану квазібінарних систем $LaB_6 - Mo_2B_5$ і $LaB_6 - W_2B_5$, досліджено структуру колоній і структуру спрямовано закристалізованих сплавів, отриманих в установці безтигельної зонної плавки, визначено електрофізичні та механічні властивості сполук та евтектичних сплавів.

Композиційні матеріали евтектичної структури на основі металів, металевих сполук, боридів, карбідів, нітридів, оксидів широко використовуються в сучасній техніці. В першу чергу, серед них варто назвати легкоплавкі матеріали, що виготовляються методом литва і мають унікальні властивості – чавуни і силуміни різного складу, інструментальні ледебуритні сталі, бабіти [1].

Евтектичні сплави є важливими конструкційними матеріалами. Вони є природними композитами, жароміцними матеріалами, оскільки їхня міцність починає суттєво змінюватися лише при температурах вище $0,8 - 0,9 T_{пл}$ евтектики [2].

Такі сплави є невід'ємною частиною матеріалів функціонального призначення, як наприклад, матеріали систем $LaB_6 - MeB_2$, термокатоди з яких використовуються для електронно-променевих установок плавлення, випаровування та розмірної обробки металів і сплавів [3]. Вони отримали широке застосування завдяки високим термостійким властивостям гексабориду лантану, високій стабільності та міцності при температурах до $1400 - 1600$ °С.

Перспективними матеріалами функціонального призначення можна вважати також сплави систем $LaB_6 - Me_2B_5$ (Mo_2B_5 , W_2B_5 , Re_2B_5). На відміну від боридів MeB_2 , які мають гексагональну структуру з співвідношенням $c/a \approx 1$, борид Mo_2B_5 має ромбоєдричну структуру ($c/a = 6,95$), W_2B_5 – гексагональну структуру ($c/a = 4,65$), Re_2B_5 – також гексагональну структуру ($c/a = 4,65$). Дослідження вказаних систем дозволить дати наукове обґрунтування можливості утворення евтектичних сплавів на основі гексабориду лантану і боридів Me_2B_5 ; дати чітку відповідь щодо можливості утворення стрижневих евтектик зі стрижнями гексабориду лантану відповідно до прогнозованого вмісту гексабориду в евтектиці [4], що дало б можливість створити катоди автоелектронної емісії для установок відображення і передачі інформації. Систему $LaB_6 - Re_2B_5$ не досліджували через дефіцит ренію.

В даній роботі для дослідження використано порошки гексабориду лантану і аморфного бору Донецького заводу хімічних реактивів, молібдену і вольфраму виробництва «Тулачермет».

Бориди молібдену Mo_2B_5 і вольфраму W_2B_5 синтезували стехіометричного складу, оскільки вони є фазами з широкою областю гомогенності. З порошоків LaB_6 і Mo_2B_5 , W_2B_5 готували суміші з вмістом бориду через 10 % (мас. частка), а в області прогнозованої евтектики через 2 % (мас. частка) і плавили в електронно-променевої установці та в індукційній установці безтигельної зонної плавки «Кристал-206». Після

плавлення сплавів проводили металографічний і рентгенівський аналізи, визначали мікротвердість, тріщиностійкість методом індентування, електропровідність і термоемісійні властивості.

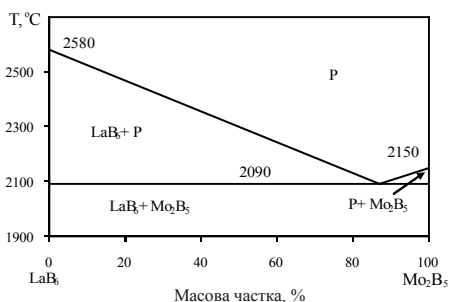


Рис. 1. Діаграма стану квазібінарної системи $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$.

Зміна температури плавлення сплавів різного складу систем $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ і $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ вказує на евтектичний характер кристалізації (рис. 1). Діаграми стану обох систем є ідентичними і мають наступні координати евтектичних точок: $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ – 87 % (мас. частка) (85 мол. %, 80 об. %) Mo_2B_5 , $T_{\text{ПЛ.Е}}$ – 2090 °C і $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ – 85 % (мас. частка) (74 мол. %, 67 об.%) W_2B_5 , $T_{\text{ПЛ.Е}}$ – 2210 °C. Координати евтектичної точки системи $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ (70 мол. % W_2B_5 , $T_{\text{ПЛ.Е}}$ – 2220 °C), визначені в роботі [5], є близькими до отриманих нами ($T_{\text{ПЛ.Е}}$ – температура плавлення евтектики).

Структура евтектичних сплавів систем $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ і $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ суттєво відрізняється від структур евтектичних сплавів гексаборид лантану – дибориди, які кристалізуються у вигляді стрижнів (вусів). Евтектики в системах $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ і $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ також повинні бути стрижневими, але зі стрижнями гексабориду лантану відповідно до його об'ємного вмісту в евтектиках (20 об. % у системі $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ і 33 об. % у системі $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$), але така структура не кристалізується. Неможливість утворення стрижнів обумовлена високою теплою плавлення гексабориду лантану (214 кДж/моль) порівняно з боридами молібдену (125 кДж/моль) і вольфраму (127 кДж/моль), а також поверхневими енергіями границь між фазами.

Структура евтектичних сплавів $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ і $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ є колонійною. Двофазний кристал зароджується на кубічному зародку LaB_6 , має пластинчасту структуру, як це видно на розрізах колоній (рис. 2).

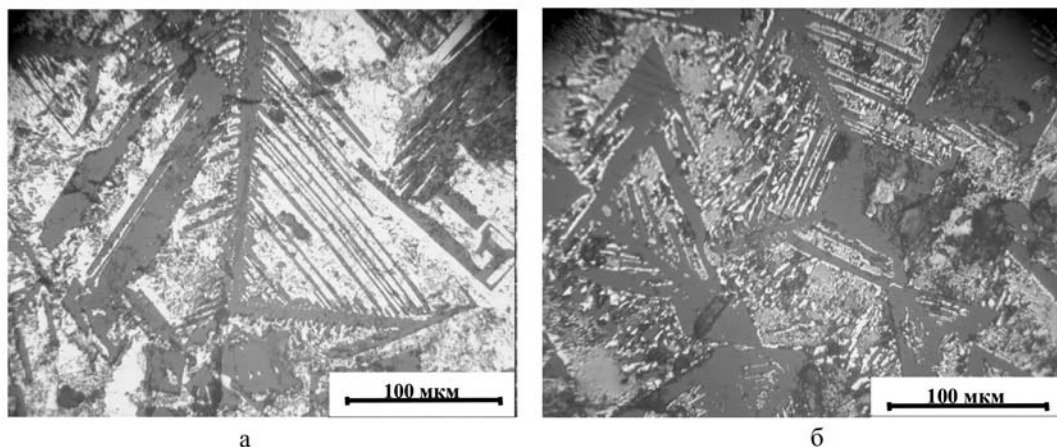


Рис. 2. Структура евтектичних колоній сплавів системи $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ (а) і $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ (б).

Гексаборид лантану є головною фазою. На переважаючу швидкість її кристалізації вказують також дендритні утворення в сплавах, близьких до евтектичних (рис. 3).

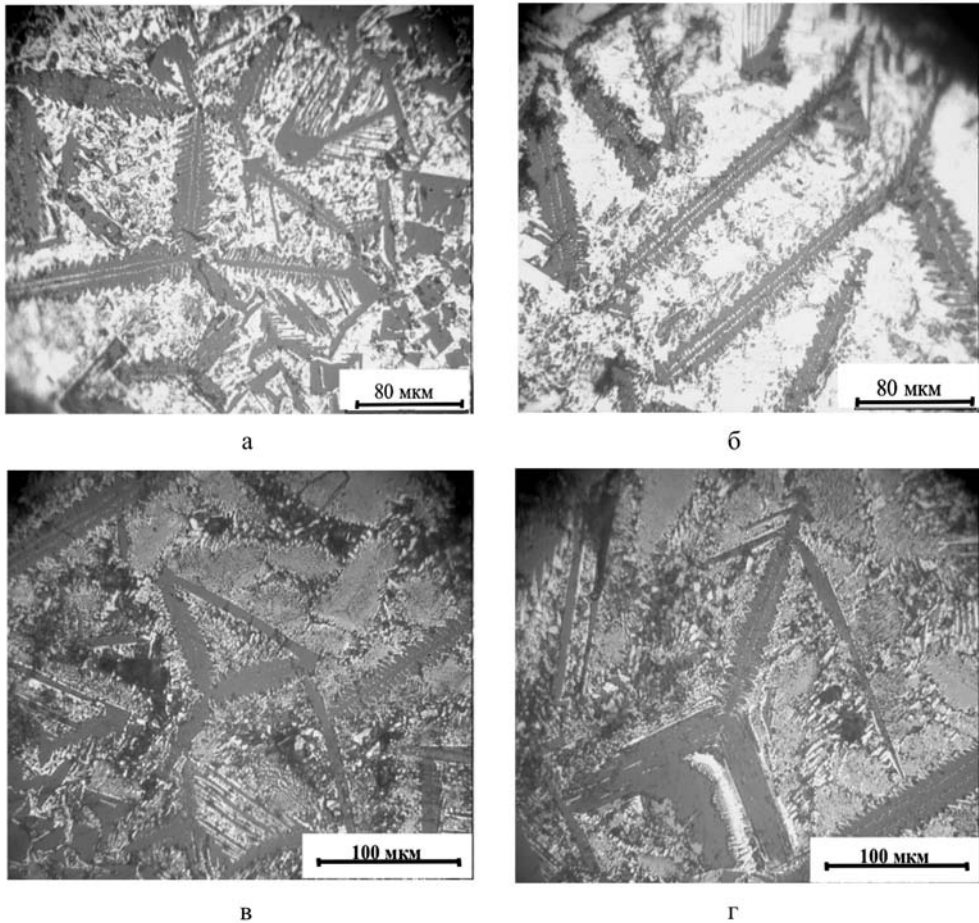


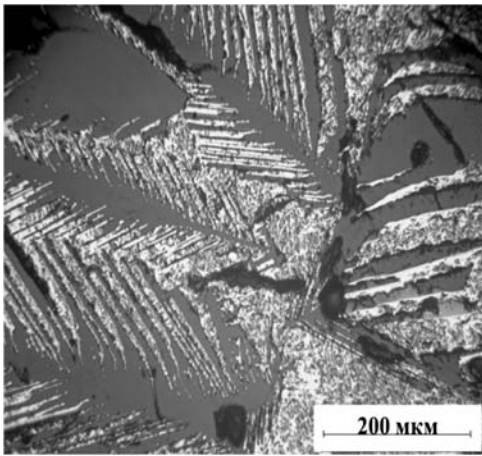
Рис. 3. Структура сплавів, близьких до евтектичних. а – доевтектичний сплав $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ (83 %, мас. частка Mo_2B_5), б – заевтектичний сплав $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ (89 %, мас. частка Mo_2B_5), в – доевтектичний сплав $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ (81%, мас. частка W_2B_5), г – заевтектичний сплав $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ (89 %, мас. частка W_2B_5).

Структури сплавів, близьких за складом до евтектичних, можна характеризувати як структури дендритів LaB_6 . Фаза гексабориду лантану при електронно-променевої плавці, як фаза з високою теплою плавлення, проростає у розплав у вигляді дендритів, а фаза бориду кристалізується потім на її поверхні.

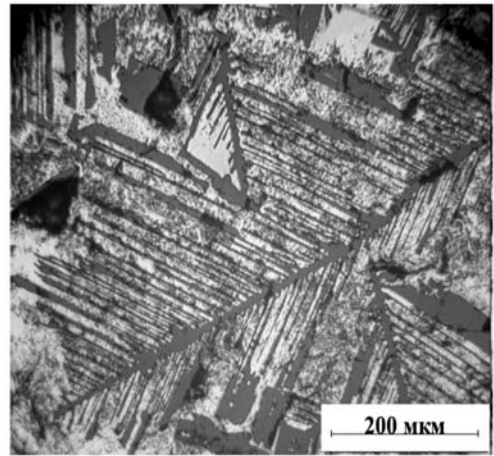
В процесі спрямованої кристалізації евтектичних сплавів $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$, $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$, як і в процесі електронно-променевої плавки, також зароджуються і ростуть дендрити основної фази гексабориду лантану, в проміжках між якими росте боридна фаза (рис. 4).

Як видно із рис. 4 в евтектичних сплавах $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ і $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ дендритна форма гексабориду лантану є стабільною. Зі збільшенням швидкості кристалізації товщина дендритних пластин LaB_6 зменшується. При швидкості кристалізації 3,0 мм/хв товщина пластин LaB_6 в $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ знаходиться в діапазоні від 1,5 до 22,0 мкм, а при 6,0 мм/хв – в діапазоні від 0,4 до 10,0 мкм, а в сплаві $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ при швидкості кристалізації 3,0 мм/хв – від 3,5 до 28,0 мкм, а при 6,0 мм/хв – від 1,1 до 7,0 мкм.

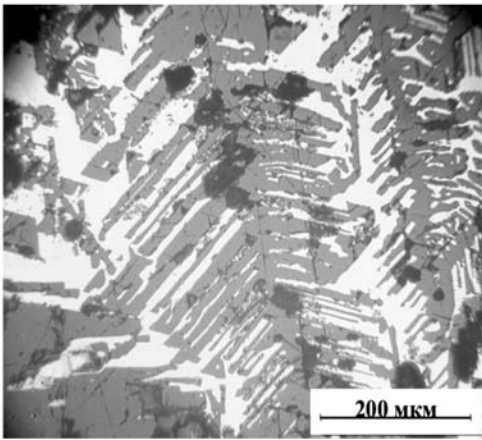
Властивості евтектичних сплавів (таблиця) обумовлені високою міцністю зв'язків на границях фаз, які здійснюються через зв'язки атомів бору LaB_6 , який має



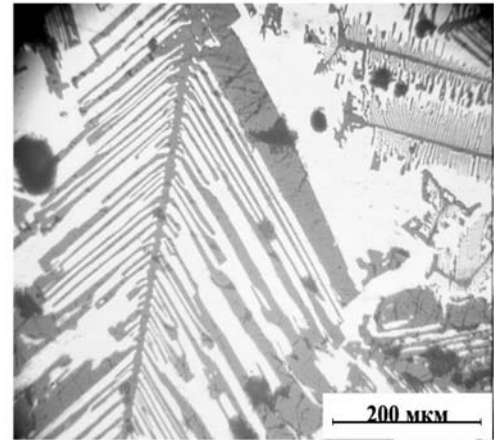
а



б



в



г

Рис. 4. Мікроструктура спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ (а, б), $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ (в, г), отриманих зі швидкістю кристалізації: а, в – 3,0 мм/хв, б, г – 6,0 мм/хв (поперечний перетин).

кубічну ґратку типу CaB_6 і атомів бору Me_2B_5 , де відстані між атомами бору В – В відповідають відстаням В – В в гексабориді лантану.

Властивості боридів і евтектичних сплавів $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$, $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$

Матеріал	Вміст бориду, об. %	Властивості		
		Електроопір	Мікротвердість	Тріщиностійкість
		ρ , мкОм см	$H_{\text{ц}}$, ГПа	K_{IC} , МПа м ^{1/2}
LaB_6	100	6,4/6,25*	23,8/22,6*	3,25/3,42*
Mo_2B_5	100	9,24/9,86*	25,8/24,6*	3,25/ 3,32*
W_2B_5	100	8,29/8,96*	26,83/26,02*	3,84/3,88*
$\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$	80	8,72	26,7	3,6
$\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$	65	7,68	31,2	3,8

* – властивості відпалених зразків.

Високі механічні властивості евтектичних сплавів пояснюються тим, що в них, як і у будь-яких композитах, мають місце залишкові напруження. Вони виникають у зв'язку з тим, що фази сплаву мають різні коефіцієнти термічного розширення. Релаксація напружень можлива лише при температурах вищих температури релаксації T_p за рахунок повзучості більш пластичної фази [6 – 9].

Термічні напруження в сплавах можуть бути достатньо високими в залежності від модуля пружності фази E і коефіцієнтів лінійного розширення фаз α_i :

$$\Delta\sigma = 2\varphi E \Delta\alpha \Delta T, \quad (1)$$

де φ – об'єм фази з високим модулем пружності E .

Додаткові напруження спричиняють також фази α -MoB, MoB₂ і α -WB, які виділяються в сплавах, як свідчать рентгенівські дослідження [10].

Евтектичні сплави систем LaB₆ – Mo₂B₃, LaB₆ – W₂B₃ можуть бути використані лише як матеріали катодів термоемісії, оскільки є сплавами аномальної структури. Вони мають достатньо високу стійкість в низькому вакуумі, що дозволяє використати їх в апаратах електронно-променевого зварювання металів і сплавів.

Катоди діаметром 0,25 – 0,31 см і плоскою полірованою поверхнею з розроблених нами евтектичних сплавів LaB₆ – Mo₂B₃, LaB₆ – W₂B₃, а також чистого гексабориду лантану досліджувалися в апараті електронно-променевого зварювання. Суть методу полягає в тому, що при знятті запираючої напруги з катоду струм зварювання буде дорівнювати струму насичення $I_{\text{НАС}}$, тобто всі електрони катоду досягають аноду. Тому, якщо силу струму зварювання $I_{\text{НАС}}$ при температурі катоду віднести до площі катоду, матимемо залежність щільності струму емісії від температури катоду (рис. 5).

Як видно з рис. 5, щільність струму катоду гексабориду лантану досягає 14,6 А/см² при температурі 1720 К і потім зменшується до 13,0 А/см² при температурі 1800 К. Зменшення щільності струму емісії при температурах вище 1720 К пов'язано з ушкодженням поверхні емітера продуктами деструкції матеріалу мішені, на яку направлявся промінь, випаровуванням і окисленням поверхні катоду в умовах низького вакууму (10⁻² Па).

Катоди евтектичних сплавів мають меншу щільність струму порівняно з катодом із чистого гексабориду лантану, оскільки робота виходу боридів молібдену та вольфраму є вищою, а у сплавах вона є адитивною сумою роботи виходу фаз.

Розвинута поверхня композиційних катодів із евтектичних сплавів LaB₆ – Mo₂B₃, LaB₆ – W₂B₃ сприяє зростанню стабільності струму емісії, що дозволяє їх рекомендувати для використання в електронно-променевих та газорозрядних пристроях електронної техніки.

Таким чином встановлено, що діаграми стану систем LaB₆ – Mo₂B₃, LaB₆ – W₂B₃ є евтектичними, структура евтектик є колонійною. Евтектичні колонії є пластинчастими бікристалами на основі кубічного гексабориду лантану, стрижнева структура із стрижнями фази LaB₆ відповідно до її об'ємного вмісту не кристалізується.

Евтектичні сплави систем LaB₆ – Mo₂B₃, LaB₆ – W₂B₃ можуть використовуватися лише як матеріали катодів термоемісії в апаратах електронно-променевого зварювання, плавлення і випаровування металів.

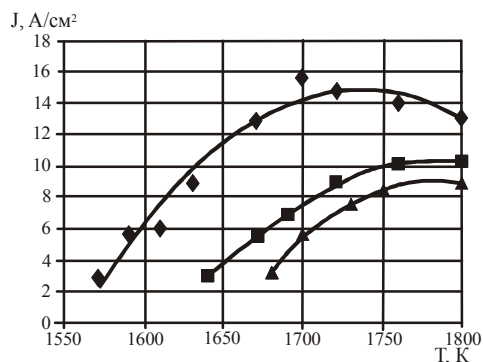


Рис. 5. Залежність щільності струму емісії від температури. \blacklozenge – LaB₆, \blacksquare – LaB₆-W₂B₃, \blacktriangle – LaB₆-MoB₂.

Література

1. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 311с.
2. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. – М.: Металлургия, 1980. – 272 с.
3. Лобода П.І., Кисла Г.П., Богомол Ю.І. Кристалізація, структура і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів псевдобінарних систем боридів // Теория и практика металлургии (спецвыпуск). – 2006. – № 4 – 5. – С. 123 – 125.
4. Лобода П.І., Кисла Г.П., Богомол Ю.І. Кристалізація, структура і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів псевдобінарних систем боридів // Наукові праці міжнародної конференції «Евтектика VII». – Дніпропетровськ: НМАУ, 2006. – С. 123 – 125.
5. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В. Взаимодействие в системе $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ // Неорганические материалы. – 2009. – 45, № 7. – С. 816 – 819.
6. Javier A., Herenlia A. Materiales ceramicos con function gradient // Bol. Soc. Esp. Ceram. – 1996. – № 4. – P. 247 – 256.
7. Magley D., Whnoltz R. Residual stress in a two – phase microcing ceramic // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – 73. – P. 1641 – 1644.
8. May Y.W. Thermal stress resistance of a ceramic items // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. – 59. – P. 491 – 496.
9. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. – М.: Металлургия, 1987. – 351 с.
10. Лобода П.І., Кисла Г.П., Богомол Ю.І. Структура і властивості плавлених сплавів дибориду молібдену в області гомогенності // Металлофізика и новейшие технологии. – 2009. – 28. – С. 1001 – 1006.

Одержано 23.02.10

П. И. Лобода, Г. П. Кислая, М. А. Сысоев, Ю. И. Богомол

Евтектичні сплави систем $\text{LaB}_6 - \text{Me}_2\text{B}_5$

Резюме

Построены диаграммы состояния квазибинарных систем $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ и $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$, исследована структура колоний и структура направлено закристаллизованных сплавов, полученных в установке бестигельной зонной плавки, электрофизические и механические свойства соединений и эвтектических сплавов.

P. I. Loboda, G. P. Kysla, M. A. Sysoyev, Yu. I. Bogomol

Eutectic alloys of $\text{LaB}_6 - \text{Me}_2\text{B}_5$ system

Summary

The diagrams of quasi-binary $\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$ and $\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$ systems, the structure of the colonies and unidirectional structure of alloys obtained using equipment of floating-zone melting, electrical and mechanical properties of the compounds and eutectic alloys are investigated.