

Вплив ультразвуку на структуру і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів

П. І. Лобода, доктор технічних наук, чл.-кор. НАН України

Ю. І. Богомол, кандидат технічних наук

Т. О. Соловйова

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

На прикладі спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву LaB_6-ZrB_2 показано, що ультразвукове опромінення під час його виготовлення методом безтигельної зонної плавки позитивно впливає на однорідність евтектичної структури та морфологію диборидних армуючих включень.

Евтектичні композити представляють собою тугоплавку матрицю, армовану монокристалічними волокнами тугоплавкої сполуки. Зростаючий інтерес до таких матеріалів зумовлений їх високими механічними і спеціальними властивостями та можливістю керування в широких межах параметрами їх структури – дисперсністю, морфологією волокон і взаємною орієнтацією матричної і армуючої фаз [1].

Дослідження впливу природи, кристалографічної орієнтації та кінетичних параметрів спрямованої кристалізації на формування структури та фізико-механічні властивості показало, що зменшення розмірів та збільшення кількості армуючих включень у вигляді дискретних волокон приводить до значного підвищення міцності, твердості та тріщиностійкості спрямовано армованих композитів [1]. Шляхом спрямованої кристалізації оксидних евтектичних систем в [2] досягнуто міцність на згин 4,6 ГПа за рахунок зменшення діаметру волокон до нанометрового розміру.

На сьогодні застосовуються на практиці три основні групи методів подрібнення структури матеріалів: термічні, механічні та хімічні [3]. Під час вирощування спрямовано армованих керамічних композитів найбільшого розповсюдження набули термічні методи, які ґрунтуються на збільшенні ступеня переохолодження розплаву під час вирощування кристалів. Однак збільшення переохолодження на фронті росту кристала лімітується тепловими властивостями кристала, що росте і, перш за все, величиною теплопровідності матеріалу кристала та його розмірами. Так, застосування індукційної безтигельної зонної плавки при вирощуванні кристалів евтектичних композитів системи $LaB_6-Me^{IV}B_2$ діаметром 5 – 8 мм в середовищі гелію обмежує мінімальний розмір волокон до рівня 0,3 – 0,5 мкм [1]. Збільшення переохолодження на фронті росту кристала за рахунок температурного

градієнта в кристалі шляхом його примусового охолодження потребує, по-перше – значної модифікації устаткування, по-друге – такі методи дозволяють одержувати лише зразки обмежених розмірів. Застосування механічних методів подрібнення структури засноване на використанні механічного перемішування розплаву і, таким чином, вирівнювання концентрації компонентів та формування плоского фронту кристалізації, що найбільш сприяє сумісному росту евтектичних фаз. Перспективним є також застосування ультразвуку, що дозволяє впливати на властивості розплавів з утворенням більшої кількості зародків під час кристалізації [4]. Тому в даній роботі проведено дослідження впливу ультразвуку на структуру та властивості евтектичного сплаву $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ під час спрямованої кристалізації з розплаву в умовах безтигельної зонної плавки з індукційним нагріванням.

Спрямовано армовані композити $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ одержували методом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок [5]. За вихідні матеріали обирали промислові порошки дибориду цирконію ZrB_2 та гексабориду лантану LaB_6 , вироблені на Донецькому заводі хімічних реактивів з чистотою 98 % (по масі) та середнім діаметром частинок ~ 1 мкм.

Порошки, взяті у евтектичному співвідношенні 85 об. % LaB_6 + 15 об. % ZrB_2 , відповідно до даних роботи [6] змішували шляхом 10 разового протирання через сито з розміром комірок 50 мкм. Довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 145 мм виготовляли з додаванням 2,5 % водного розчину полівінілового спирту та формували на гідравлічному пресі при тиску 50 МПа і висушували у вакуумній сушильній шафі протягом 12 годин при 100 °С.

Після просушування зразки поміщали в модифіковану високочастотну установку “Кристалл 206” з індукційним нагрівачем. Заготовку закріплювали у нижній затискач, а у верхньому фіксували затравку, в якості якої слугував монокристал гексабориду лантану з кристалографічною орієнтацією $\langle 100 \rangle$. Зонну плавку проводили в атмосфері гелію з надлишковим тиском 1 атм. З метою дослідження впливу ультразвукових коливань на однорідність евтектичної структури вирощування композитів $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ проводили з різними швидкостями кристалізації, які задавали швидкістю переміщення заготовки відносно індуктора (1, 2 та 3 мм/хв). Вплив ультразвукових коливань забезпечували жорстко закріпленим на верхній шток установки “Кристалл 206” ультразвуковим приладом. Для порівняння проводили вирощування спрямовано армованих композитів без накладання ультразвукових коливань.

Мікроструктуру спрямовано закристалізованих композитів вивчали за допомогою мікроскопу “Neophot – 21” з реєстраційним адаптером “Imagelab 1.0” та скануючого електронного мікроскопу РЕМ – 106 И. Твердість за Віккерсом досліджували на приладі ПМТ-3. Навантаження на алмазну пірамідку складало 2 Н, час витримки під навантаженням – 20 с. Тріщиностійкість евтектичних композитів вимірювали за методикою мікроіндентування, яка менш чутлива до структурної неоднорідності.

Металографічним аналізом з використанням скануючого електронного мікроскопу встановлено, що мікроструктура композитів, одержаних у всьому

дослідженому діапазоні швидкостей кристалізації, із застосуванням ультразвукового опромінення і без нього, представляє собою матрицю із гексабориду лантану, армовану волокнами дибориду цирконію (рис. 1).

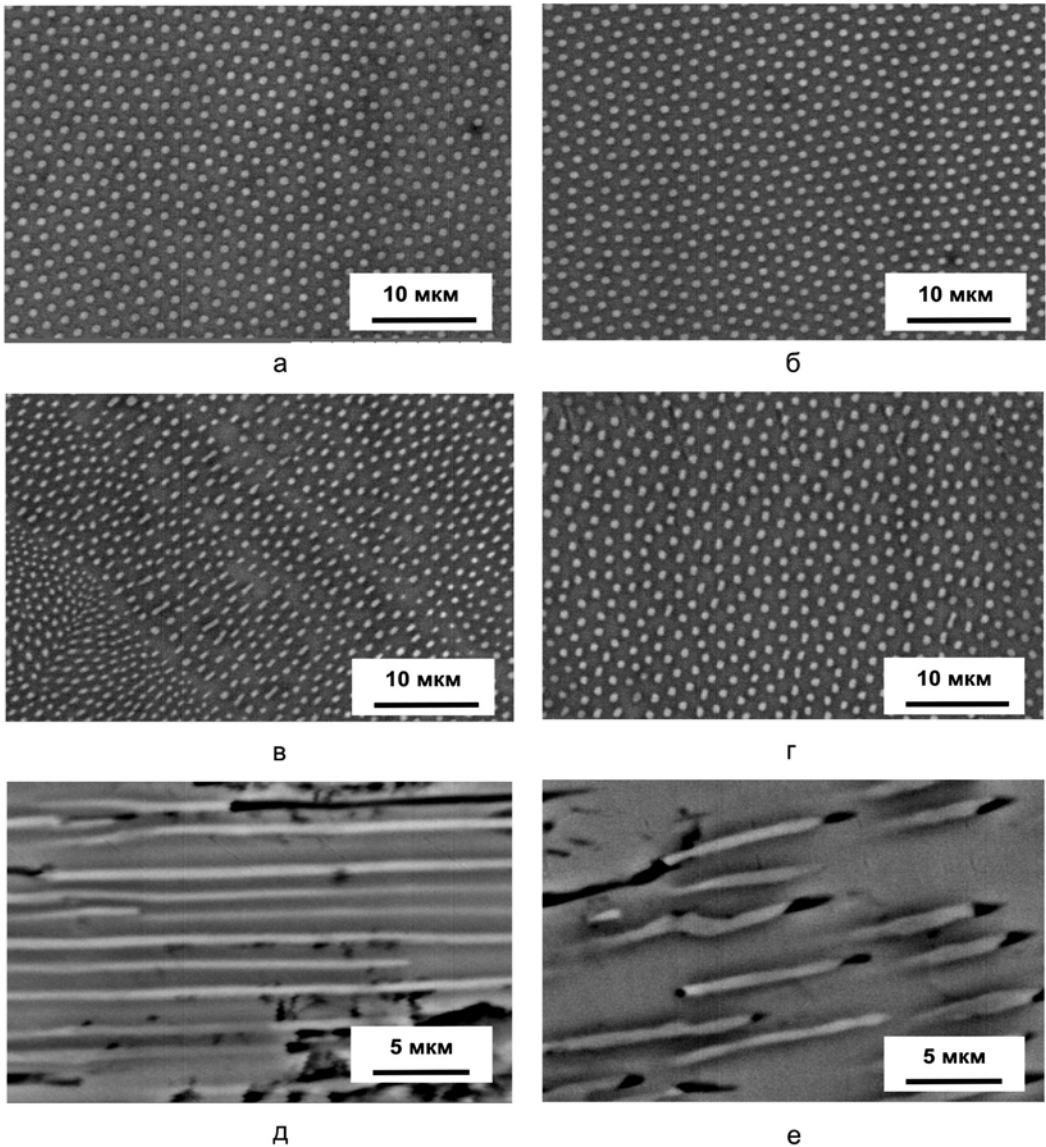


Рис. 1. Мікроструктура поперечного (а – г) та поздовжнього(д, е) перерізів спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$, вирощеного без використання (а, в, д) та з використанням ультразвукового опромінення (б, г, е) при швидкостях кристалізації 1 (а, б) та 3 мм/хв (в – е).

Підвищення швидкості кристалізації евтектичних сплавів, вирощених як без накладання так і з накладанням ультразвукового опромінення, від 1 до 3 мм/хв приводить до зменшення середнього діаметра включень від 0,5 до 0,3 мкм і незначного збільшення їхньої кількості (рис. 1), що підтверджує раніше отримані дані [1]. При зростанні швидкості руху зони розплаву відбувається віддалення фронту кристалізації від нагрівника. Виділення тепла в кристалі під дією плавильного індуктора зменшується, а осьовий градієнт

поблизу фронту кристалізації збільшується, що приводить до збільшення температурного градієнта в кристалі та зростання переохолодження в розплаві. Останнє спричиняє збільшення швидкості кристалізації розплаву евтектичного сплаву і зменшення діаметра диборидних включень і відстані між ними (рис. 1).

У композитах, вирощених з використанням ультразвукового опромінення у порівнянні з вирощеними у звичайних умовах, було помічено незначні зміни діаметра включень (рис. 1).

Деяких змін зазнала морфологія волокон – їх бокова поверхня стала більш звивистою як наслідок впливу дії ультразвукових коливань на умови росту, що добре помітно на продольних розрізах композитів (рис. 1 д, е).

Також помітним є вплив опромінення на рівномірність розподілу волокон. У композитах, вирощених з використанням ультразвукового опромінення, диборидні включення розміщені більш рівномірно по поперечному перетину (рис. 1). Це є наслідком активованого ультразвуком додаткового перемішування розплаву, яке мінімізує вплив концентраційного переохолодження, сприяє формуванню плоского фронту кристалізації і сумісному росту евтектичних фаз.

Відомо, що при наявності у спрямовано закристалізованих евтектиках домішок утворюється колонійна структура [7]. При цьому границі колоній збагачуються домішковими елементами, а включення армуючої фази поблизу границь розорієнтовані відносно напрямку кристалізації. Таким чином, границі колоній порушують досконалість композиційної структури, що призводить до помітного погіршення механічних характеристик евтектичного композиту. Усунення цього дефекту – необхідна умова досягнення високої міцності матеріалу. Зазвичай при спрямованій кристалізації евтектик технічної чистоти утворення колоній вдається попередити шляхом значного збільшення температурного градієнта в розплаві. Введення в розплав ультразвукових коливань також сприяє пригніченню процесу формування колоній при помірних параметрах кристалізації, завдяки додатковому перемішуванню і вирівнюванню концентрації домішок за всім об'ємом розплаву.

Також у роботі досліджувалися механічні властивості отриманих матеріалів. Було визначено твердість за Віккерсом композиту в площині поперечного перетину кристала. Результати вимірювань (рис. 2 а) показали, що твердість опромінених зразків дещо нижча, ніж неопромінених і, на відміну від останніх, знижується з підвищенням швидкості кристалізації. Таку поведінку можна пояснити зміною морфології включень дибориду цирконію, а також збільшенням дефектності структури матричної та армуючої фаз за рахунок мікрооднорідності їх структури під впливом кавітації. Причому, збільшення швидкості кристалізації з одночасною дією ультразвукових коливань призводить до збільшення дефектності структури евтектичних фаз за рахунок збільшення ступеня переохолодження. Також зменшення значень твердості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву, вирощеного при накладанні ультразвукових коливань, можливе за рахунок наявності закритих мікропор, які можуть бути сформовані з кавітаційних бульбашок при високих швидкостях кристалізації, хоча в мікроструктурах композитів пористість не спостерігали (рис. 1).

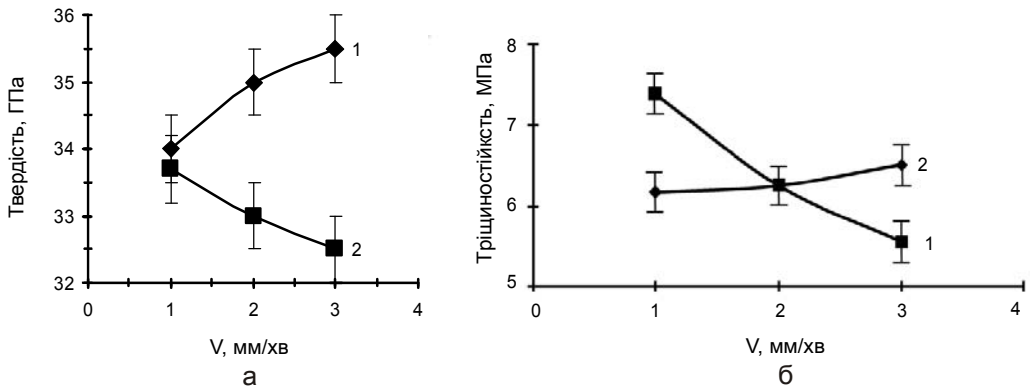


Рис. 2. Вплив швидкості кристалізації на твердість за Віккерсом (а) та тріщиностійкість (б) спрямовано закристилізованого евтектичного сплаву LaB₆-ZrB₂, вирощеного без накладання (1) та з накладанням (2) ультразвукових коливань.

Результати вимірювання тріщиностійкості (рис. 2 б) показали, що для опромінених зразків K_{Ic} збільшується з підвищенням швидкості кристалізації на відміну від неопромінених. Таку поведінку можна пояснити збільшенням дефектності структури матричної та армуючої фаз, що сприяє зміцненню композиту за механізмом розгалуження тріщин.

Таким чином, в результаті дослідження впливу ультразвукових коливань на структуру та механічні властивості спрямовано закристилізованого евтектичного сплаву LaB₆-ZrB₂ показано, що опромінення головним чином впливає на однорідність евтектичної структури та морфологію диборидних армуючих включень, тоді як їх поперечний розмір не змінюється. Дослідження твердості за Віккерсом показали деяке зниження значень у порівнянні з неопроміненими зразками, що може бути спричинено підвищенням дефектності евтектичних фаз за рахунок кавітації.

Література

1. Ashbrook R. L. Directionally Solidified Ceramic Eutectics. // Journal of the American Ceramic Society. - 1977. - 60, 9 - 10. - P. 428 - 435.
2. Oliete P.B., Pena J.I., Larrea A. // J. Segurado Ultra-High-Strength Nanofibrillar Al₂O₃-YAG-YSZ Eutectics. // Adv. Mater. - 2007. - 19. - P. 2313 - 2318.
3. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. - М.: Металлургия, 1987. - 352 с.
4. Абрамов О.В. Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. - М.: Металлургия, 1972. - С. 237.
5. Лобода П.И. Зонная плавка порошковых тугоплавких материалов. // Проблемы специальной металлургии. - 1999. - № 2. - С. 59 - 71.
6. Лобода П.И., Богомол Ю.И., Сисоев М.О. Структура і властивості надтвердих матеріалів на основі псевдобінарних систем боридів, отриманих методом зонної плавки. // Сверхтвердые материалы. - 2006. - № 5. - С. 30 - 34.
7. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. - М.: Металлургия, 1980. - 272 с.

Одержано 10.10.12

П. И. Лобода, Ю. И. Богомол, Т. А. Соловьёва

**Влияние ультразвука на структуру и свойства направлено
закристаллизованных эвтектических сплавов**

Резюме

На примере направленно закристаллизованного эвтектического сплава $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ показано, что ультразвуковое облучение во время его изготовления методом бестигельной зонной плавки положительно влияет на однородность эвтектической структуры и морфологию диборидных армирующих включений.

P. I. Loboda, I. I. Bogomol, T. O. Solovyova

**The influence of ultrasound on the structure and properties
of directionally solidified eutectic alloys**

Summary

On an example of the directionally solidified $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ eutectic alloy it is shown that the ultrasonic irradiation during its preparing by the floating zone method positively influences on the homogeneity of eutectic structure and morphology of diboride reinforcing inclusions.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2013 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 30 грн., передплата на рік – 120 грн.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

Банк ГУДКСУ в м. Києві, р/р 31252272210215, код банку 820019.

Отримувач – ФТІМС НАН України, ЗКПО 05417153,

з посиланням на журнал "ММ".

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.