

УДК 669.018.95:539.4.015:665.3:621.762.5

П.І. Лобода, Ю.І. Богомол, Т.О. Соловійова

**ВПЛИВ МЕХАНІЧНИХ КОЛИВАНЬ НА ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ  
МОНОКРИСТАЛІВ І КЕРАМІЧНИХ КОМПЗИТІВ ПІД ЧАС ВИРОЩУВАННЯ З РОЗПЛАВУ**

The effect of mechanical vibration with 50 Hz frequency on the formation of microstructure and chemical composition of single crystals of lanthanum hexaboride and reinforced ceramic composites of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  during crystallization from the melt and subsequent heat treatment was investigated. It was found that the mechanical vibrations affect the crystallization and lead to the equalization of the concentration profile of the distribution of atoms in front of the crystal growth, alter the shape and size of the melt zone and increase structural heterogeneity. Methods of optical microscopy, X-ray texture diffractometry, microanalysis and X-ray analysis show that as a result of mechanical vibrations changing the number, size and shape of the transition metal diboride fibers during directional solidification of eutectic alloy  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  occurs. Disorientation matrix and reinforcing phases relative to crystallographic growth direction, given by the seed crystal, which leads to poor monocrystallinity sample, appear. Increasing of the defect structure reduces the lattice period and density of lanthanum hexaboride and ceramic composite system  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ .

**Вступ**

Все частіше для виготовлення зносостійких деталей, металообробного інструменту, а також конструкційних і функціональних елементів приладів електронної техніки застосовуються керамічні матеріали [1]. Але висока крихкість і досить низька міцність є недоліком таких матеріалів порівняно з тугоплавкими металевими. Найперспективніший спосіб підвищення міцності боридних матеріалів полягає в армуванні волокнами найбільш термодинамічно стабільних диборидів перехідних металів, що може реалізовуватись спрямованою кристалізацією евтектичних сплавів квазібінарних систем:  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ ,  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  [2]. Найбільш прийнятним для цього є метод зонної плавки неспечених порошкових пресовок із розчинником домішок, що рухається [3].

Кристалізацією із розплаву евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  методом безтигельної зонної плавки одержані природні керамічні композити з матрицею із  $\text{LaB}_6$ , армованою регулярно розміщеними стрижневими включеннями [4], в яких розмір волокон регулюється через зміну швидкості кристалізації. Виявлено, що мінімальний розмір армуючої складової (діаметр волокон не менше 0,3 мкм) лімітується тепловими та кінетичними параметрами процесу. Особливо це критично для крупних кристалів. Тому актуальним є пошук способів подібнення структури евтектичних сплавів під час спрямованої кристалізації із розплавів, серед яких найбільш перспективний – накладання пружних механічних коливань на систему розплав–кристал.

**Постановка задачі**

Метою досліджень є з'ясування впливу механічних коливань на механізм зародження та росту спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів із субмікронною мікроструктурою.

**Методика експерименту**

За вихідні матеріали бралися порошки дибориду  $\text{ZrB}_2$  і  $\text{LaB}_6$  чистотою 98 мас. % та дисперсністю не більше 5 мкм. З метою більш глибокої очистки від домішок у процесі безтигельної зонної плавки у вихідну суміш вводилася домішка порошку аморфного бору в об'ємній кількості 2 %. Після замішування з розчином полівінілового спирту суміш гранулювалася за допомогою крупнозернистого сита (з розміром комірок 1000 мкм), і з неї пресувалися стержні довжиною 145 мм і діаметром 10 мм на гідравлічному пресі в розбірній прес-формі під тиском 100 МПа. Пресуванням до упору формували заготовки з середньою пористістю 40–42 %. Сушка стержнів проводилася за температури 100–150 °С протягом 8 год.

Після цього кристали вирощували в індукційній високочастотній установці “Кристал 206”. Опромінення зразка проводилось за допомогою ультразвукової установки (рис. 1). Вібратор (випромінювач механічних коливань) закріплювався на верхньому штоку установки “Кристал 206” спеціальним затискачем. Вирощені зразки діаметром 6 мм і довжиною 100 мм розрізались на електроерозійному станку в поздовжньому та поперечному напрямках.

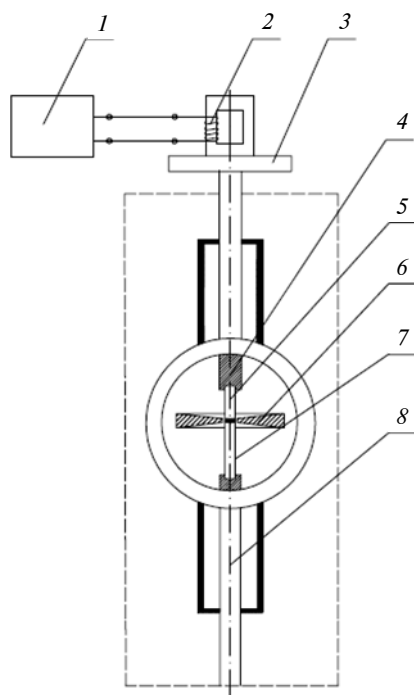


Рис. 1. Схема установки для вирощування зразків у полі механічних коливань: 1 – генератор ультразвукових коливань; 2 – магнітострикційний перетворювач; 3 – верхній шток; 4 – верхній затискач; 5 – затравка; 6 – індуктор; 7 – пресовка; 8 – нижній шток

Накладання механічних коливань і зміна швидкості охолодження матеріалу кристалу, що росте, можуть спричиняти зміну щільності вакансій, дислокацій та інших дефектів кристалічної будови [5], тому в роботі вивчалася експериментально зміна густини матеріалу кристалів залежно від швидкості охолодження від температури ізотермічної витримки. Для цього кристали, вирощені без та з накладанням механічних коливань за різних швидкостей кристалізації, поміщали в індукційну установку і нагрівали з вільного торця до визначеної температури, проводили витримку за заданої температури протягом 1 хв і швидко охолоджували.

Мікроструктура одержаних спрямовано закристалізованих композитів вивчалася за допомогою оптичного мікроскопа Neophot 21 з реєстраційним адаптером Imagelab 1.0 та скануючого електронного мікроскопа Selmi PEM 106 II. Рентгенівські дослідження проводили на дифрактометрі Ultima IV фірми "Rigaku", використовуючи  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda = 0,154187$  нм. Реєстрацію робили через  $0,04^\circ$  ( $2\theta$ ) за експозиції 10 с. Дифрактограми обробляли за допомогою програмного забезпечення "PDXL".

## Результати і їх обговорення

Мікроскопічним аналізом мікроструктури кристалів, вирощених із розплаву з накладанням та без накладання механічних коливань (рис. 2), виявлено, що під час спрямованої кристалізації формується матриця з надлишком бору порівняно зі стехіометричним складом гексабориду лантану. На оптичному мікроскопі надлишок бору фіксується за зміною кольору матричної фази від пурпурно-фіолетового до блакитного. Відповідно до [6], в міру підвищення концентрації надлишкового бору колір гексабориду лантану змінюється. Надлишок бору зменшує температуру плавлення гексабориду лантану, а тому взяті згідно з діаграмою стану в співвідношенні компоненти евтектичного сплаву не дають змоги отримати однорідну структуру евтектики по поперечному перетину кристала. У всіх випадках спостерігається структура доевтектичного сплаву з характерним надлишком, порівняно з евтектичним, фази світло-жовтого кольору, яка, за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, являє собою диборид цирконію.

Накладання механічних коливань під час процесу кристалізації розплаву евтектичного складу підсилює структурну неоднорідність, збільшується кількість диборидної фази (рис. 2, *в–е*). Причому в міру зростання швидкості кристалізації від 2 до 3 мм/хв кількість диборидної фази у вигляді крупних зерен округлої форми збільшується.

Підвищення швидкості кристалізації в умовах накладання механічних коливань призводить до інтенсивної коагуляції округлих зерен диборидної фази. Таке формування структури можна пояснити зміною гідродинамічних потоків у розплаві поблизу фронту росту кристала. Конвективні потоки в розплаві, що виникають в локальних областях під дією знакозмінних механічних коливань [7], можуть призводити до вирівнювання концентраційного профілю розподілу атомів цирконію перед фронтом росту кристала, що і спричиняє більш дрібну комірчасту структуру та активує процес коагуляції зерен диборидної фази, формування скелета з частинок дибориду, який оточує область із регулярним розміщенням диборидних волокон у матричній фазі з гексабориду лантану (див. рис. 2, *г, е*).

Для отримання більш точних результатів у ході проведення експерименту було змінено хімічний склад зменшенням вмісту домішки

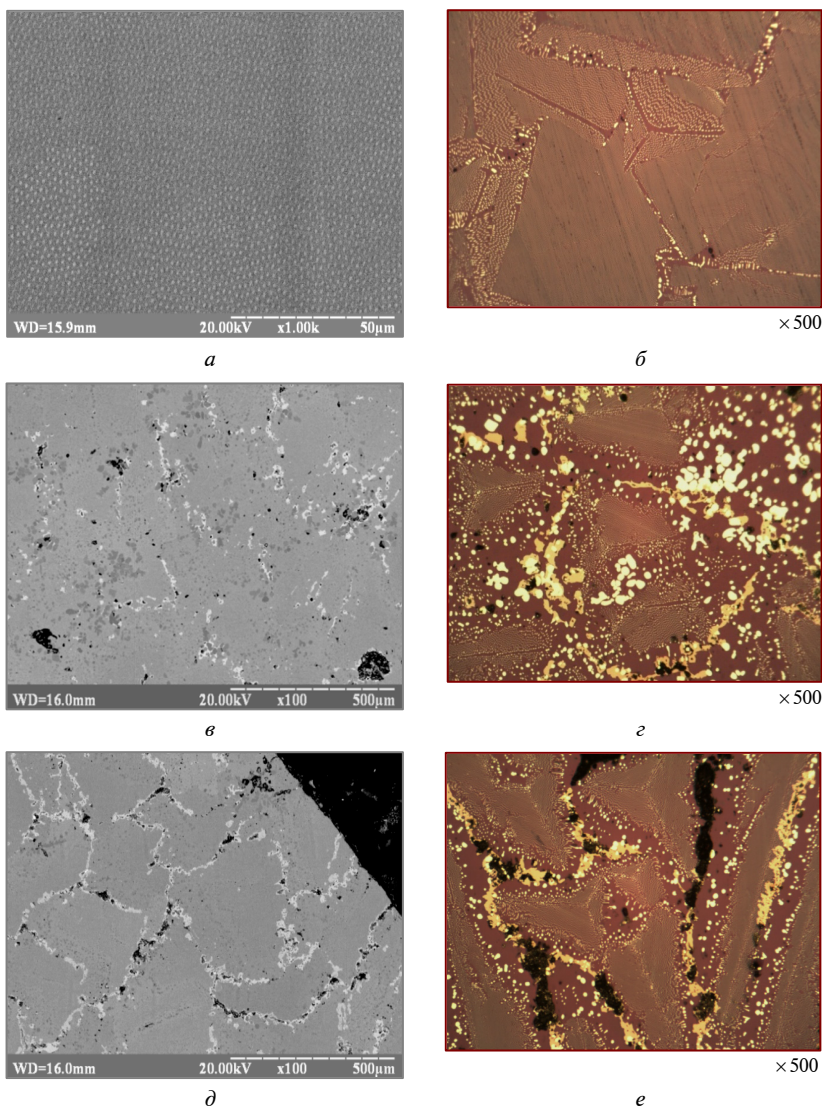


Рис. 2. Мікроструктура поперечних перерізів кристалів спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , вирощеного без (*a, б*) та з використанням (*в–е*) механічного опромінення за швидкості кристалізації 2 мм/хв (*в, д*) і 3 мм/хв (*д, е*)

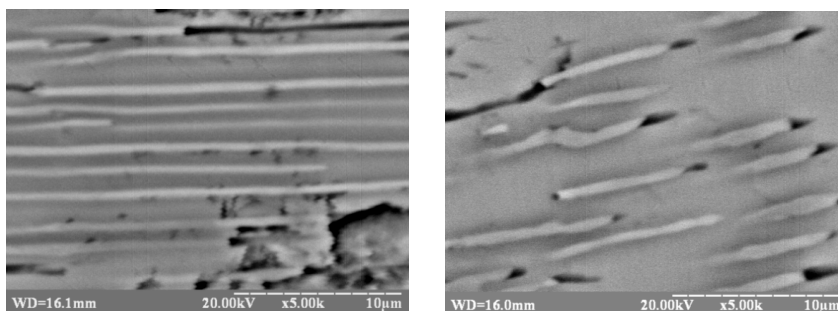
**Таблиця 1.** Вплив швидкості кристалізації та механічних коливань на кількість включень армуючої фази  $\text{ZrB}_2$  в матриці із  $\text{LaB}_6$

| Швидкість кристалізації, мм/хв | Умови вирощування | Кількість включень, шт/м <sup>2</sup> |
|--------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| 1                              | Без опромінення   | $520 \cdot 10^9$                      |
|                                | З опроміненням    | $498 \cdot 10^9$                      |
| 3                              | Без опромінення   | $570 \cdot 10^9$                      |
|                                | З опроміненням    | $500 \cdot 10^9$                      |

бору у сплаві  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ . Нові зразки були вирощені за швидкостей 1 і 3 мм/хв без та з накладанням механічних коливань. Як показали результати досліджень, накладання коливань викликає зменшення кількості диборидних волокон у міру збільшення швидкості кристалізації (табл. 1). Це може бути зумовлене зменшенням концентрації атомів Zr внаслідок активації процесів перемішування розплаву, що спричиняє зменшення кількості зародків волокон. Причому волокна змінюють напрямок кристалізації, що обумовлює їх хвилясту форму (рис. 3). Це можна пояснити тим, що за рахунок коливань зменшується концентрація атомів Zr у прошарку розплаву, який прилягає безпосередньо до фронту кристалізації  $\text{ZrB}_2$ . Активується дифузійний масоперенос атомів Zr і La уздовж фронту кристалізації.

Унаслідок зменшення концентрації атомів Zr у прошарку, що прилягає до фронту кристалізації матричної фази в проміжках між двома сусідніми волокнами  $\text{ZrB}_2$ , не виникає зародок нового волокна, а продовжують рости і збільшуватись у діаметрі вже раніше утворені волокна (рис. 4). Крім того, розподіл волокон за розмірами стає більш однорідним (рис. 4, б, в).

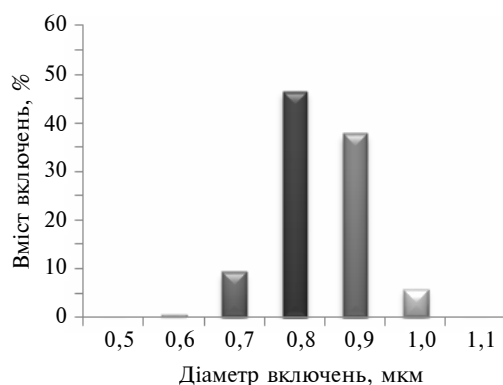
Для встановлення впливу механічних коливань на мікроструктуру кристалів, вирощених без та з накладанням механічних коливань за швидкості кристалізації 3 мм/хв, користувалися методом текстур дифрактометричних досліджень площин поперечних перетинів кристалів. Аналізом азимутального розподілу інтенсивності розсіяних рентгенівських променів встановлено, що механічне опромінення призводить до зростання розорієнтації субблоків і збільшення інтегральної ширини піків. Це можна пояснити збільшенням щільності дислокацій на границях субзерен, де розсіяння акустичної енергії відбувається найбільш інтенсивно (рис. 5).



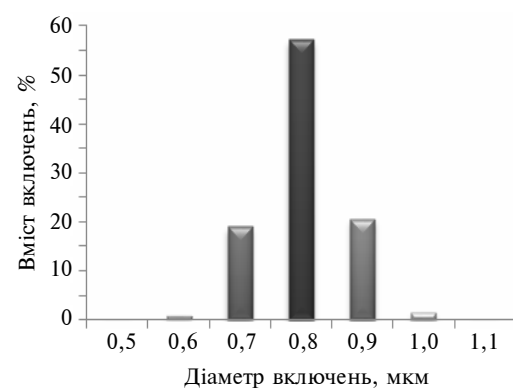
а

б

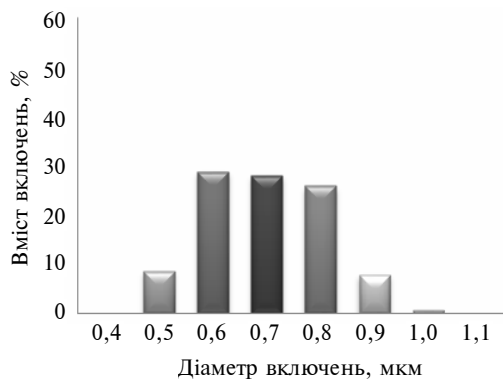
Рис. 3. Мікроструктура поздовжніх перерізів кристалів спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , вирощених без (а) та з накладанням (б) механічних коливань зі швидкістю кристалізації 3 мм/хв



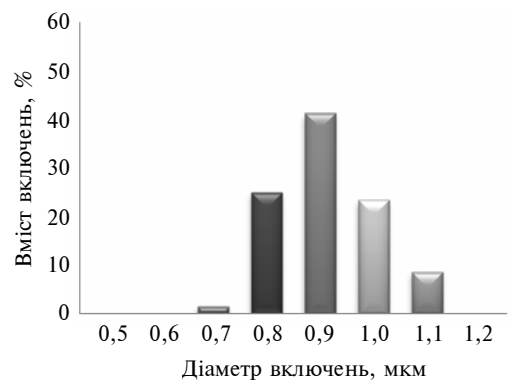
а



б



в



г

Рис. 4. Зміна розподілу за розмірами диборидних включень (волокон) в евтектичному сплаві системи  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , закристалізованому зі швидкістю 1 мм/хв (а, б) і 3 мм/хв (в, г) без (а, в) та з накладанням (б, г) механічних коливань

Аналіз текстури дифрактометричним методом із використанням прямих полюсних фігур показав, що для композиційного матеріалу  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  з армуючими дискретними волокнами  $\text{ZrB}_2$  дуже суттєвою характеристикою є розорієнтація, яка виникає в кожній структурній складовій (матриці та волокнах), а також між матрицею і армуючими волокнами. При цьому як матриця, так і волокна можуть складатися із неперервних або дискретно розорієнтованих об'ємів матеріалу (рис. 6).

Таке відхилення від основного напрямку росту фазових складових евтектичного сплаву [8] і виникнення субзерен з відмінною від початкової (в затравці) кристалографічною орієнтацією в монокристалі  $\text{LaB}_6$  (див. рис. 4) можна пояснити зміною швидкості росту окремих ділянок кристалу, що зумовлена інтенсивним перемішуванням окремих областей розплаву під дією механічних коливань. Тому розорієнтація блоків збільшується, а стрибкоподібна зміна швидкості руху фронту кристалізації призводить до збільшення відхилення від основного кристалографічного напрямку.

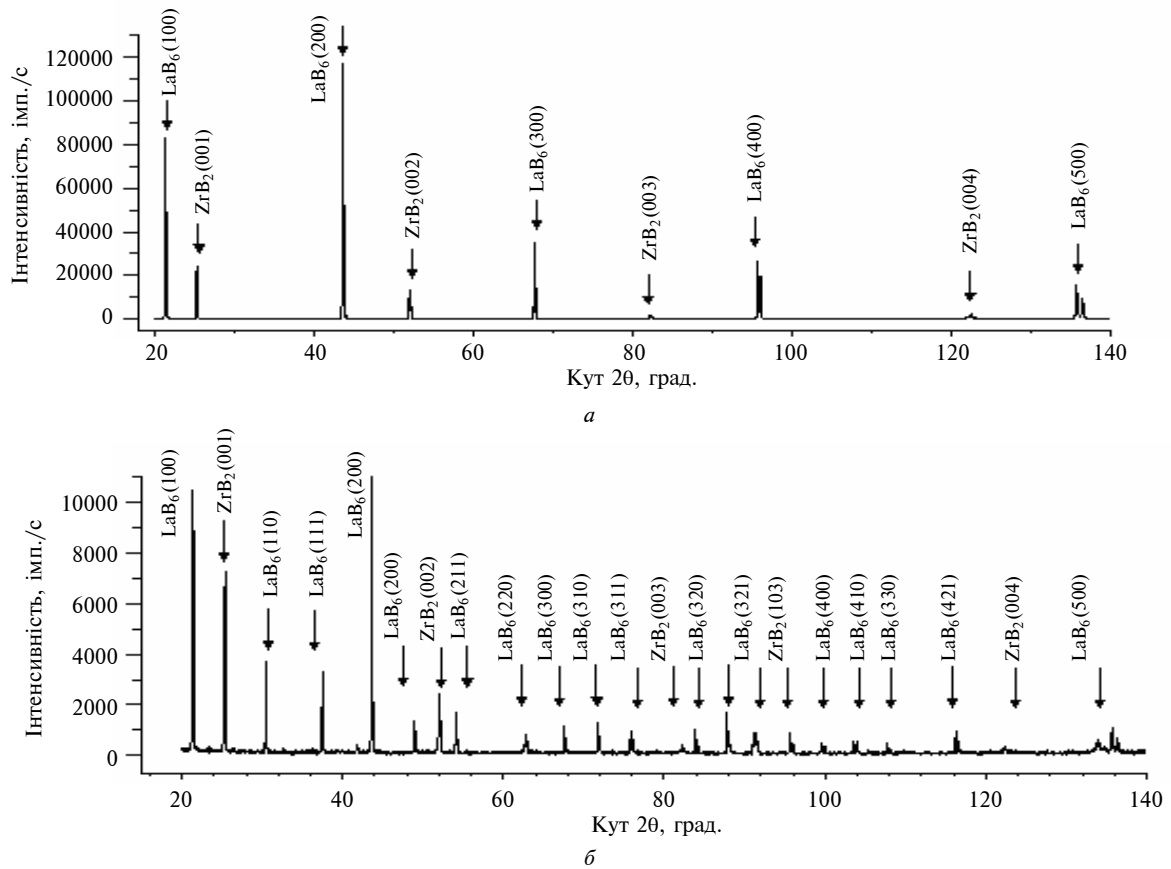


Рис. 5. Дифрактограма евтектичного сплаву системи  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ , отриманого за швидкості кристалізації 3 мм/хв без (а) та з накладанням (б) механічних коливань

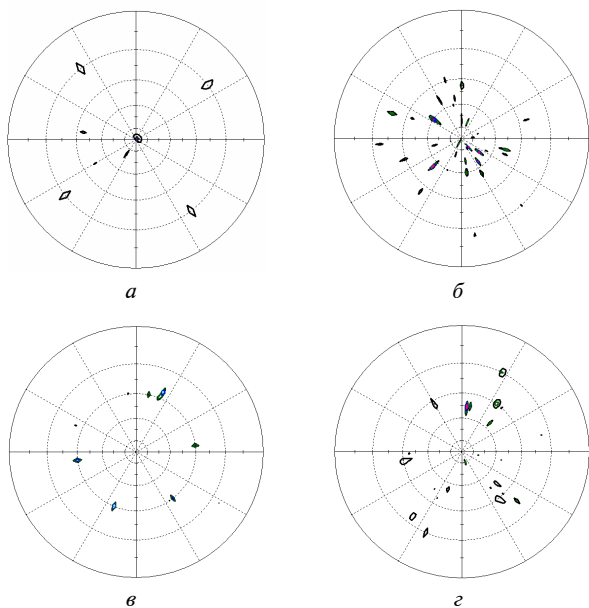


Рис. 6. Полісні фігури матричної фази  $\text{LaB}_6$  (а, б) й армуючих волокон  $\text{ZrB}_2$  (в, г) композита  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ , отриманого направленою кристалізацією із розплаву за швидкості 1 мм/хв без (а, в) та з накладанням (б, г) механічних коливань

Також було виявлено зменшення періоду ґратки бориду під час накладання механічних пружних коливань за швидкості кристалізації 1 та 3 мм/хв (табл. 2).

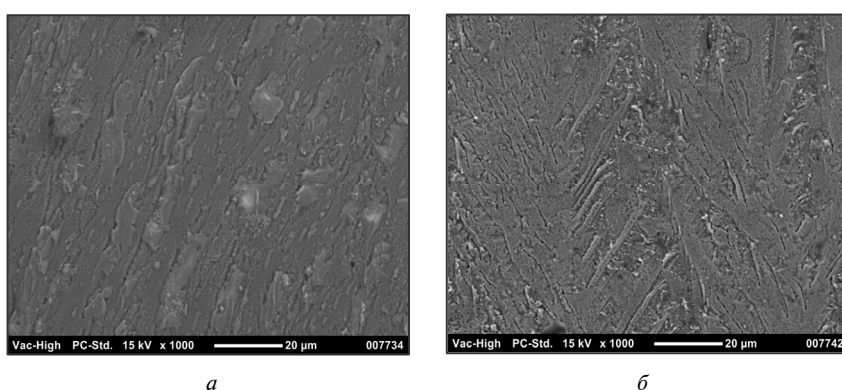
Оскільки перерозподіл атомів лантану між розплавом і кристалом, що росте, відбувається відповідно до коефіцієнта сегрегації, який переважно визначається будовою діаграм стану та дифузійними властивостями атомів розплаву, то в міру збільшення швидкості росту кристала концентрація атомів лантану збільшується [9].

Збудження механічних коливань у кристалі, на фронті кристалізації та в розплаві призводить до того, що концентрація надлишкових атомів лантану поблизу фронту кристалізації зменшується, що і зумовлює зменшення концентрації атомів лантану в вирощеному кристалі. Дефіцит La і надлишок бору є причиною дефектності структури [10], що своєю чергою призводить до зміни періоду ґратки.

Механічні коливання можуть змінювати форму та розміри зони розплаву в процесі

Таблиця 2. Період ґратки  $\text{LaB}_6$  і  $\text{ZrB}_2$ 

| Швидкість вирощування, мм/хв |                |                 |                |
|------------------------------|----------------|-----------------|----------------|
| 1                            |                | 3               |                |
| Умови вирощування            |                |                 |                |
| без опромінення              | з опроміненням | без опромінення | з опроміненням |
| $\text{LaB}_6$ , Å           |                |                 |                |
| 4,1550                       | 4,1574         | 4,1550          | 4,1512         |
| $\text{ZrB}_2$ , Å           |                |                 |                |
| 3,1559                       | 3,1629         | 3,1639          | 3,166          |
| 3,1559                       | 3,1629         | 3,1639          | 3,166          |
| 3,5195                       | 3,5193         | 3,5094          | 3,517          |

Рис. 7. Мікроструктура поверхні монокристалу  $\text{LaB}_6$ , вирощеного без (а) та з накладанням (б) механічних коливань

вирощування, що спричинятиме зміну теплових умов кристалізації [11]. Як видно з рис. 7, виступи на боковій поверхні кристала, вирощеного в умовах накладання механічних коливань, орієнтовані під кутом  $45^\circ$  до поздовжньої вісі кристала.

Таке розміщення виступів може свідчити про механічну природу їх формування внаслідок деформування ділянок зони розплаву, що прилягають до фронту кристалізації за рахунок дотичних напружень, які виникають у твердій фазі на фронті кристалізації і величина яких максимальна під кутом  $45^\circ$  за умови розповсюдження звукових коливань вздовж вісі кристала. З урахуванням того, що максимальні дотичні напруження в 2 рази менші за нормальні, то в першу чергу будуть відбуватись процеси зміни форми кристала внаслідок деформацій зсуву, а не відриву (під дією нормальних напружень), що і пояснює утворення виступів на боковій поверхні кристала під кутом  $45^\circ$ .

На орієнтацію виступів відносно напрямку вирощування може також впливати кристалографічна орієнтація кристала. Тому методами

рентгеноструктурного аналізу контролювався кристалографічний напрямок росту монокристалів гексабориду лантану, вирощеного без та з накладанням механічних коливань. Виявлено, що під час накладання механічних коливань відбувається відхилення напрямку росту кристала від основного на  $10\text{--}15^\circ$ , що значно менше, ніж кути, які утворюють виступи на циліндричній поверхні з віссю кристала. Деформування кристала гексабориду лантану під час механічних навантажень найбільш легко відбувається в площинах  $\{110\}$  та за напрямками  $\{100\}$ , які також розміщуються під кутом  $45^\circ$  до вісі кристала, що вирощується в напрямку  $\langle 100 \rangle$ . Тому причина виникнення виступів на циліндричній поверхні кристала пов'язується з механічними коливаннями розплаву, зумовленими зсувними деформаціями на фронті росту кристала та зміною форми розплаву, який прилягає до фронту кристалізації.

Термічна обробка показала, що зі збільшенням температури нагрівання щільність кристала зменшується (рис. 8). За рахунок швидкого охолодження нерівноважні вакансії не встигають видалятися з об'єму, і після досягнення критичного "пересичення" відбувається випадання нової фази — коагулювання вакансій, тобто пор.

Зменшення густини та збільшення пористості кристалів зі зростанням температури нагрівання під час термічної обробки може відбуватися внаслідок дії тиску газоподібних продуктів відновлення оксидів усередині закритих

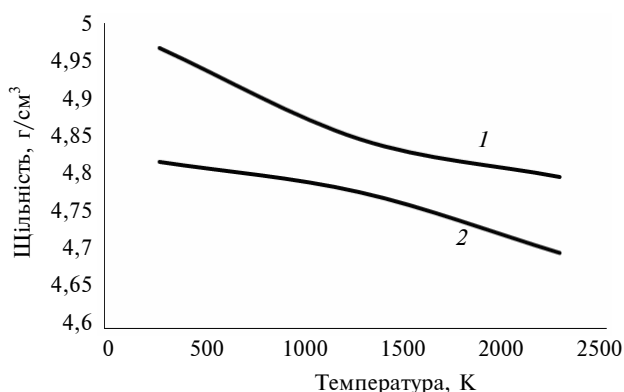


Рис. 8. Вплив температури відпалу на густину монокристалу  $\text{LaB}_6$ , вирощеного без (1) та з накладанням (2) механічних коливань

мікро- і нанопор. Але, за даними хімічного аналізу [6], температура кипіння оксидів бору становить  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , температура початку процесу відновлення оксидів лантану та цирконію –  $1100\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ , тому в розплаві й кристалі кисень методами мікрорентгеноспектрального аналізу та оже-аналізу не виявляється. Крім того, збільшення температури відпалу призводило б до збільшення розміру пор у кристалі за рахунок коалесценції, і пори виявлялися б металографічно навіть оптичними методами. Оскільки в монокристалах гексабориду лантану такі пори відсутні, а густина зменшується зі зростанням температури відпалу та подальшого загартування, то можна стверджувати, що зменшення густини пов'язане із загартуванням у кристалі вакансій, кількість яких зростає з підвищенням температури відпалування.

## Висновки

Виявлено, що накладання механічних коливань призводить до підсилення комірчастого росту евтектичних сплавів, що зумовлено підсиленням процесів коагуляції включень диборидної фази, які виникають перед фронтом

кристалізації, в агломерати, більші за критичні розміри зародка, який втрачає здатність розчинятися.

Встановлено, що накладання механічних коливань збільшує розміри та однорідність за розмірами волокон із дибориду перехідного металу в процесі спрямованої кристалізації евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ . Крім того, одночасне підвищення швидкості кристалізації та накладання механічних коливань спричиняє викривлення форми волокон і зменшення їх кількості в кристалі, що задовільно узгоджується з уявленнями про зменшення величини концентраційного переохолодження за рахунок перемішування розплаву перед фронтом кристалізації.

Методами мікрорентгеноспектрального та рентгенофазового аналізів доведено, що зменшення періоду ґратки задовільно пояснюється перерозподілом металевих атомів і атомів бору між розплавом і кристалом у рамках теорії концентраційного переохолодження.

Методами рентгенівської текстурдифрактометрії показано, що накладання механічних коливань призводить до відхилення як матричної, так і армуючої фаз від переважного кристалографічного напрямку росту, що задається кристалом-затравкою. Крім того, збільшується кількість волокон, розорієнтованих одне відносно одного, та зменшується розмір областей когерентного розсіювання як у матричній, так і в армуючій фазах.

Показано, що густина кристалів зменшується внаслідок виникнення дефектів кристалічної будови (вакансій, мікропор, дислокацій), кількість яких залежить від умов кристалізації та подальшої термообробки.

Доцільно продовжити дослідження впливу механічних коливань різної частоти і подальшої термічної обробки на структуру та властивості спрямовано закристалізованих монокристалів і керамічних композитів.

1. *Керамічні катодні вузли для електронно-променевих приладів* / П.І. Лобода, В.Я Шлюко, Ю.І. Богомол та ін. // Труды Междунар. конф. "Передовая керамика – третьему тысячелетию". – К., 2002. – С.142.
2. *I.M. Low et al., MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments.* IGI Global, 2013, 299 p.
3. *Лобода П.И. Зонная плавка порошковых тугоплавких материалов* // Проблемы специальной металлургии. – 1999. – № 2. – С. 59–714.
4. *Структура і властивості надтвердих матеріалів на основі псевдобінарних систем боридів, отриманих методом зонної плавки* / П.І. Лобода, Ю.І. Богомол, М.О. Сисоєв, Г.П. Кисла // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 5. – С. 30–34.

5. *Вплив* ультразвукової та термічної обробки на структурну досконалість монокристалів  $\text{LaB}_6$  / Г.П. Кисла, Ю.І. Богомол, О.П. Карасєвська, І.Ю. Криклива // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2008. – № 5. – С. 67–72.
6. *Лобода П.І.* Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю: Дис. ... док. техн. наук: 05.16.06. – К., 2004. – 212 с.
7. *С. Chen et al.*, "Oriented structure and crystallography of directionally solidified  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  eutectic", J. Amer. Ceramic Soc., vol. 81, pp. 237–240, 1998.
8. *Інтенсифікація* процесів лазерного спікання композиційних матеріалів енергією ультразвукових коливань / В.В. Джемелінський, Л.Ф. Головка, О.О. Гончарук, О.Д. Кагляк // Вібрації в техніці та технологіях. – 2009. – № 3. – С. 63–65.
9. *Вплив* кристалографічної орієнтації матриці і діаметра стрижнів на властивості спрямовано-закристалізованих евтектичних сплавів / П.І. Лобода, Г.П. Кисла, Ю.І. Богомол, М.О. Сисоєв // Металлофізика і новішіе технологии. – 2006. – 28 [спец. вып]. – С. 147–155.
10. *Взаимодействие* в системі  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  / С.С. Ордоньян, Ю.Б. Падерно, И.К. Хорошилова и др. // Порошковая металлургия. – 1983. – № 11. – С. 87–90.
11. *Рентгеновские* исследования боридов лантана / Н.Н. Журавлев, Р.М. Манелис, А.А. Грамм и др. // Там же. – 1967. – № 2. – С. 95–101.
12. *Абрамов О.В.* Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. – М.: Металлургия, 1972. – 256 с.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
25 вересня 2013 року