

П. И. Лобода, Ю. П. Стывбун, И. В. Сагайдак, В. В. Болбут

Выращивание и очистка кристаллов из порошка металлургического кремния

Резюме

Исследован процесс перекристаллизации порошка металлургического кремния в условиях бестигельной зонной плавки, установлены закономерности формирования структуры пористой пресовки перед фронтом плавления и механизм удаления примесей.

P. I. Loboda, Yu. P. Stovbun, I. V. Sagaydak, V. V. Bolbut

Growing and refining crystalls of powder metallurgical silicon

Summary

The recrystallization process of powder metallurgical silicon at crucibleless melting is studied. Structure formation pattern of porous compact at melting zone and mechanizm of impurities removing are established.

УДК 669.018.95:539.4.015:665.3:621.762.5

*Механізм зміцнення спрямовано армованого евтектичного сплаву  $LaB_6 - ZrB_2$  в широкому інтервалі температур*

П. І. Лобода, доктор технічних наук, професор

Ю. І. Богомол, кандидат технічних наук

Д. Ю. Єрмоленко

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

*Спрямовано закристалізовані евтектичні сплави  $LaB_6 - ZrB_2$  були одержані методом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок. Міцність на згин плавлених композитів досліджувалася в температурному інтервалі 20 – 1600 °С і досягає 957 МПа при 1600 °С. Показано, що міцність спрямовано армованих евтектичних сплавів  $LaB_6 - ZrB_2$  пов'язана: при температурах, близьких до температури навколишнього середовища, з механізмами розгалуження та блокування тріщин, а при підвищенні температури випробувань з виникненням та інтенсифікацією пластичної деформації по дислокаційному механізму в матричній та армуючій фазах композиту.*

Інтерес до боридної кераміки на основі гексабориду лантану викликаний перш за все використанням цього матеріалу в якості одного з найкращих термоелектронних емітерів [1]. Висока крихкість і, як наслідок, низька міцність стримують його широке

застосування в промисловості. Під час роботи катоду через більшу швидкість випаровування гексабориду лантану поверхня композиційного катоду покривається волокнами із дибориду, що різко погіршує емісійні характеристики. Оскільки композиційні матеріали з матрицею з  $\text{LaB}_6$  і волокнами із диборидів перехідних металів термодинамічно, термомеханічно і кінетично найбільш сумісні з гексаборидом лантану, то їх можна застосовувати для виготовлення конструкційних елементів катодно-підігрівних вузлів електронно-променевих та газорозрядних пристроїв, таких як струмовідводи, катодотримачі, нагрівачі тощо. Такі конструкційні елементи працюють в умовах швидкісного нагрівання охолодження та високих температур [2]. В зв'язку з цим актуальним є дослідження процесів, які відбуваються у матеріалі під час його деформації та руйнування, тобто актуальним є виявлення механізмів зміцнення спрямовано армованих композиційних керамічних матеріалів при високих температурах.

Механічні властивості керамічних композиційних матеріалів, досліджені в більшості робіт, відносяться, як правило, до кімнатних температур [3, 4]. Авторами у попередніх роботах були проведені дослідження високотемпературної міцності спрямовано армованих композитів  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  та  $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$  [5, 6]. Показано, що на відміну від композитів з матрицею із карбіду бору, фазові складові композитів з матрицею із гексабориду лантану мають сприятливу для підвищення пластичності взаємну кристалографічну орієнтацію. Системи проковзування дислокацій в матричній фазі із гексабориду лантану практично співпадають в просторі з системами проковзування в зміцнюючій фазі – монокристалічних диборидних волокон. Під час вирощування кристалів методом зонної плавки порошкових пористих заготовок відбувається глибока очистка від домішок матеріалу волокон і матриці, що може суттєво впливати на міцність, пластичність та механізми руйнування композитів. В попередній роботі [6] авторами було виявлено, що максимальна міцність (470 МПа) для спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  в температурному інтервалі 1000 – 1600 °С спостерігається при вирощуванні в напрямку  $\langle 100 \rangle$  матричної фази  $\text{LaB}_6$ . Оскільки в дибориді цирконію і гексабориді лантану відстані між атомами бору по границі розподілу волокно – матриця співпадають в більшій мірі, ніж в композиті  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ , то в роботі досліджено вплив температури на механічні властивості спрямовано армованих керамічних композитів  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ , вирощених в напрямку  $\langle 100 \rangle$  матричної фази  $\text{LaB}_6$  в інтервалі температур 25 – 1600 °С.

Спрямовано армовані композити вирощували способом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок [1]. Вихідними матеріалами були промислові порошки  $\text{ZrB}_2$  та  $\text{LaB}_6$  з чистотою 98 % (мас. частка) та середнім діаметром частинок ~ 4 мкм. Суміш порошоків  $\text{LaB}_6 - 15$  об. %  $\text{ZrB}_2$  готували 10-ти кратним протиранням через сито з розміром комірок 50 мкм. В якості пластифікатора використовували 2,5 % водний розчин полівінілового 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 поміщалися в модифіковану високочастотну установку “Кристалл 206” з індукційним нагріванням. Стержень закріплювали у нижній затискач, а у верхньому фіксували затравку із заданою кристалографічною орієнтацією матричної фази  $\text{LaB}_6$ . Зонну плавку проводили в атмосфері гелію з надлишковим тиском 1 атм. Кристали композитів  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  вирощували зі швидкістю 5 мм/хв у кристалографічному напрямку  $\langle 100 \rangle$  матричної фази із гексабориду лантану.

Випробування на міцність проводили при температурах 20 – 1600 °С на установці „Instron 4505” методом триточкового згину у вакуумі  $\geq 1,3 \times 10^{-3}$  Па. Швидкість навантаження складала 0,5 мм/хв, відстань між опорами 16 мм.

Мікроструктуру одержаних спрямовано армованих композитів, а також зламів вивчали з використанням скануючого «JEOL JSM-7001F» з EDS приставкою та трансмісійного електронного «SELMІ ПЕМ 125К» мікроскопів при збільшеннях від 20000 до 150000 в режимі світлопольного зображення.

Аналіз мікроструктури спрямовано закристалізованого сплаву  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  показав (рис. 1 а, б), що кристали представляють собою матрицю із гексабориду лантану з регулярно розташованими по поперечному перетину кристалу стержневими включеннями із дибориду цирконію. Волокна орієнтовані вздовж напрямку вирощування кристалу. Середній діаметр та середня відстань між волокнами склали, відповідно, 0,4 мкм та 0,6 мкм.

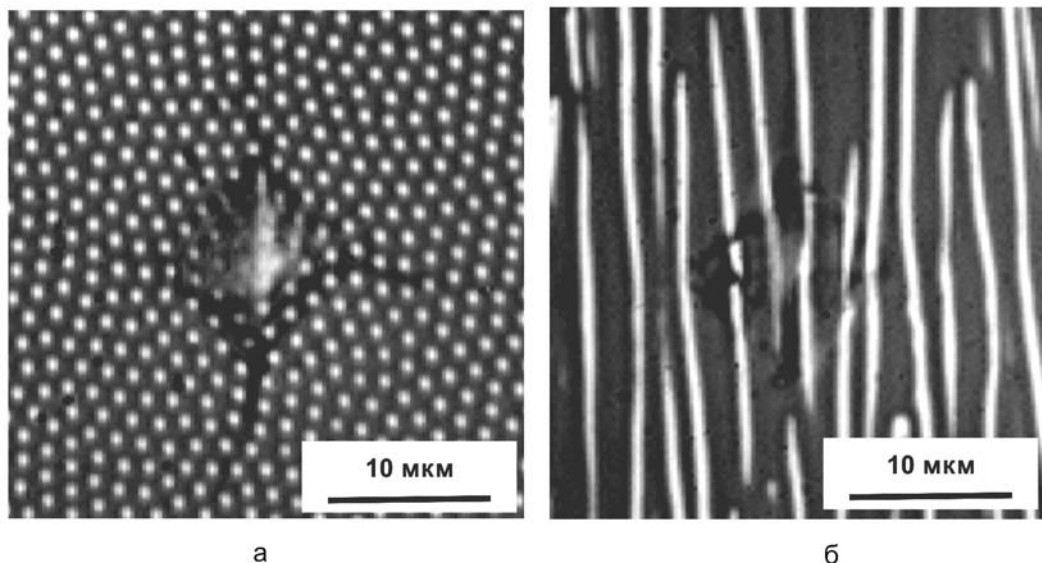


Рис. 1. Відбитки піраміди Вікерса на поперечному (а) та повздовжньому (б) перерізі спрямовано армованого композита  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ .

З метою аналізу механізмів зміцнення, які працюють у спрямовано армованих композитах при температурі навколишнього середовища, було проведено також дослідження тріщиностійкості евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ .

Відомо, що волокниста мікроструктура, яка формується при високих швидкостях росту, приводить до значного підвищення тріщиностійкості у напрямку перпендикулярному до волокон [7]. На поперечних перерізах спрямовано армованого композита  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  добре спостерігаються чітко виражені майже симетричні у всіх напрямках тріщини, що зароджуються з кутів відбитків піраміди Вікерса (рис. 1 а). Причому видно, що тріщини на своєму шляху огинають волокна і рухаються винятково по матриці. Тобто працює механізм розгалуження тріщини. Середня тріщиностійкість для цього випадку, визначена по методиці мікроіндентування [8], складає  $8,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Такі ж дослідження проведені на поздовжніх перерізах показують дещо іншу картину. Тріщини у напрямку, перпендикулярному до волокон майже не спостерігаються або вони зупиняють свій розвиток на границі розділу фаз і спрямовуються у паралельному до волокон напрямку (рис. 1 б). Ці тріщини, а також тріщини, що виникли у двох інших кутах відбитка піраміди Вікерса, під час навантаження рухаються і поступово затискаються на границі волокно-матриця завдяки внутрішнім стискаючим напруженням, що виникають в матричній фазі завдяки відмінності коефіцієнтів термічного розширення матриці з гексабориду лантану та волокон дибориду цирконію.

Таким чином працюють добре відомі механізми розгалуження та блокування тріщин, які характерні для стержневих та пластинчастих евтектичних матеріалів [7]. Механізм розгалуження тріщин стає можливим для керамічних композиційних матеріалів або з достатньо слабкою міжфазною поверхнею волокно-матриця, або завдяки наявності фази з низькою тріщиностійкістю [9]. Такою фазою в спрямовано армованому композиті  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  є гексаборид лантану, тріщиностійкість якого у чистому вигляді для монокристала не перевищує  $3,42 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  [10].

Для аналізу механізмів зміцнення керамічних композитів, які працюють при підвищених температурах, було проведено дослідження міцності на згин спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  в інтервалі температур  $20 - 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Вони показали, що міцність на згин композита  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  з матрицею, вирощеною в напрямку  $\langle 100 \rangle$  зростає з підвищенням температури (таблиця) і досягає  $957 \text{ МПа}$  при температурі  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Міцність на згин спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$   
при різних температурах випробувань

Температура $T$ , $^\circ\text{C}$	20	1000	1400	1600
Міцність $\sigma$ , МПа	695	717	834	957

Фрактографічними дослідженнями поверхні зломів при невеликих збільшеннях встановлено, що зі зростанням температури рельєфність і кількість глибоких виступів та впадин на поверхні руйнування зменшується. Зломи стають більш гладенькими і однорідними. Це може свідчити про те, що при підвищених температурах 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 композиту при кімнатній температурі зупиняються на границі розподілу матриця – включення (рис. 2 а) і для подальшого руйнування спрямовано армованого композиту необхідним є або руйнування волокна, або його огинання, що сприяє збільшенню енергії руйнування та міцності зразка в цілому. Це в черговий раз підтверджує, що при температурах близьких до температури навколишнього середовища найбільший вклад у міцність спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  вносить механізм розгалуження тріщин. При підвищенні температури випробувань частіше починає спостерігатися явище висмикування волокон з матриці і зміна характеру мікроструктури зломів (рис. 2 б, в).

Реалізація механізму висмикування визначається міцністю і досконалістю зв'язку на міжфазній поверхні "волокно – матриця". Тому важливим є напружено-деформований стан кожної фази під час випробувань, що визначається перш за все залишковими внутрішніми напруженнями. При нагріванні композиту під час випробування на міцність поступово проходить зняття внутрішніх стискуючих напружень в матричній і армуючих фазах, і тому висмикування волокон спостерігається частіше на поверхнях зломів (рис. 2 б, в). Міцність спрямовано закристалізованого композиту  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  при цьому збільшує свої значення завдяки підвищенню пластичності фазових складових – дибориду цирконію та гексабориду лантану, що дає можливість поступового переходу з крихкого на в'язкий механізм руйнування.

Підвищення пластичності матриці та волокон можна простежити завдяки дослідженню мікроструктури зломів зразків композита випробуваних при різних температурах (рис. 2 – 4), а також по кривих навантаження (рис. 5).

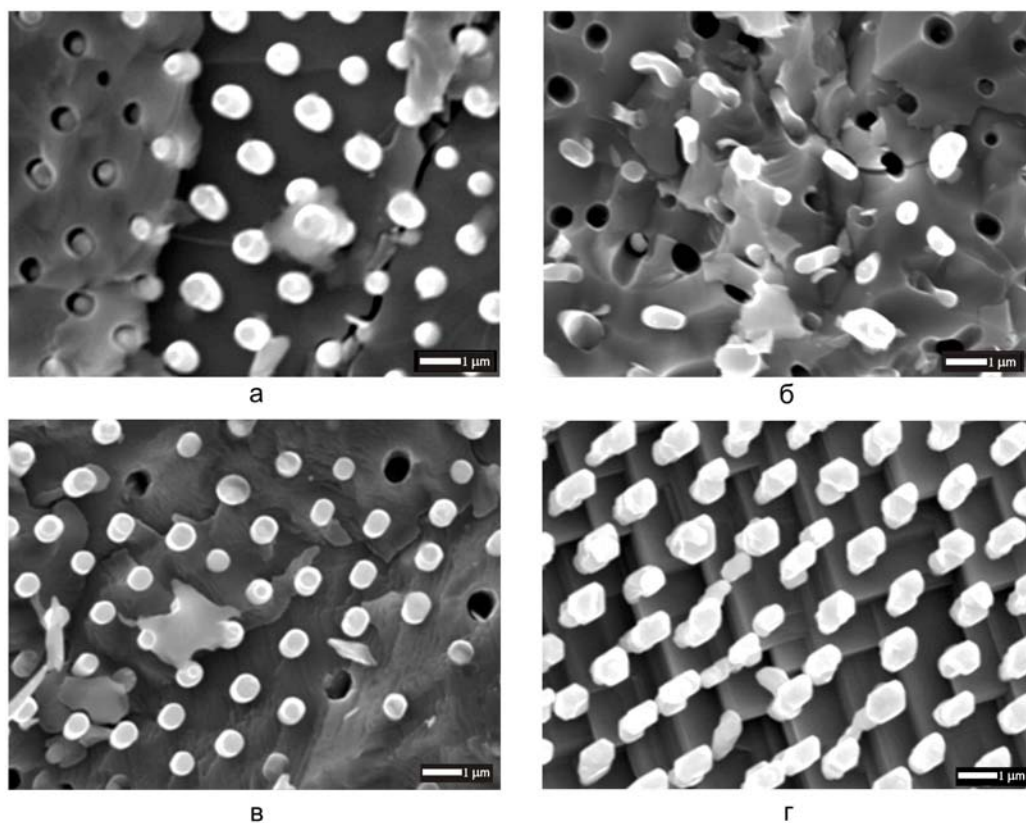
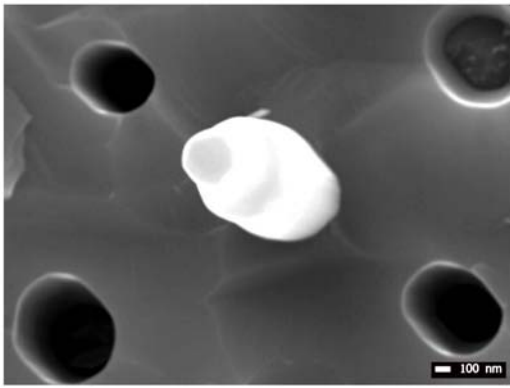


Рис. 2. Мікроструктура поверхні зломів спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6$ - $\text{ZrB}_2$  вирощеного в напрямку  $\langle 100 \rangle$  після випробувань. Температура - а - 20 °С, б - 1000 °С, в - 1400 °С та г - 1600 °С.

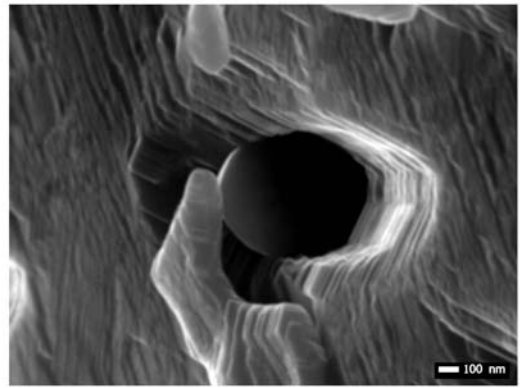
Дослідження мікроструктури зломів зразків випробуваних уже при кімнатній температурі показали, що у монокристалічних волокнах дибориду цирконію, хоч і в одиничних випадках, але спостерігається пластична деформація, яка виявляється в утворенні шийки на циліндричній поверхні волокна, а також у висмикуванні поодиноких волокон з матриці (рис. 2 а, 3 а). Хоча основний об'єм зразка показує чисто крихкий характер руйнування зразків. Це підтверджує і вигляд кривої навантаження для зразка випробуваного при температурі 25 °С (рис. 5).

З підвищенням температури випробувань до 1000 °С кількість пластично деформованих волокон  $\text{ZrB}_2$  з характерними шийками на циліндричній поверхні, а також кількість пустот у матричній фазі, що залишилися після висмикування волокон на зломах, значно збільшується (рис. 2 б). Вигляд кривої навантаження при цьому також характерний для крихкого руйнування зразків (рис. 5).

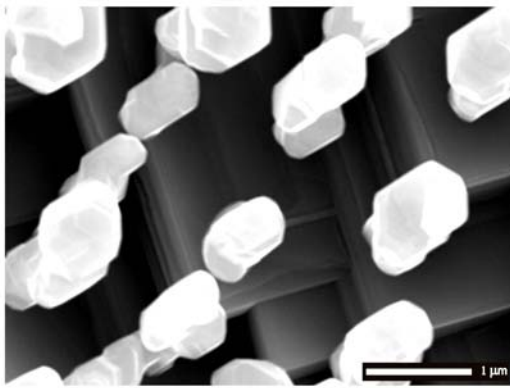
При збільшенні температури випробувань до 1400 °С на поверхні матричної фази композиту починає спостерігатися утворення сходинок та ямок на поверхні руйнування (рис. 2 в, 3 б), симетрія розташування яких відповідає симетрії розташування в просторі систем найбільш легкого проковзування дислокацій, площин (011) та напрямків  $\langle 001 \rangle$  кристалічної ґратки гексабориду лантану. Площини проковзування виходять і на бокову поверхню каналів, що утворились внаслідок висмикування та руйнування волокон (рис. 3 б). Криві навантаження і для цього випадку характерні для крихкого руйнування (рис. 5).



а



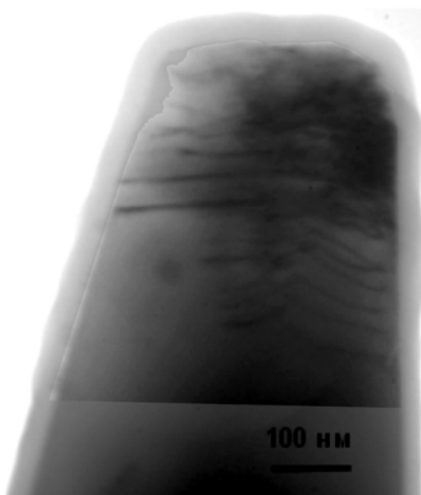
б



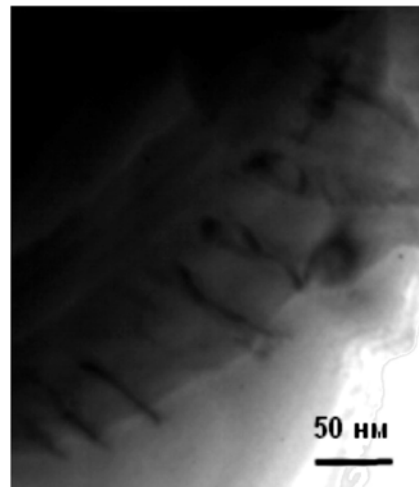
в

Рис. 3. Мікроструктури зломів спрямовано закристилизованого композита  $\text{LaB}_6$  -  $\text{ZrB}_2$  після випробування на згин. Температура – 20 (а), 1400 (б) та 1600 °С (в).

Дослідженнями мікроструктури волокон дибориду цирконію за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що волокна, зруйновані при температурі 1400 °С, мають розгалужену дислокаційну картину (рис. 4 а). Причому по мірі збільшення ступеня деформації волокна збільшується густина і нахил



а



б

Рис. 4. Мікроструктура волокна  $\text{ZrB}_2$  (а) і матриці  $\text{LaB}_6$  (б), зруйнованих при температурі 1400 °С (ТЕМ).

дислокаційних ліній відносно вісі волокна. Біля зони руйнування дислокаційні лінії перетинаються і їх густина максимальна, що може бути свідченням реалізації механізму деформаційного зміцнення у монокристалічних волокнах дибориду цирконію при температурі випробувань 1400 °С і сприяє підвищенню міцності композита в цілому (таблиця). Така поведінка волокон диборидів перехідних металів підтверджує результати отримані авторами у попередній роботі [6], в якій було виявлено деформаційне зміцнення у монокристалічних волокнах дибориду титану під час високотемпературної деформації.

Після проведення випробувань на згин спрямовано закристалізованого композиту  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  при температурі 1600 °С на мікроструктурах зломів спостерігається інтенсивна пластична деформація матричної фази  $\text{LaB}_6$  та армуючих волокон  $\text{ZrB}_2$  (рис. 2 г, 3 в). Причому, на відміну від випробувань при усіх інших температурах, не зафіксовано жодного випадку висмикування волокон з матриці, що свідчить про підвищення сил зв'язку між матрицею та волокнами і пояснює підвищення міцності зразків при цій температурі (таблиця). Висмикування волокон не спостерігається, бо напруження, необхідні для пластичного деформування волокон, менші за зусилля, необхідні для подолання сил тертя між матрицею і волокном.

Пластична деформація матричної фази виражається у тому, що вся її поверхня покрита дислокаційними сходишками правильної прямокутної форми, які відповідають площині (110) об'ємноцентрованої кубічної кристалічної ґратки гексабориду лантану в напрямку  $\langle 100 \rangle$ , що свідчить про інтенсивне проходження дислокацій по системах найбільш легкого проковзування (рис. 2 г, 3 в). Причому на макрорівні при невеликих збільшеннях зміни форми зразків, випробуваних при 1600 °С, не спостерігається, тому в даному випадку ми можемо говорити тільки про мікропластичну деформацію в матриці, яка сприяє релаксації внутрішніх мікронапружень, викликаних наявністю дислокацій.

Дослідження мікроструктури композиту, зруйнованого при температурі 1600 °С, за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії також показали наявність дислокацій у матричній фазі  $\text{LaB}_6$  (рис. 4 б).

Що стосується волокон дибориду цирконію, то в даному випадку ми спостерігаємо також наявність великої кількості сходинок правильно ограненої шестикутної форми, яка відповідає базисній площині гексагональної кристалічної ґратки  $\text{ZrB}_2$  (рис. 3 в).

Характер кривої навантаження для зразків, що були випробувані на згин при температурі 1600 °С, також свідчить про наявність пластичної деформації. Про це говорить, по-перше, значне зменшення кута нахилу кривої, а значить і значення модуля пружності композиту. По-друге, криву навантаження можна умовно розділити на дві ділянки: перша відповідає за чисто пружну деформацію, а друга за початок пластичної деформації (рис. 5). Тобто, можна стверджувати, що при температурі близькій до 1600 °С відбувається перехід від

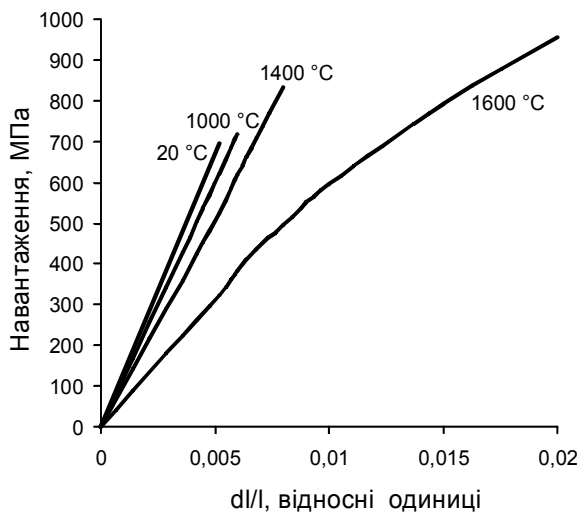


Рис. 5. Вигляд кривих навантаження при випробуванні на згин спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  в інтервалі температур 20 – 1600 °С.

крихкого до в'язкого руйнування для спрямовано армованого композиційного матеріалу  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  і в певній мірі для матричної фази цього композиту у монокристалічному стані, оскільки об'ємна доля  $\text{LaB}_6$  складає 85 %.

Таким чином можна зробити висновок, що зміцнення спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ , що представляє собою монокристалічну матрицю із однієї тугоплавкої сполуки армовану монокристалічними волокнами іншої тугоплавкої сполуки, у температурному інтервалі 20 – 1600 °С пов'язане: при температурах, близьких до температури навколишнього середовища, з механізмами розгалуження та блокування тріщин, а при підвищенні температури випробувань з виникненням та інтенсифікацією пластичної деформації по дислокаційному механізму в матричній та армуючій фазах композиту. Причому у монокристалічних волокнах дибориду цирконію при підвищених температурах працює також механізм деформаційного зміцнення. Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що температура в'язко-крихкого переходу для даного матеріалу знаходиться не нижче за 1600 °С.

### Література

1. Loboda, P. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials. // Powder Metall. Met. Ceram. – 2000. – 39(9 – 10), 480 – 486.
2. Патент 766088 (Японія), МКИ H01J 037/30. Electron gun and electron-beam transfer apparatus comprising same. / M. Nakasuji (Японія), Nikon Corporation. – Заявл. 16.12.96; Опубл. 09.06.98. – 22 с.
3. Min G., Gao R., Yu H. Mechanical Properties of  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  Composites. – Key Engineering Materials 297 – 300, 2005. – P. 1630 – 1638.
4. Paderno Yu., Paderno V., Filippov V. Some Peculiarities of Eutectic Crystallization of  $\text{LaB}_6 - (\text{Ti,Zr})\text{B}_2$  Alloys. // J. Solid State Chemistry. – 2000. – 154, 1. – P. 165 – 167.
5. Bogomol I., Nishimura T., Vasyuk O. Microstructure and high-temperature strength of  $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$  composite prepared by a crucibleless zone melting method. // J. Alloys Compounds. – 485, 1 – 2. – 2009. – P. 677 – 681.
6. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Нестеренко Ю.В. Зміцнення спрямовано армованих композитів в умовах високих температур // Металознавство та обробка металів. – 2010. – № 1. – С. 17 – 23.
7. Oliete P.B., Pena J.I., Larrea A. Ultra-High-Strength Nanofibrillar  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{YSZ}$  Eutectics // Adv. Mater. – 19. – 2007. – P. 2313 – 2318.
8. Shetty D. K., Wright I. G., Mincer P. N. Indentation Fracture of WC-Co Cermets. // J. Mater. Sci. – 20. – 1985. – P. 1873 – 1882.
9. Llorca J., Singh R.N. Influence of Fiber and Interfacial Properties on Fracture Behavior of Fiber-Reinforced Ceramic Composites. // J. Am. Ceram. Soc. – 74, – 1991. – P. 2882 – 2890.
10. Loboda P.I., Kysla H.P., Dub S.M. Mechanical properties of the monocrystals of lanthanum hexaboride. // Materials Science. – 45, 1. – 2009. – P. 108 – 113.

Одержано 25.04.11

П. И. Лобода, Ю. И. Богомол, Д. Ю. Ермоленко

### Механизм упрочнения направленно армированного эвтектического сплава $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ в широком интервале температур

#### Резюме

Направленно закристаллизованные эвтектические сплавы  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  были получены методом бестигельной зонной плавки неспеченных пористых прессовок. Прочность на изгиб



плавляемых композитов исследовалась в температурном интервале 20 – 1600 °С и достигает 957 МПа при 1600 °С. Показано, что прочность направленно армированных эвтектических сплавов  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  ассоциируется: при температурах, близких к температуре окружающей среды, с механизмами разветвления и блокирования трещин, а при повышении температуры испытаний с возникновением и интенсификацией пластической деформации по дислокационному механизму в матричной и армирующей фазах композита.

P.I. Loboda, Yu.I. Bogomol, D.Yu. Iermolenko

### The strengthening mechanism of the directionally reinforced $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ eutectic alloy in wide temperature interval

#### Summary

The directionally solidified  $\text{LaB}_6$ - $\text{ZrB}_2$  eutectic alloy was prepared by a floating zone method, based on crucibleless zone melting of compacted powders. The bending strength of the melted eutectic  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  composite was evaluated in the temperature range 20 – 1600 °C and reached 957 MPa at 1600 °C. It is shown that the durability of the directionally reinforced  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  eutectic alloy associated: at near ambient temperature, with bridging and cracks deflection strengthening mechanisms, and at increasing temperatures with the origin and intensification of plastic deformation by a dislocation mechanism in the matrix and fibers of the composite.

### *Шановні колеги!*

**Триває передплата на науково-технічний журнал  
«Металознавство та обробка металів» на 2011 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 – 20 грн., передплата на рік – 80 грн.

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

банк УДК в м. Києві, р/р 31252272210215, МФО 820019.

Отримувач – ФТІМС НАН України, ЗКПО 05417153,

з посиланням на журнал "МОН".

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