МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Навчально-науковий інститут комп’ютерної фізики та енергетики

Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології

Пояснювальна записка

до дипломної роботи

за освітньо-кваліфікаційним рівнем «магістр»

на тему: «Еволюція формування регулярної структури in-situ композитів»

Виконала: студентка 6 курсу
магістратури групи НФ-61
Лобанова Єлизавета Сергіївна

Спеціальність 105 Прикладна
фізика та наноматеріали

Освітня програма: Прикладна
фізика нетрадиційної енергетики

Керівник: к.ф.-м.н, доцент
Семененко Володимир Єгорович

Харків – 2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

Факультет ННІ комп'ютерної фізики та енергетики
Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології
Рівень вищої освіти (освітньо-кваліфікаційний рівень) магістр
Спеціальність 105 - Прикладна фізика та наноматеріали

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Олександр КУЛИК
підпис прізвище
"15" вересня 2022 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ)

Лобанова Єлизавета Сергіївна
(прізвище, ім'я, по батькові студента)

1. Тема роботи: Еволюція формування регулярної структури in–situ композитів

керівник роботи: Семененко Володимир Єгорович, канд. фіз.-мат. наук, доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від "03" жовтня 2022р. №4201-5/1669

2. Строк подання студентом роботи: 20.11.2022р.

3. Перелік питань, які потрібно розробити:

Провести тематичний пошук та аналіз літературних джерел по темі проєкту. Розглянути особливості формування регулярної структури in-situ композитів на тугоплавкій основі. Провести макро- та мікроструктурний аналіз злитків сплавів, тугоплавкий метал - фаза втілення. Обгрунтувати вплив параметрів структуроутворення на твердіння базової і металевої фаз. Надати рекомендації щодо структуроутворення in-situ композитів з керованою мікроструктурою, їх термостабільності передплавильних температур, їх використання в якості матеріалів ракетно-космічної техніки, елементів сонячної енергетики, тощо.

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1	Проведення тематичного пошуку та аналіз літературних джерел по темі проекту.
2	Розглянути особливості формування регулярної структури in-situ композитів на тугоплавкій основі згідно з діаграмою стану евтектичних сплавів.
3	Виявлення впливу критеріїв структуроутворення (градієнта температур, швидкості кристалізації, чистоти компонент) на формування керованої макро та мікроструктури
4	Порівняльна характеристика методів спрямованої кристалізації, виявлення приорітету електронно-променевої зонної кристалізації.
5	Проведення макро та мікро структурного аналізу злитків сплавів, тугоплавкий метал – фаза втілення. Обгрунтування впливу параметрів структуроутворення на твердіння базової і ведучої металевої фази на дисперсність композиції, їх морфологію тощо.
6	Рекомендації щодо структуроутворення in –situ композитів з керованою мікроструктурою їх термостабільності передплавильних температур, їх використання в якості матеріалів ракетно-космічної техніки, елементів сонячної енергетики, тощо.

5. Дата видачі завдання _____

Студентка _____ Лобанова Є.С.

підпис ініціали, прізвище

Керівник роботи _____ доц. Семененко В.Є.

підпис ініціали, прізвище

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА АБРЕВІАТУР

ФК —фронт крфсталізації

ІП — індукційне плавлення

ЕПЗП — електронно-променеве зонне плавлення

МЗТ — метод зварювання тертям

БМ — базовий метал

РЕФЕРАТ

Лобанова Єлизавета Сергіївна «Еволюція формування регулярної структури in–situ композитів» (випускна робота «магістра»). – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2022 – 47с.

Робота складається з вступу, трьох розділів, висновків; містить 17 рисунків, 3 таблиці, перелік використаних джерел з 21 найменування.

Дипломна робота має оглядовий характер, проаналізовано сучасний стан виготовлення високотемпературних природних композитів, їх фізико-механічні властивості. Показано перспективність електронно-променевої кристалізації квазіевтектичних тугоплавких сплавів для створення структурно стабільних високотемпературних матеріалів, які можливо використовувати в аерокосмічній техніці, нетрадиційних енерготехнологіях, сонячній енергетиці, а також в якості матеріалів матриці штампів високотемпературного пресового устаткування.

Ключові слова: композитні in-situ матеріали, спрямована електронно-променева кристалізація, структуроутворення, дисперсність фаз, термічна стабільність.

ABSTRACT

Lobanova Yelyzaveta Serhiivna "Evolution of the formation of regular structure of in-situ composites" (master's thesis) - Kharkiv: V. N. Karazin Kharkiv National University, 2022 - 47 p.

The work consists of an introduction, three chapters, conclusions; contains 17 figures, 3 tables, a list of references with 21 names.

The thesis has a review character, analyzed the current state of manufacturing of high-temperature natural composites, their physical and mechanical properties. The prospects of electron-beam crystallization of quasi-eutectic refractory alloys for the creation of structurally stable high-temperature materials that can be used in aerospace engineering, non-traditional energy technologies, solar energy, as well as matrix materials for high-temperature pressing equipment are shown.

Keywords: composite in-situ materials, directed electron beam crystallization, structure formation, phase dispersion, thermal stability.

ЗМІСТ

Вступ 8

РОЗДІЛ 1. ВИКОРИСТАННЯ IN-SITU КОМПОЗИТІВ У ЯКОСТІ МАТЕРІАЛІВ З ВИСОКОЮ ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЮ 10

1.1 Надвисокотемпературні композити на основі Nb-силіциду 10

1.2 Вплив умов кристалізації на розподіл танталу в молібдені та вольфрамі при електронно-променевій зонній плавці 14

1.3 Наноповерхневе композитне покриття, армоване наночастинками Ta2C та Al2O3 17

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ IN-SITU КОМПОЗИТІВ 26

2.1 Спрямована кристалізація 26

2.2 Установка для спрямованої кристалізації 27

2.3 Отримання композитів з регулярною структурою 29

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІЖДЕННЯ ЕВОЛЮЦІЇ ФОРМУВАННЯ РЕГУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ IN-SITU КОМПОЗИТІВ 33

3.1 Вихідні маткріали так експериментальні методики 33

3.2 Дослідження отриманих результатів 33

3.3 Висновок 42

ВИСНОВКИ 44

ВСТУП

Ефективний захист приладів і обладнання, що працюють в зонах високих температур, від руйнівного впливу агресивних середовищ завжди був актуальною проблемою для найважливіших галузей промислової економіки: оборонної, ракетно-космічної, енергетичної та інших. Доцільність створення нових високотемпературних матеріалів для задоволення потреб цих галузей промисловості обумовлена зростаючими вимогами споживачів і необхідністю поліпшення умов експлуатації і зниження виробничих енерговитрат. Сучасна тенденція розвитку виробництва високотемпературних матеріалів на світовому рівні спрямована на розробку ресурсозберігаючих композитів нового покоління з високою вогнестійкістю і термостійкістю, при цьому забезпечуючи поліпшену якість кінцевих продуктів.

Підвищення робочої температури конструкційних матеріалів можливо за рахунок використання в якості основи тугоплавких металів. W, Ta, Nb, Mo мають високу температуру плавлення, проте чисті тугоплавкі метали за характеристиками міцності і радіаційної стійкості не можуть задовольнити вимогам експлуатації елементів ракетно-космічної або військової техніки. Такі карбідоутворюючі елементи як Zr, Ti, Nb і сполуки на їх основі призводять до підвищення тепло- і зносостійкості, зниження швидкості повзучості, зменшення радіаційного розпухання. Необхідні конструкційні матеріали зі стабільною дрібнодисперсною мікроструктурою в умовах впливу високих температур і теплових ударів. При температурах вище 1500 К карбіди є найбільш термодинамічно стабільними фазами втілення завдяки наявності міцного ковалентного σ-зв'язку, утвореного заповненням орбіталей p^6, що визначає ефективність високотемпературного зміцнення карбідів. На сьогоднішній день недостатньо вивчені методи підвищення жароміцності і зносостійкості матеріалів за рахунок гетерогенізації структури твердих сплавів на тугоплавній основі. Наявні дані обмежуються в основному системами з неоднорідною макро- і мікроморфологією, схильними до коагуляції при температурах вище 0,7 $T_{плав}$. Важливо зберегти деформаційне зміцнення і пригнічувати процеси

рекристалізації. У зв'язку з цим представляють інтерес дослідження структурно стабільних матеріалів, аж до температур передплавлення. В евтектичних мікрокомпозитах можливі зміни мікро- і макроморфології фаз в процесі контрольованих фазових перетворень.

Метою роботи являється дослідження еволюції формування регулярної структури in-situ композитів на основі тугоплавких металів задля створення надчистих матеріалів з високою термостабільністю, здатних працювати в жорстких умовах. У роботі досліджувалися системи тугоплавкий метал - фаза втілення з метою можливості отримання в них контрольованої регульованої композиційної мікроструктури, що призначена для висототемпературних випробувань.

РОЗДІЛ 1. ВИКОРИСТАННЯ IN-SITU КОМПОЗИТІВ У ЯКОСТІ МАТЕРІАЛІВ З ВИСОКОЮ ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЮ

1.1 Надвисокотемпературні композити на основі Nb-силіциду

Композити на основі Nb-силіциду є багатообіцяючими через їх низьку щільність, високу в'язкість руйнування та хороші втомні характеристики. Крім того, вони можуть бути відлиті і оброблені механічною обробкою. Попередні характеристики повзучості та окислення вказують на те, що композити на основі Nb-силіциду при істотному подальшому розвитку можуть бути інтегровані в конструкції турбінних лопаток з істотними перевагами у вазі і економії охолоджуючого повітря в порівнянні з конструкціями лопаток з суперсплаву третього покоління на основі Ni. Нещодавно було опубліковано кілька обширних оглядів прогресу в розробці композитів на основі силіциду Nb [2,3,4] а також технічних робіт щодо фазових рівноваг, механічних властивостей та окислювальної поведінки цих сплавів. [5, 6]

Основи композитів in situ на основі Nb-силіциду

Силіцидні композити, на основі Nb складаються з металевого твердого розчину на основі Nb з об'ємною часткою від 0,35 до 0,6; Решта — силіциди Nb_3Si та/або Nb_5Si_3. Основою для in-situ композитів на основі Nb-силіцидів є кінець бінарної фазової діаграми Nb-Si. Більшість Si перебувають у фазах силіциду; B (Nb), як правило, лише 1 ат.%. Були досліджені склали сплавів, що містять 12-25% Si. У цих композитах спостерігається внутрішня термодинамічна стабільність фаз. Невелика об'ємна частка (< 0,15) фази Лавеса на основі $NbCr_2$ додається до деяких композитів для підвищення стійкості до окислення. [2, 3] Типовий склад Nb-19Ti-4Hf-13Cr-2Al-4B-16Si показано на рисунку 1. Цей композит складається з (Nb) з об'ємною часткою 0,55, грубозернистого (~100 мкм) Nb_5Si_3 з об'ємною часткою 0,35 та дрібнозернистого (~10 м) $NbCr_2$ з об'ємною часткою ~ 0,10. З присутніх Ti і Hf, Nb легко замінюється у всіх фазах Nb_5Si_3 з Hf і Ti у твердому розчині зазвичай називається Nb_5Si_3 та $NbCr_2$. Порівняно повний набір властивостей був

описаний для раннього композиту на основі Nb-силіциду, (композит металу та силіциду), який має склад Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2A1-16Si. [7]

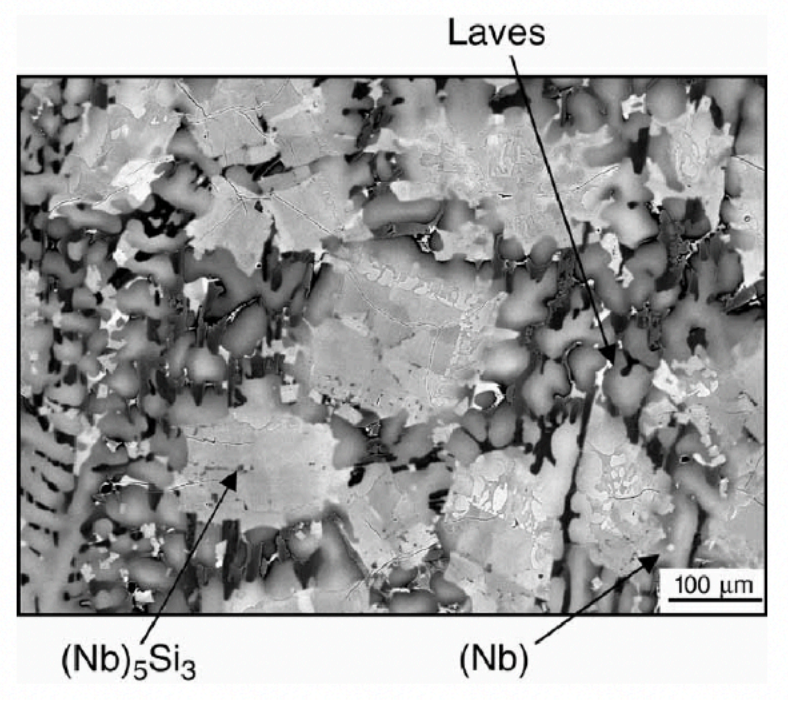


Рис. 1. Електронна мікроскопія з зворотним розсіюванням електронного зображення мікроструктури поперечного перерізу направлено кристалізованого силицидного композиту Nb, що складається з (Nb), $(Nb)_5Si_3$ і фази Лавеса типу Cr_2 (Nb). Зразок взято зі сплаву Nb-19Ti-4Hf-13Cr-2Al-4B-16Si. [1]

Методи обробки композитів на основі Nb-сліциду

Злитки, отримані методом індукційного плавлення (ІП) та лиття, піддавали гомогенізаційній термічній обробці при 1300°С протягом 24 год, а потім 1400°С протягом 76 год в інертній атмосфері. Після гомогенізаційної обробки злитки поміщали в банки Мо і піддавали гарячому екструдуванню або при 1350°С із співвідношенням екструзії 6:1, або при 1400°С із співвідношенням екструзії 6:1. У литому стані сплави містили $(Nb)_5Si_3$ та (Nb). Крім того, сплави з більш високим вмістом Cr містили фазу Лавеса Cr_2Nb. Сплав 1 показав дуже тонку, однорідну евтектичну мікроструктуру в литому стані. Інші сплави, які містили

більш високі концентрації Si і (Si + Ge), демонстрували велику грановану первинну фазу силіциду $(Nb)_5Si_3$ в литому стані. На рисунку 2 показана еволюція мікроструктури сплаву Nb-19,5Ti-13Cr-17,5Si-2Hf-2Al-1,2 Sn (сплав 2) на різних стадіях обробки. У стані світлою фазою є Nb, сірою граничною фазою є $(Nb)_5Si_3$, а чорною фазою є фаза Лавеса. Після гомогенізаційної обробки фаза Лавеса стала більш грубою і сферичною.

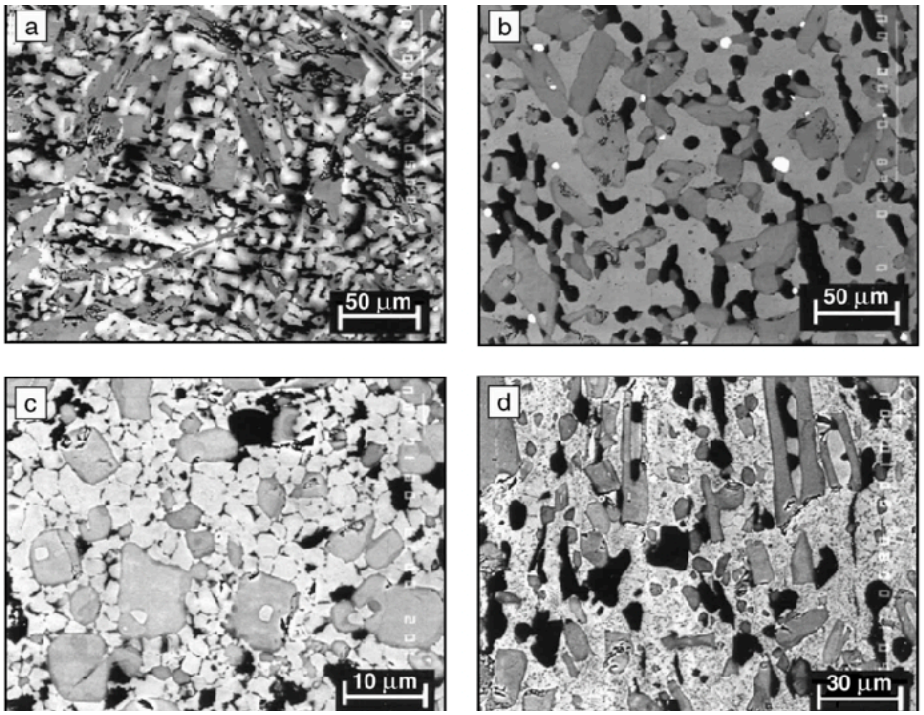


Рис. 2. Зміна мікроструктури в сплаві в наступних умовах: а) у вигляді лиття, б) гомогенізований (1300°C/24 год, 1400°C/76 год) і в), г) екструдований (1350°C при 6:1 співвідношенні), поперечні і поздовжні перерізи відповідно. Світла фаза — Nb, сіра фаза — $(Nb)_5Si_3$, а чорна фаза — фаза Лавеса типу $Cr_2(Nb)$. [1]

In-situ омпозити на основі силіциду Nb є перспективними кандидатами для високотемпературних застосувань у турбінних двигунах. Аеродинамічні профілі із жароміцних сплавів на основі нікелю в даний час мають максимальну робочу температуру поверхні 1150 °C; для майбутніх конструкцій турбін потрібні матеріали, здатні працювати при температурах вище 1300 °C. Джон

Левандовськи з Університету Кейс Вестерн Резерв дослідив, що новітні композити на основі Nb-силіцидів продемонстрували чудовий прогрес у розробці технологій обробки, стійкості до розриву, характеристики руйнування і росту втомних тріщин, стійкості до окислення і що покриття, включаючи сполучні покриття. композити на основі силіциду Nb забезпечують більш високу температурну стійкість при більш низькій щільності.

Ключові технічні проблеми пов'язані з обробкою, стійкістю до тривалого окислення та опором до повзучості та розриву. Значна частина досліджень композитів на основі силіциду Nb була зосереджена на розробці фундаментального розуміння механічних властивостей та стійкості до окислення.

В області обробки для отримання композитів на основі силіциду Nb успішно використовувалися лиття по виплавлюваних моделях, спрямована крфсталізація, індукційна плавка і гаряча екструзія. Розробки прес-форм для лиття під тиском показали чудовий потенціал для лиття тонкостінних профілів. Питома здатність композитів на основі силіциду Nb до повзучості і розриву перевищує таку у сплавів на основі Ni, оскільки композити на основі силіциду Nb мають щільність на 20% нижче, ніж у найсучасніших суперсплавів. Однак для задоволення майбутніх вимог до турбіни потрібне подальше збільшення на 2 параметри Ларсона-Міллера. Стійкість до окислення існуючих композитів з силіциду Nb достатня для проведення короткострокових випробувань двигуна, але для задоволення довгострокових вимог до конструкції потрібні подальші вдосконалення. Досягнення довгострокової мети окислення (<25 мкм за 100 год окислювальної витримки при 1315°C) при одночасному збереженні необхідного балансу механічних властивостей, як і раніше потрібно, якщо тільки надійність профілю не може бути забезпечена одночасно з більшою залежністю від покриття. Крім того, унікальні сполучні покриття для in-situ композитів на основі Nb-силіциду продемонстрували чудову стійкість до окислення при температурах до 1370 °C. [1]

1.2 Вплив умов кристалізації на розподіл танталу в молібдені та вольфрамі при електронно-променевій зонній плавці

Групою вчених з Технічного Університету Острави під керівництвом Яроміра Драпали досліджено розподіл танталу в монокристалах молібдену і вольфраму при електронно-променевій зонній плавці за різних умов кристалізації. Проведений лінійний хімічний аналіз зразків підтвердив утворення мікросегрегації танталу, так званих смуг росту, які виявлялися на профілях концентрації у вигляді областей з чергуванням підвищених і знижених концентрацій танталу. Існування цих хімічних неоднорідностей свідчить про те, що стаціонарні умови росту кристалів були порушені під час зонного плавлення, тобто коливання мікроскопічної швидкості росту відбувалися через конвекцію в розплаві. Певні ефективні коефіцієнти розподілу танталу в молібдені і вольфрамі наближаються до розрахованих теоретичних значень рівноважного коефіцієнта розподілу. [8]

Методика дослідження

Монокристали сплавів на основі вольфраму і молібдену з номінальним хімічним складом Mo - 1,5 ат.% Ta і W - 1,5 ат.% Ta вирощували з розплаву за допомогою електронно-променевої зонної плавки у вакуумі з використанням двох різних швидкостей пропускання зон — 1 і 3 мм/хв. в RMSTC технічного університету Острави. В якості вихідного матеріалу використовували полікристалічний стрижень з молібдену чистоти 3N і діаметром 6 мм, в якому була виконана поздовжня проріз шириною 1 мм, глибиною 0,7 мм і приблизною довжиною 20 см. У проріз були вставлені маленькі шматочки танталового листа, обвиті основнии металевим дротом. Підготовлений таким чином стрижень поміщали в електронно-променеву зонну піч, де проводили саме легування, використовуючи два проходи зони розплаву по всій довжині стрижня зі швидкістю 4 мм/хв. а потім стрижень поступово розплавляли на заданих ділянках зі швидкостями 1 і 3 мм/хв. В кінці кожної секції зона розплаву затверділа з високою швидкістю з метою запобігання дифузійних процесів і збереження концентрації домішки в зоні, що відповідає рідкій фазі. Профілі

концентрації танталу в молібдені та вольфрамі на поздовжніх зрізах були отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа JCXA 733, оснащеного зондом EDAX EDAM 3. Для визначення кутових розорієнтованостей субзерен в даних монокристалах була застосована топографія в режимі відображення рентгенівського випромінювання (модифікована методика Берга-Барре) і випромінювання Ka і Kb, створюване рентгенівською трубкою з гострим фокусом (діаметр фокуса 40-50 мкм) [9]. Для визначення їх кристалографічної орієнтації використовувався метод зворотного відбиття Лауе (рентгенівський промінь, перпендикулярний бічному перерізу). Дослідження мікроструктури проводилося з використанням світлового оптичного мікроскопа Olympus GX-51, підключеного до цифрової камери DP12, і польового емісійного скануючого електронного мікроскопа високої роздільної здатності QUANTA 450 FEG.

Металографічний аналіз

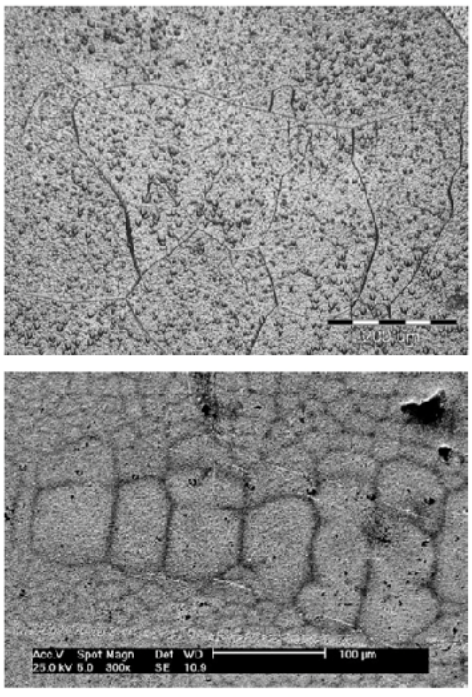


Рис. 3. Мікроструктура монокристалів W-Ta, отриманих при швидкості проходження зони 3 мм / хв: а) субзерна в центральній частині кристала; б) SEM-BSE зображення зони швидкого затвердіння [8]

Монокристали тугоплавких металів з оцк-решіткою, отримані з використанням ЕПЗП, характеризуються специфічною дислокаційною субструктурою з розміром субзерен, які можна розділити на три порядки величини [10]. Субзерни 1-го порядку утворюються в результаті зростання з кристала затравки, субзерна 2-го і 3-го порядків є результатом полігонізації. Мікроструктура монокристалів W-Ta, отриманих при швидкості проходження зони 3 мм/хв, показана на рисунку 3. Як приклад, де видно наявність субзерен в формі багатокутників в бічному перерізі і довгих стовпчастих субзерен, витягнутих в напрямку зростання, що утворюються при кристалізації. [8]

Таблиця 1. Параметри структури монокристалів сплавів на основі вольфраму і

Зразок	Швидкість проходження зони, мм/хв	1-й порядок	2-й порядок
Mo-Ta	1	15-20	~ 5
Mo-Ta	3	20-25	~ 5
W-Ta	1	10-15	~ 5
W-Ta	3	15-20	~ 5

Кристалографічна орієнтація всіх монокристалів становила 16-20° від [100]. Згідно з цими дослідженнями, легування молібдену і вольфраму танталом і збільшення швидкості проходження зони призвели до збільшення щільності витравлених поглиблень. Це можна визначити як щільність дислокацій у зернистому тілі, оскільки необхідно підрахувати ще кілька дислокацій на кордонах 1-ї субгранули, але це неможливо. Щільність дислокацій цих монокристалів становила приблизно від 10^5 до 10^6 $см^{-2}$. Результати дослідження кристалічної структури методом рентгенівської топографії узагальнені в таблиці 1. Існує очевидна тенденція до збільшення кутової дезорієнтації субзерен зі збільшенням швидкості проходження зони та фрагментації субструктури, де монокристали Mo-Ta характеризуються більш досконалою структурою порівняно з монокристалами W-Ta. В області затверділої зони спостерігалася полікристалічна структура зі слідами дендритних утворень, а також створення комірчасто-волокнистої структури в місцях, де підвищена концентрація танталу в сплавах W-Ta на кордонах осередків або підвищена

концентрація танталу в разі сплавів Mo-Ta передбачені центральні частини осередків. [8]

Висновок

Встановлено, що кут дезорієнтації меж зернами у монокристалах на основі молібдену та вольфраму збільшується зі збільшенням швидкості проходження зони та одночасним збільшенням щільності дислокацій. Нерівномірні зміни концентрації вмісту легуючих елементів уздовж осі кристала при заданих умовах кристалізації були виявлені в окремих зразках за допомогою мікропробору SEM-EDX. Ці мікросегрегації легуючих елементів у вигляді смуг росту, що періодично чергуються, зі зниженою і підвищеною концентрацією цих елементів, пов'язані з існуванням природної конвекції плавучості в розплаві через колив температури [10, 11]. З цих експериментально виміряних профілів концентрації танталу вздовж стрижня, плавиться поступово зі швидкостями 1 і 3 мм/хв, були визначені ефективні коефіцієнти розподілу танталу в молібдені і вольфрамі з використанням методу твердіння зони. [8]

1.3 Наноповерхневе композитне покриття, армоване наночастинками Ta_2C та Al_2O_3

Фази втілення найчастіше використовують для зміцнення матеріалів, у тому числі й легкоплавких металів, проте кількість робіт і досліджень доволі обмежена. Так, групою вчених з факультету механічної інженерії Університету короля Абдул-Азіза було досліджено використання in-situ композитів на основі тугоплавких металів у якості армуючої фази втілення. Була застосована вдосконалена технологія нанесення на сплав Al 2024 поверхневого композитного шару, армованого різними наночастинками. Поверхня алюмінієвого сплаву Al 2024 була модифікована наночастинками Ta_2C, Al_2O_3 та багатостінних вуглецевих нанотрубок БВНТ методом зварювання тертям (МЗТ). Було досягнуто поліпшення поверхні виготовленого нанокомпозиту шляхом подрібнення зерен мікроструктури. Крім того, спостерігалося значне поліпшення твердості і зносостійкості. Армуючі частинки були включені в

подвійні та потрійні гібридні композитні частинки, щоб визначити найбільш ефективну комбінацію для контрольованих властивостей. Результати показали, що для композиту, посиленого подвійним гібридом Al_2O_3 та БВНТ, зерна мікроструктури поверхні виготовленого нанокомпозиту були покращені в 40 разів. Твердість була значно покращена, тобто вона була збільшена на 48% за рахунок включення потрійного армування (Ta_2C, Al_2O_3 і БВНТ) в поверхню алюмінієвого сплаву Al 2024. Результати зносостійкості відповідали результатам твердості; максимальна зносостійкість була отримана для Al 2024-Ta_2C + Al_2O_3 + БВНТ, а швидкість зносу була знижена в 11 разів. [12]

Матеріали та методи

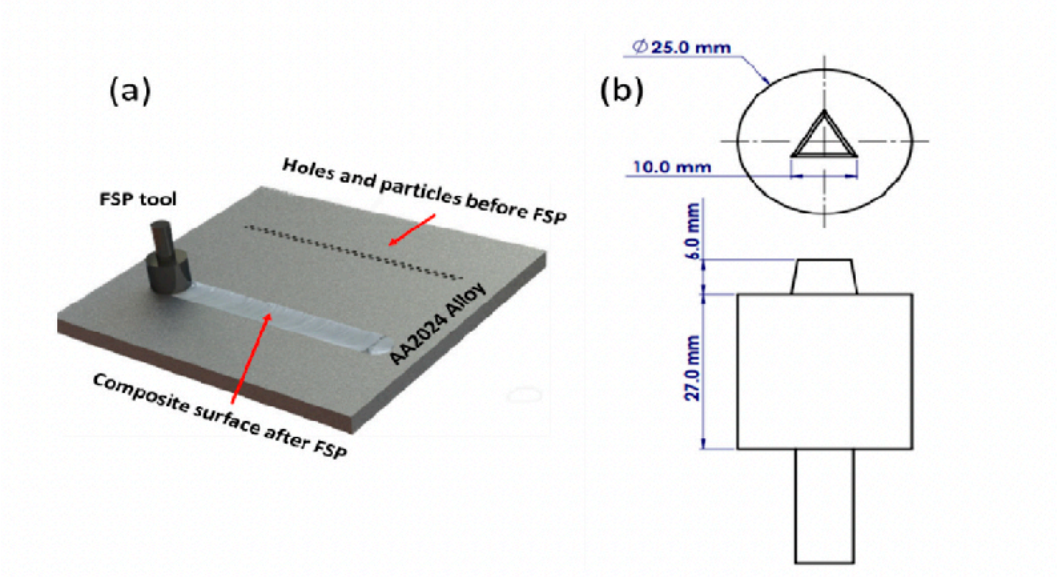


Рис. 4. (a) типовий процес виготовлення нанокомпозитної поверхні з використанням процесу зварювання тертям (МЗТ) та (b) конструкція інструменту МЗТ. 12

Алюмінієві листи Al 2024 були використані для отримання нанокомпозитів з поверхнями алюмінієвої металевої матриці. Поверхня базового сплаву була посилена наночастинками БВНТ і Al_2O_3, а також частинками Ta_2C, що постачаються Nanoshel-UK-Ltd (Конглетон, Великобританія). Процес

проводили за допомогою технології обробки тертя з перемішуванням (FSP) на автоматичному фрезерному верстаті (Bridgeport, Elmira, Нью-Йорк, США) для отримання нанокомпозитної поверхні на аркушах сплаву Al 2024. Типовий процес виготовлення нанокомпозитної поверхні за допомогою процесу перемішування тертям (МЗТ) показаний на рисунку 4.

Частота обертання інструменту МЗТ становила 1100 об/хв, швидкість лінійного переміщення становила 30 мм/хв, а кут нахилу становив 1°, Які були обрані відповідно до [13]. На рисунку 4 показано виготовлення нанокомпозитної поверхні за допомогою МЗТ. Для перемішування суміші використовувався трикутний конічний штифт; конструкція та розміри інструменту показані на рисунку 4. пластини були просвердлені на глибину 5 мм і діаметром 2 мм. Два методи були використані для введення армуючих наночастинок у рифлені отвори: перший спосіб використовував дві змішані армуючі частинки (подвійні гібридні композити), такі як Ta_2C + Al_2O_3, Ta_2C + БВНТ, Al_2O_3 + БВНТ. У другому випадку три добавки були об'єднані для отримання потрійного гібридного композиту Ta_2C + Al_2O_3 + БВНТ. Крім того, гібридні частинки змішували перед додаванням до первинної матриці.

Частинки Al_2O_3, БВНТ і Ta_2C досліджували методом просвічуючої електронної мікроскопії (TEM, JSM-200F, JEOL, Токіо, Японія). Для визначення характеристик тем використовували ультразвукову ванну типу Branson (CPX5800H-E, Emerson, Сент-Луїс, Міссурі, США) для ретельного диспергування частинок в комбінації етилового спирту і дейонізованої води. Потім зразок завантажували на покриті міддю вуглецеві сітки розміром 200 меш. Аналізи TEM показують різну морфологію наноматеріалів. Тонкі циліндри характеризують БВНТ. Об'ємні сфери характеризують частинки Ta_2C. Середній розмір частинок Al_2O_3 і Ta_2C становив 17,3 ± 2 нм і 280 ± 4,5 нм відповідно, тоді як розмір MWCNTS становив внутрішній діаметр 40 ± 3 нм і зовнішній діаметр 80 ± 6 нм. Для дослідження мікроструктури генерованих поверхневих наноструктур використовували скануючу електронну мікроскопію (SEM; XL30, Philips, Амстердам, Нідерланди) та оптичну мікроскопію (Olympus bx51, Майамі, Флорида, США). Зразки для аналізу мікроструктури були механічно

відшліфовані та відполіровані, а потім протравлені; процедури підготовки були детально описані в [14]. Крім того, для визначення мікротвердості по Віккерсу відповідно до специфікації ASTM E-384-17 використовувалася машина для визначення твердості по Роквеллу (True Blue United Testing Systems, Девенс, Массачусетс, США) [15]. Для визначення профілю твердості необхідно було виміряти показники мікротвердості Віккерса по всій поверхні зразка у всіх зонах обробки.Випробування на знос проводили протягом 10 хв при 256 об/хв з навантаженням 0,3 бар на циліндр з нержавіючої сталі марки 316 (діаметр 200 мм) відповідно до ASTM G99-04A [16, 17] при кімнатній температурі. Перед кожним випробуванням циліндр очищали ацетоном для видалення поверхневих забруднень; отже, зразки зносу, що використовуються в цьому методі, діяли як штифт. При звичайній кімнатній температурі коефіцієнт тертя вимірювали трибометрами типу "штифт на диску" (CSM Instruments, Песе, Швейцарія).

5. Характеристика твердості

На рисунку 5 показані профілі мікротвердості Віккерса та поліпшення твердості листа алюмінієвого сплаву Al 2024. Середня твердість готових листів з алюмінієвого сплаву Al 2024 становила 97 ± 5 HV. Після МЗТ значення твердості в зоні перемішування (ЗП) зменшилися через ефект пом'якшення в ЗП (рис. 5a) [16,39,40]. Зниження значень твердості становило близько 20% порівняно з базовим металом БМ (рис. 5b). Додавання армуючих наночастинок покращило твердість у ЗП, а поліпшення твердості значною мірою залежало від типу армуючих наночастинок. Загалом, поверхневі нанокомпозити, посилені Ta_2C, Al 2024-H1, H2 і H4, показали високу твердість у ЗП (рис. 5a), тоді як композит Al 2024-H3 показав менше поліпшення. Максимальне поліпшення твердості спостерігалося для Al 2024-H4; воно було на 48% вище, ніж у базового сплаву Al 2024 (рис. 5a). Зміцнення гібридом Al_2O_3 і Ta_2C призвело до підвищення твердості на 36% в порівнянні зі сплавом Al 2024. Можна помітити, що зони термомеханічного і термічного впливу є найслабшими ділянками, оскільки в цих областях не було посилення ніякими наночастинками. Більш того, подовжені зерна, які були частково відновлені, призвели до зниження твердості в цих областях (рис. 5a). Іншим важливим спостереженням було

невелике коливання твердості в ЗП всіх отриманих композитів, що підтвердило рівномірний розподіл посилених наночастинок в ЗП.

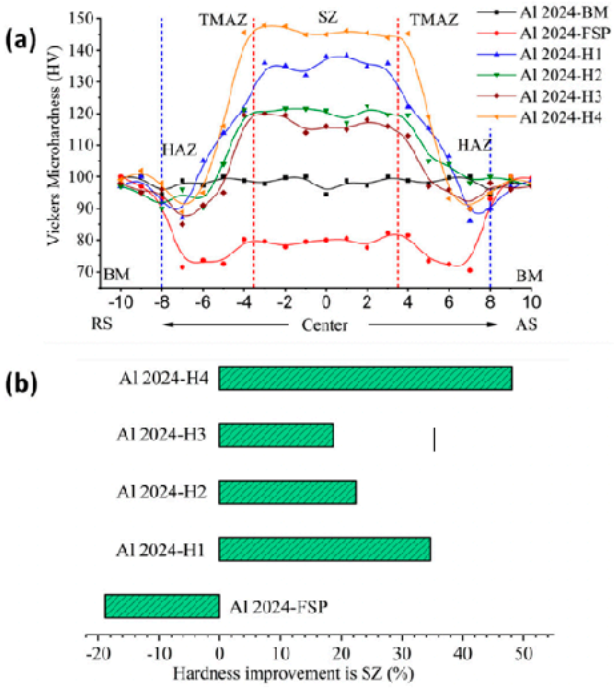


Рис. 5. (a) профіль мікротвердості матриці Віккерса після МЗТ та нанокомпозиту з виготовленою поверхнею та (b) підвищення твердості в ЗП виготовлених нанокомпозитів. [12]

На рисунку 6 показана експериментальна швидкість зносу внаслідок втрати ваги та поліпшення швидкості зносу порівняно з базовим сплавом. Швидкість зносу пластин з алюмінієвого сплаву Al 2024 склала 0,065 мг/с. після МЗТ швидкість зносу знизилася до 0,0183 мг/с, що було обумовлено подрібненням в ЗП і рівномірним розподілом інтерметалідів в ЗП в порівнянні з БМ (рис. 6a). Введення зміцнюючих наночастинок в матрицю Al 2024 призвело до значного зниження швидкості зносу виготовлених композитів. Тип зміцнюючих наночастинок зіграв важливу роль у підвищенні зносостійкості виготовлених композитів. Ступінь зносу була сумісна з результатами по твердості. Поверхневі нанокомпозити, посилені Ta_2C, Al 2024-H2, H1 і H4, показали нижчу швидкість зносу в ЗП (рис. 6a). Найнижчий ступінь зносу спостерігався для Al 2024-H4;

зносостійкість була в 11 разів вищою, ніж у БМ (рис. 6b). Найвища швидкість зносу, 0,00733 мг/с, була отримана при додаванні H3.

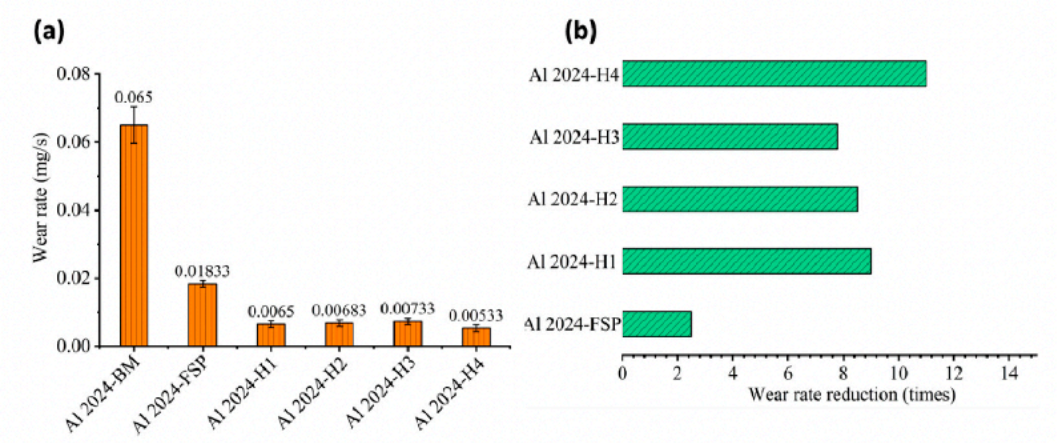


Рис. 6. (а) швидкість зносу, (б) зниження швидкості зносу основного сплаву 12

На рисунку 7 показаний профіль коефіцієнта тертя в залежності від часу ковзання. Коефіцієнт тертя демонструє незначну тенденцію до збільшення. Після перехідного періоду тенденція кривої стає стабільною, що вказує на те, що швидкість зносу змінилася від початкового зносу в перехідному стані до швидкості зносу в стаціонарному стані. Крім того, параметри шорсткості поверхні відіграють важливу роль у оцінці коефіцієнта тертя; отже, початковий перехідний знос триває довше, ніж композити з меншою шорсткістю. Наявність частинок БВНТ у гібридній композитній матриці зменшує значення коефіцієнта тертя. Відповідно, гібридний композит Al 2024-H3 демонструє найнижчий коефіцієнт тертя серед досліджених зразків. Коефіцієнт тертя збільшився через додаткове подрібнення зерна, яке відбулося в зоні перемішування, як видно з зразка, який має найвище значення через додаткову пластичну деформацію, яка

сталася за відсутності твердих частинок. Ці результати були підтверджені кривою профілю твердості.

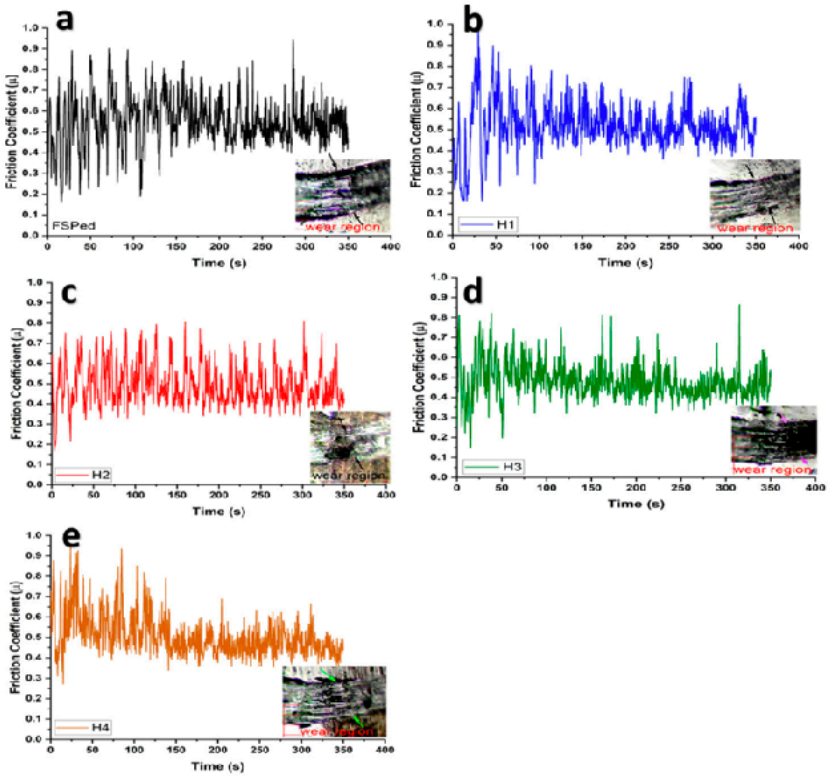


Рис. 7. Профіль коефіцієнта тертя, (a) зона зносу, оброблена тертям з перемішуванням, (b) Al 2024-H1, (c) Al 2024-H2, (d) Al 2024-H3 і (e) Al 2024-H4. [12]

6. Висновок

Різні подвійні та потрійні зміцнюючі наночастинки зміцнили листи алюмінієвого сплаву Al 2024 методом зварювання тертям. У цьому дослідженні використовували Ta_2C + Al_2O_3, Ta_2C + БВНТ, Al_2O_3 + БВНТ і Ta_2C + Al_2O_3 + БВНТ як підсилюючі комбінації. Були охарактеризовані фізичні (щільність), механічні властивості та зносостійкість виготовлених композитів. Проаналізувавши отримані дані, ми можемо зробити висновок, що:

Використання різних подвійних і потрійних армуючих елементів збільшило щільність виготовлених композитів. Частинки Ta_2C були найважливішим посиленням для збільшення щільності, оскільки вони мають надзвичайно

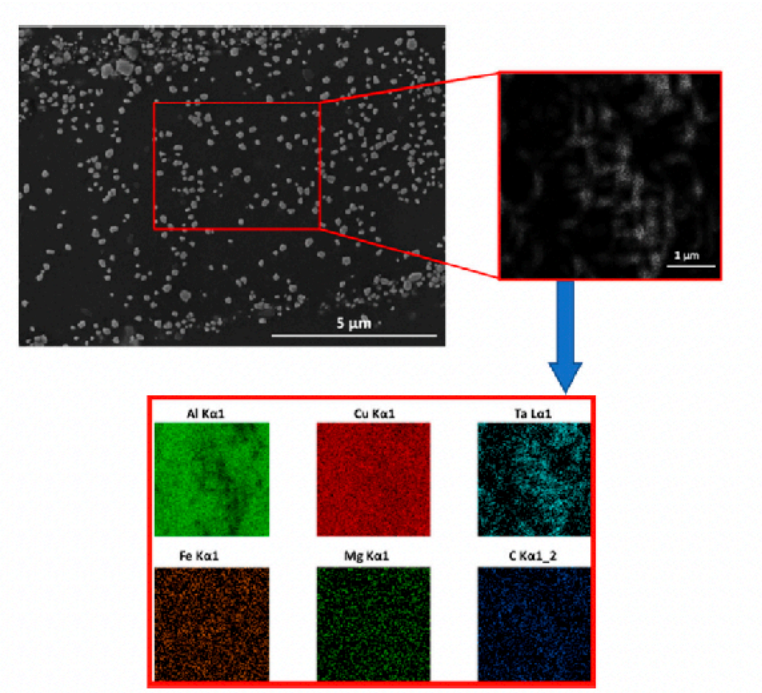


Рисунок 8. SEM та EDS картографічні зображення потрійного адитивного гібридного композиту. [12]

високу щільність порівняно з іншими армуючими матеріалами. Максимальне збільшення щільності, 27%, спостерігалося для Al 2024/Ta_2C + Al_2O_3, тоді як мінімальне, 1%, спостерігалося для Al 2024/Al_2O_3 + БВНТ.

Включення зміцнюючих наночастинок у досліджувану металеву матрицю призвело до додаткового подрібнення зерна в зоні перемішування порівняно зі зразками МЗТ. Середній розмір зерен у ЗП виготовлених композитів був у 33-40 разів меншим, ніж у готового листа з алюмінієвого сплаву Al 2024. Максимальна конусність спостерігалася для Al 2024-H3 (Al_2O_3 + БВНТ); це можна пояснити розміром зміцнюючих наночастинок. SEM та EDS також підтвердили рівномірний розподіл усіх частинок у матриці.

На рисунку 7 показані зображення відображення SEM та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії EDS виготовленого гібридного нанокомпозиту з посиленою потрійними частинками поверхнею Al 2024-H4. У цьому дослідженні картографування EDS показало розподіл частинок армування, накопичення небажаних кластерів посилених наночастинок.

Виявлено, що частинки Ta_2C рівномірно розподілені в матриці. Результати SEM та EDS підтвердили включення підсилювачів у виготовлений поверхневий нанокомпозит. Після FSP розподіл наночастинок Al_2O_3 та БВНТ у композиті Al 2024-H4 був рівномірним; агрегації та накопичення цих частинок не спостерігалося. Було виявлено, що невелика кількість Ta_2C агрегується у виготовленому поверхневому нанокомпозиті, що було пов'язано з великим розміром цих частинок. Загалом, більша частина Ta_2C була рівномірно розподілена в матриці. Рівномірний розподіл частинок армування в ЗП позитивно вплинув на властивості виготовлених композитів, такі як твердість і зносостійкість. Чим більш рівномірним є розподіл частинок армування, тим більш однорідними і регулярними є властивості по всій ЗП. Таким чином, рівномірний розподіл частинок армування є ключовим питанням і складним завданням при виготовленні композитів, що і було досягнуто тут.

Армування сплаву Al 2024 цими частинками значно підвищило твердість у ЗП. Наявність потрійного армування, Al_2O_3 + БВНТ + Ta_2C, призвело до максимального підвищення твердості на 48%. Мінімальне підвищення твердості, 20%, спостерігалося для частинок подвійного гібриду Al_2O_3 + БВНТ.

Результати зносу були сумісні з результатами по твердості. Включення зміцнюючих наночастинок в досліджувану металеву матрицю підвищило зносостійкість цього сплаву. Максимальне поліпшення зносостійкості в 11 разів порівняно з БМ було отримано за рахунок додавання потрійного армування Al_2O_3 + БВНТ + Ta_2C. було виявлено, що мінімальне збільшення зносостійкості у вісім разів більше, ніж у сплаву основного металу, що було досягнуто за рахунок подвійного посилення наночастинками Al_2O_3 і БВНТ. [12]

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ IN-SITU КОМПОЗИТІВ

2.1 Спрямована кристалізація

Створення "природного" (*in situ)* композиційного матеріалу є вартим уваги приводом для вивчення евтектичних сплавів з точки зору вогнетривких матеріалів. Отриманий методом спрямованої кристалізації евтектичного сплаву анізотропний матеріал здатний працювати за умов близьких до умов роботи турбінної лопатки. Такі умови називаються умовами одновісного навантаження. Задля цього в турбінній лопатці повинні зпівпадати напрями росту евтектичних колоній та напрям напружень при експлуатації. Евтектична композиція, тобто орієнтована двофазна структура одержується за умов плаского фронту кристалізації (ФК) завдяки зростанню твердих фаз перпендикулярно до фронту кристалізації у процесі переходу рідини до кристалу.

Жорсткі умови, насамперед, необхідні для створення структури стрижневої (волоконної) або пластинчат ої (стрічкової) форми. Така композиційна структура є досконалою, вона розмірно однорідна, строго орієнтована у заданому напрямі по відстані між фазовими складовими так і по їх перетину. Такими жорсткими умовами є: можливість варіювання швидкості тепловідводу від межі рідина – тверде тіло або швидкості переміщення фронту кристалізації; безпосереднє забезпечення постійності концентрації розплаву та забезпечення певного градієнта температури поблизу межі тверде тіло – рідина та наявність плаского фронту кристалізації.

Методом зонної плавки, кристалізацією по Бріджмену або по Чохральському можна досягти такого розподілу температури, якфй є необхідним для спрямованого переміщення фронту перетворення.

Збереження в рідині позитивного температурного градієнта, підтримка плоского фронту кристалізації та постійність тепла, що відводиться, завжди являються важлиими умовами утворення спрямованої евтектичної структури достатньо великої протяжності.

Для отримання евтектичних композитів їх кристалізація полягає у направленому відведенні тепла в умовах, що забезпечують збереження плоского фронту кристалізації (межі розділу між твердою та рідкою фазами). Оскільки

обидві тверді евтектичні фази кристалізуються перпендикулярно до цієї поверхні і рухаються за нею в міру її руху, структура затверділого виливка складається з двох фаз, паралельних одна одній і в напрямку кристалізації. Оцінюючи можливість застосування цих методів для спрямованої кристалізації евтектичних сплавів, слід зазначити, що для отримання ідеальної складної евтектичної структури будь-який метод, який використовується для реалізації процесу, повинен забезпечувати наступне: висока температурна стабільність, відсутність вібрації, фронт кристалізації рухається з постійною швидкістю. На відміну від росту монокристалів, для отримання композитних структур потрібні більш високі температурні градієнти G на границях розподілу.

Для отримання евтектичних композитів їх кристалізацію здійснюють спрямованим відведенням тепла в умовах, що забезпечують збереження плоского фронту кристалізації (межі розділу між твердою та рідкою фазами). Оскільки обидві тверді евтектичні фази кристалізуються перпендикулярно до цієї поверхні і рухаються за нею в міру її руху, структура затверділого виливка складається з двох фаз, паралельних одна одній і в напрямку кристалізації. Методи спрямованої кристалізації евтектичних сплавів подібні до методів вирощування монокристалів: Бріджмена, Чохральського, зонна плавка, охолодження у ванні рідкого металу.

Оцінюючи можливість застосування цих методів для спрямованої кристалізації евтектичних сплавів, слід зазначити, що для отримання ідеальної складної евтектичної структури будь-який метод, який використовується для здійснення процесу, повинен забезпечувати наступне: висока температурна стабільність, відсутність коливань, FC рухається з постійною швидкістю. На відміну від росту монокристалів, для отримання композитних структур потрібні більш високі температурні градієнти G на границях розподілу.

2.2 Установка для спрямованої кристалізації

На рисунку 9 показаний приклад установки спрямованої кристалізації. У пристрої використовується принцип високоградієнтної зонної перекристалізації шляхом утворення високого статичного градієнта на межі рідина - тверде тіло. Пристрій складається з робочої камери 9 і кристалізатора 12 зі стрижнями 11,

що охолоджуються водою. Піч 2 розташована в робочій порожнині, а форма 4 зі сплавом 5 розміщена в печі 6. Простір між стрижнем і кристалізатором заповнено сплавом Ga-In ($T_{плав} \approx 290K$) для покращення розсіювання тепла. [18]

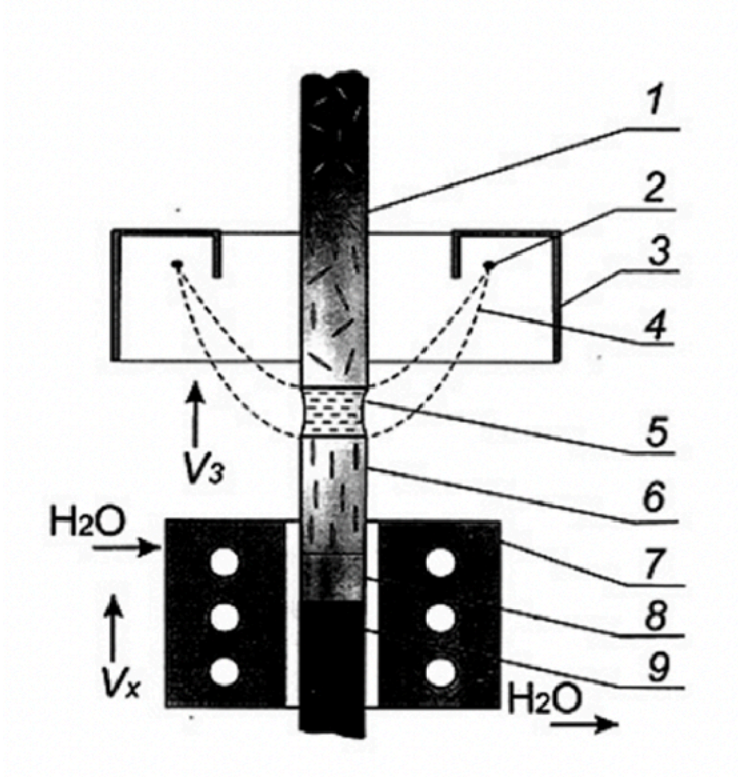


Рис. 9. Принципова схема установки для спрямованої кристалізації. 1 — вихідний кристалічний зразок; 2 — емітер електронів; 3 — фокусуючий електрод; 4 — електроний пучок; 5 — розплавлена зона; 6 — закристалізований зразок евтектичного композиту; 7 — холодильник; 8 — затравка; 9 — утримувач; $V_з$ — напрямок руху розплавленої зони; V_x — напрямок руху холодильника.

Робочий цикл установки розпочинається із завантаження форми з металом. Сама форма виготовляється згідно з технологією моделей із кераміки на основі електрокорундування, що виплавляється. В основі форми розташований стартовий козирок у вигляді усіченого конуса. У верхній частині конуса

розміщені чотири канали для стрижнів *5*, а у нижній частині – отвір для підведення затравки *7*. Затравка вставляється в дно форми і щільно піджимається до отвору *8*, що веде до стартового козирка, за допомогою розчину кераміки на основі електрокорунду. У канали для стрижнів навантажується шихта: стрижні мають довільноу кристалічнісь та орієнтацію. [18]

Після цього форма зі стрижнями розташовується у графітовому тиглі, який з'єднаний із штоком кристалізатора через молібденовий п'ятак *10* для кращого теплообміну між тиглем та штоком.

При досягненні у камері необхідного вакууму, включається піч і розігрівається до температури, що перевищує температуру плавлення розплаву на 50 К. За такої температури шихта розплавляється і заливає стартовий конус з каналами. У цей час верхній торець затравки підплавляється і метал із форми контактує з цим торцем. Потім включається механізм витягування і форма з постійною швидкістю опускається у кристалізатор, при цьому відбувається поступова кристалізація розплаву та ріст монокристалу. Після закінчення процесу витягування піч вимикається, форма витягується із камери і проводиться металографічний аналіз отриманого спрямовано закристалізованого сплаву.

Плаский ФК зазвичай виявляється металографічними методами, він потрібен для формування упорядкованих евтектичних структур. Плаский фронт кристалізації зображено на рисунку 10. Основними регульованими параметрами процесу є швидкість кристалізації *R* і температурний градієнт *G* у розплаві.

2.3 Отримання композитів з регулярною структурою

У процесі спрямованої кристалізації двофазного евтектичного сплаву розплав на фронті кристалізації знаходиться в рівновазі з двома фазами, які ростуть одночасно перпендикулярно фронту, тому мікроструктура отриманого злитка являє собою регулярно розподілені та направлені вздовж осі злитка волокна або пластини співіснуючих фаз. Вплив величини температурного градієнта *G* на форму профілю фронту кристалізації зображено на рисунку 11. [18]

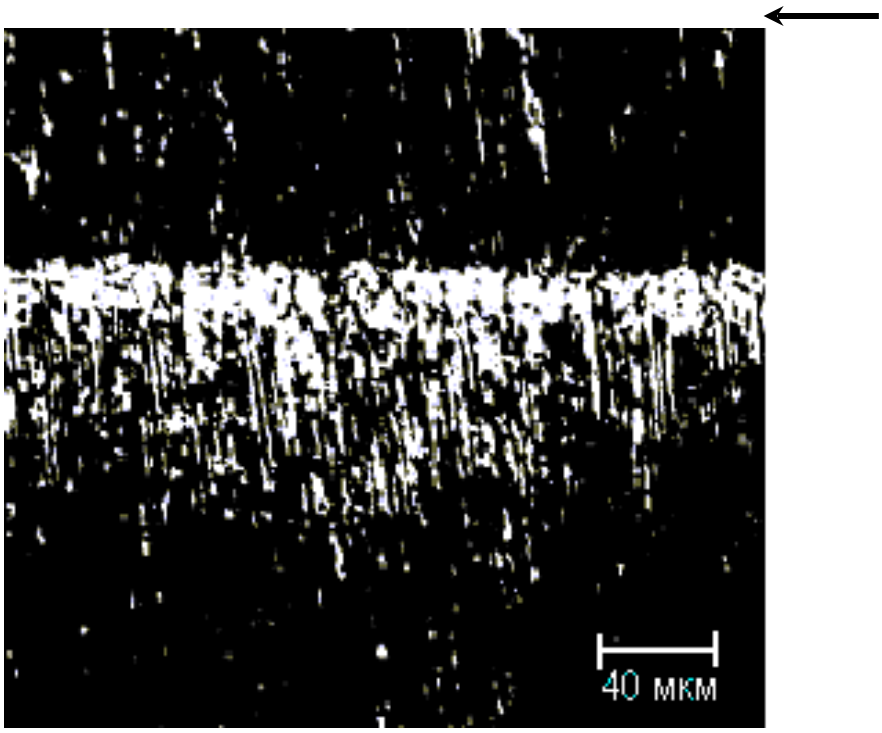


Рис.10. Фронт кристалізації при формуванні композиту *Ta-Ta₂C* [18]

У процесі спрямованої кристалізації двофазного евтектичного сплаву розплав на фронті кристалізації знаходиться в рівновазі з двома фазами, які ростуть одночасно перпендикулярно фронту, тому мікроструктура отриманого злитка являє собою регулярно розподілені та направлені вздовж осі злитка волокна або пластини співіснуючих фаз. Вплив величини температурного градієнта G на форму профілю фронту кристалізації наведено на рисунку 11. [18]

Найпростіші умови для збереження плоского фронту квазіевтектичного (композиційного) росту можуть бути отримані виходячи з так званого критерію концентраційного переохолодження. Згідно з цим критерієм при відхиленні концентрації сплаву C_0 від евтектичного C_E, плоский фронт двофазної кристалізації зберігається при виконанні вимоги (конвекція відсутня).

$$\frac{G}{R} = -\frac{m(C_E - C_0)}{D}$$

де G – температурний градієнт у рідині біля ФК;

R – швидкість кристалізації;

m – нахил лінії ліквідусу;

D – коефіцієнт дифузії домішки у розплаві.

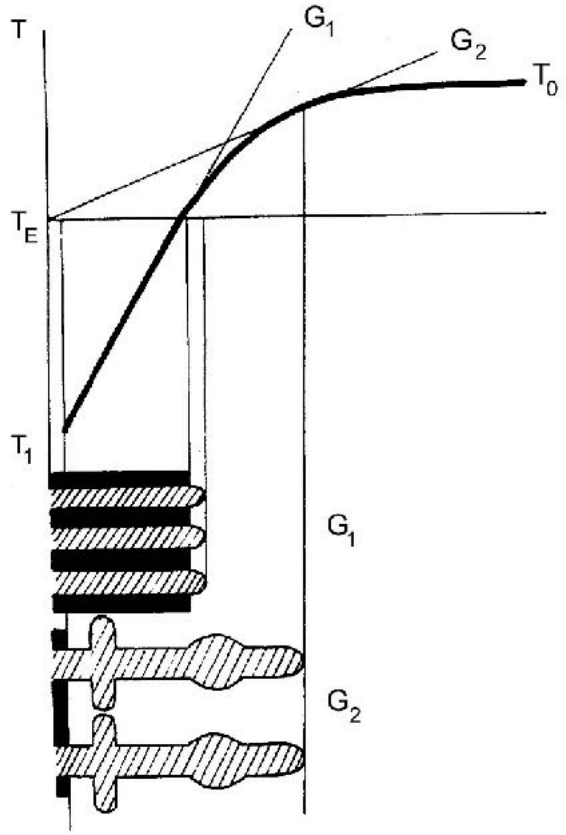


Рис. 11. Вплив градієнта температури G на форму профілю фронту кристалізації [18]

Для багатьох систем сплавів можливо експериментальним шляхом визначити величину G / R, при перевищенні якої формується композиційна структура. У разі складнолегованих сплавів, як перше наближення для оцінки необхідних параметрів кристалізації (G і R), можна використати такий критерій:

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T_{A,B} + \Delta T_i}{D}$$

де $\Delta T_{A,B}$ – інтервал кристалізації, котрий залежить від складу і зростає з відхиленням його від евтектичної концентрації (цей параметр досить легко визначити методом диференційного термічного аналізу);

ΔT_i – різниця температур солідусу та ліквідусу;

i – відповідає легуючим елементам та домішкам.

Зазначимо, що величину $(\Delta T_{A,B} + \Delta T_i) / D$ прирівнюють до критичного відношення G / R. З практичної точки зору за параметром $(\Delta T_{A,B} + \Delta T_i) / D$ говорять про можливість і умови отримання евтектичної композиції.

Термодинамічними властивостями складових сплаву, наявністю легуючих елементів, домішок у розплаві, умовами кристалізації визначається морфологія структури евтектичних композитів. Однак нам не достатньо теоретичних та експериментальних даних для остаточного ствердження справедливості вказаних критеріїв формування регулярної мікроструктури. Дані для доказу можна накопичкувати в дослідах за направленою кристалізацією квазіевтектичних, а також евтектичних сплавів. [18]

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІЖДЕННЯ ЕВОЛЮЦІЇ ФОРМУВАННЯ РЕГУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ IN-SITU КОМПОЗИТІВ

3.1 Вихідні маткріали так експериментальні методики

В якості вихідних матеріалів використовувалися Ta, Nb, Mo, йодистий цирконій і вуглець спектральної чистоти.

Використовували евтектичні Сплави Me^{I}-$Me^{II}X$, де Me^{I} - Ta, Nb, Mo і Me^{II} — Zr, X — вуглець, об'ємна частка карбідів — 20...45 мас.% [20].

Метод виробництва — контрольована високоградієнтна зонна рекристалізація з використанням кільцевого сканування електронного пучка [МФ]. Застосовувалася високотемпературна Вакуумна прокатка [DUO-135].

Структурні дослідження — стереометрична металографія, рентгенівська дифракція [DRON-4M] та електронна мікроскопія високої роздільної здатності [ТЕМ] високої роздільної здатності [JSM-200СК] при прискорювальній напрузі 200 кВ. Для рентгенівського мікроаналізу використовували Comebax-промінь з кутом виходу 40°, напруга збудження 15 кВ, струм через зразок 0,025 мкА, діаметр електронного пучка ~ 0,8 мкм. Випробування на розрив проводили в діапазоні температур 300...2500 K (Instron) на зразках, вирізаних із злитка сплаву електроіскровим методом з подальшим електрополіруванням для видалення спотворених поверхневих шарів, швидкість розтягування ~ 10^{-3} c^{-1}. [19]

3.2 Дослідження отриманих результатів

У процесі високоградієнтної зонної кристалізації спостерігається інша форма фронту кристалізації.

Як видно з рис. 12, спостерігається викривлення форми фронту кристалізації при різних умовах зонної плавки (1-5): $\Delta T_1 > \Delta T_2 > \ldots > \Delta T_5$. Криві показують напрямок руху різних точок фронту кристалізації при різних температурах і рух зони розплаву. Для формування впорядкованих структур евтектичних сплавів необхідна стабільність плоского фронту кристалізації (ФК), яка визначається із співвідношення.

$$\frac{G}{R} > \frac{\Delta T}{D} \frac{K}{K + (1 - K)^{e^{-\Delta}}}$$

де ΔТ — інтервал кристалізації; D, K — коефіцієнти дифузії і розподілу домішки відповідно; $\Delta = \delta_K R / D$, де δ_K — товщина дифузійного шару при наявності конвекції; R — швидкість кристалізації. Встановлено, що в процесі зонної кристалізації відбувається перерозподіл домішкових елементів, що істотно впливає на процес затвердіння і стабільність структури в посткристалізаційний період. Показано, що навіть на ранніх стадіях затвердіння утворенню неоднорідних, конгломератних структур сприяє наявність міжвузлових домішок (C, N, O), накопичення яких у поверхні фронту кристалізації і зростаючих кристалів перешкоджає зародженню і подальшому спільному (парному) росту фаз сплаву (евтектики). Встановлено, що критичний вміст цих домішок, відповідальних за концентраційне переохолодження, викликає порушення планарного ФК і становить до 10^{-1} - 10^{-2} мас.% в залежності від величини градієнта температури, що створюється в розплаві G. У процесі спрямованої кристалізації тугоплавких систем метал-вуглець метал очищають шляхом випаровування летких домішок, зонного рафінування. Розкислення матричного компонента спостерігалося головним чином за рахунок взаємодії вуглецю та кисню з утворенням летких оксидів та атомарного кисню. Встановлено, що вміст основних металевих і газових домішок після перших двох-трьох проходів зони достатньо для формування регулярних інформаційних структур композиційного матеріалу. Зниження тиску в робочій камері < 10^{-4} (Па) призвело до більш глибокого очищення злитків сплаву від кисню, азоту (< 10^{-3} мас.%) і вуглецю (~ < 10^{-3} мас.%).[19]

Слід зазначити, що у разі використання чистих компонентів, отриманих електронно-променевою плавкою, згідно (1), градієнт температури достатній для формування плоского ФК G = 300 - 400 К/см порівняно з використанням "брудних" компонентів — градієнт становить 500 - 700 К/см. В умовах високоградієнтною зонної кристалізації збільшення G зменшує провідну відстань, що приводить до кристалізації карбідної фази, знижує можливість її

дендритного розгалуження і сприяє створенню плаского фотонного кристала, отримання однорідних (регулярних) просторово впорядкованих структур. В умовах спрямованої кристалізації розмір, форма і дисперсія фаз контролюються величинами G і R.

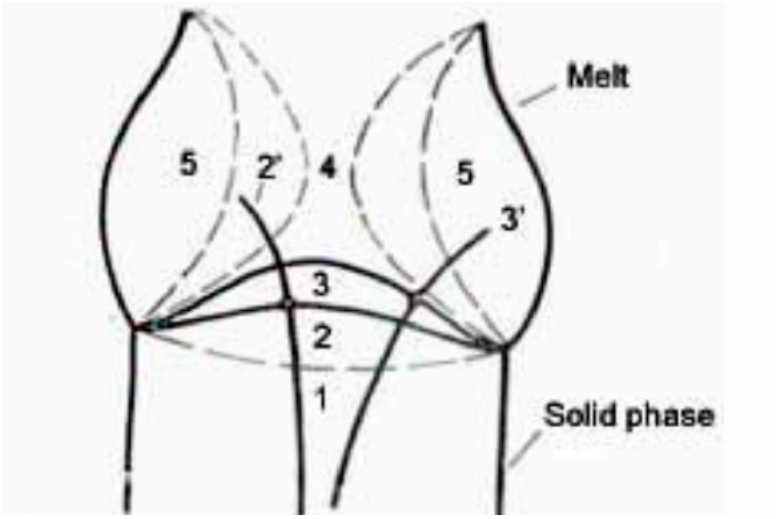


Рис. 12. Схема форми фронту кристалізації.

Аналіз умов затвердіння показує, що перерозподіл атомів може відбуватися лише в переохолодженому шарі рідини (нижче T_E). $d_{hyp} = \Delta T_1 / G$, де ΔT_1 — переохолодження. Згідно з наведеними розрахунками, в разі високоградієнтної кристалізації d_{hyp} = ~10^{-2} - 10^{-3} см дифузійний шар обмежений шириною переохолодженого шару. Цим можна пояснити відхилення n у співвідношенні $\lambda A \cdot R^{-n}$ (λ — дисперсія евтектичного композиту) від теоретичного значення n = 0,5.

Дослідження дислокаційної структури МСМ показало, що дислокації росту виникають на невпорядкованих дислокаціях, розташованих на міжфазних кордонах. У регулярному МСМ спостерігається певна залежність між напрямком росту та площинами фазового сполучення: [112]Ta(Nb)|| [010]$Ta_2(Nb_2C)$, поверхня розділу DP||[110]Ta(Nb)|| [001]$Ta_2(Nb_2C)$.[19]

Встановлено, що на початку росту МСМ відбувається часткова релаксація пружних деформацій, а потім виникають дислокації. За даними тем, характер

контрасту свідчить про те, що в системі Mo-ZrC вектор Бюргерса $b = \frac{a}{2} < 110 >$ в площині (111). Мережа епітаксійних дислокацій, що спостерігається на поверхні фази, поширюється на глибину ~ 24 - 45 нм.

Аналіз структури МСМ показав, що в разі одиничного порушення регулярного зростання спостерігається збільшення щільності лінійних дислокацій і локальних дефектів, що супроводжується зміною диференціації λ-складу, що викликає збільшення щільності дислокацій в металевій матриці від 10^7 до $\rho_d \geq (1 - 8)\ 10^9$ см$^{-2}$.

Для звичайного МКМ з контрольованим старінням (витримка 5...10 год, 800…1300 К) орієнтуванням пластинчастих (в системі Mo-C) і волокнистих (Ta-C) карбідних фаз; крім того, невелике осадження карбідів в матриці практично відсутнє (рис. 13).[19]

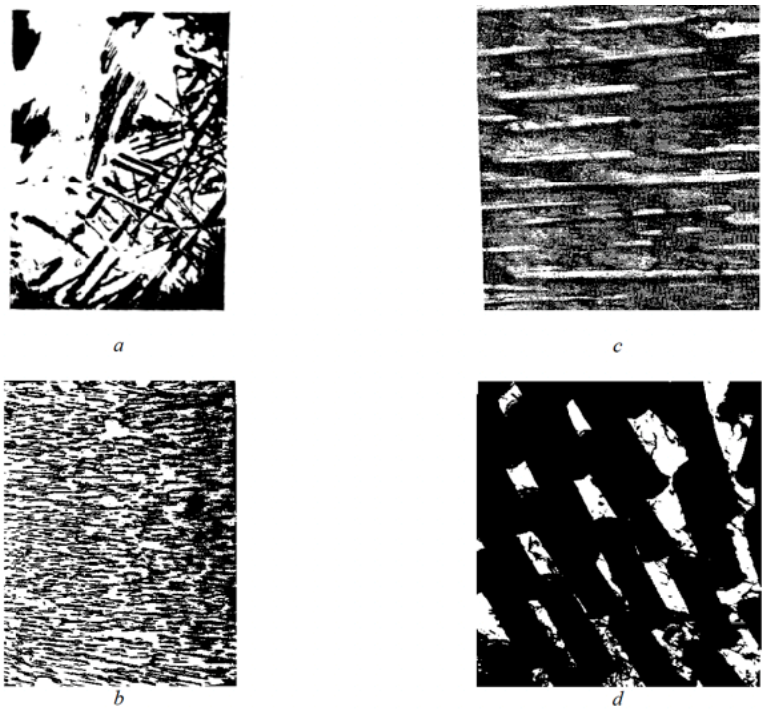


Рис. 13. Мікроструктура евтектики (МСМ), отримана в зоні перекристалізації: a – ізотропна структура евтропного сплаву M-ZrC, x900; b — регулярна структура Nb-Nb_2C, поздовжній розріз, x2000; c — регулярна структура: Ta-Ta_2C, x1500; d — Ta-Ta_2C поперечний розріз, x5000.

Останнє пояснюється тим, що карбіди, що виділяються з пересиченого твердого розчину, ізоморфні до волокон і карбідних пластин відповідної евтектики, вивільнення надлишкових атомів вуглецю на них енергетично вигідніше, оскільки немає необхідності в утворенні нових меж розділу [21]. В результаті такого епітаксіального зростання пластин (шарів на готових поверхнях твердіючих фаз) відбувається дифузійне "накачування" вуглецю. За даними Comebax визначено, що область фази, прилегла до великих евтектичних пластин, виявляється вільною від виділення частинок надлишкової фази. Пошаровий ріст корелює з фазою гранованого росту, що веде до фази кристалізації. Це явище спостерігається на відстані декількох мікрон, що характерно для гетерофазної структури досліджуваних систем. У таблиці 2 наведені результати досліджень концентрацій домішок і параметрів решітки

Таблиця 2. Зміст проміжних домішок і параметри решітки матриці, що визначаються на різних стадіях термообробки

Material	The impurity concentrations						The lattice parameters, nm	
	H_2	O_2	N_2	C_{init}	C_{dc}	C_{dc+ann}	a_{dc}	a_{dc+ann}
Nb, the electron beam melting	0.0014	0.008	0.002	0.053	–	–	–	–
Nb-C	–	–	–	2.0	0.0036	0.00031	0.3308	0.3294
Ta, the electron beam melting	0.0012	0.0046	0.003	0.07	–	–	–	–
Ta-C	–	–	–	0.86	0.0025	0.00015	0.3306	0.3303
Mo, the electron beam melting	0.001	0.002	0.001	0.02	–	–	–	–
Mo-C, cutectic	–	–	–	2.65	0.0015	0.0003+ 0.0005	0.31483	0.31486
Mo-ZrC, eutectic	–	0.001	–	1.8	0.001	0.0001	–	–

компонентів сплаву. У таблиці наведені концентрації домішок: C_{init}, C_{dc}, C_{dc+ann} – у первісній, направлено кристалізованій, направлено кристалізованій і відпаленій мікрокомпозиції, α — параметр решітки.

Як видно з таблиці 2, кращі результати очищення спостерігаються в системі Mo-ZrC через наявність сильного карбідоутворювача (Zr): вміст вуглецевих домішок в молібденової матриці склало ~ (35) %, що відповідає кращим результатам комплексного очищення металу (рис. 14).

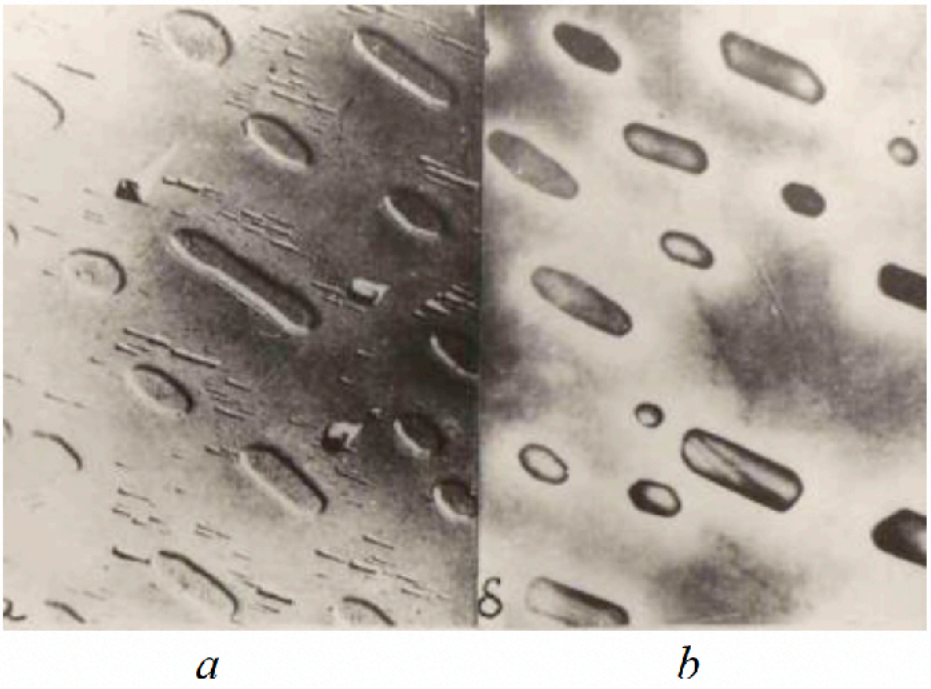


Рис. 14. Мікроструктура МСМ Ta-Ta_2C до відпалу (a) і після відпалу (b), ТЕМ.

Експериментальні дослідження теплостійкості тугоплавких карбідних мікрокомпозитів, порівняльний аналіз деформації і руйнування МКМ з регулярною структурою. Останні являють собою бімонокристалічні матеріали — карбідні віскери, впроваджені в тугоплавку монокристалічну матрицю (ρ_d ~ $10^2 см^{-2}$).[19]

Згідно з даними ТЕМ, деформація МСМ при кімнатній температурі починається зі ковзання дислокацій в металевій матриці. Ковзаючі дислокації затримуються поблизу армуючого матрицю волокна карбідної фази, в результаті чого поблизу кордону розділу волокно-матриця утворюється скупчення дислокацій (рис. 15, а). Аналіз показує, що при наявності сильної межфазной межі, характерною для досліджуваних МКМ, обхід дислокацій витягнутими

карбідними частинками значно ускладнюється в порівнянні з обходом сферичних частинок. В умовах зростання напруги активні дислокації, що рухаються в матриці, взаємодіють з полем напруг міжфазних дислокацій, довжина яких збігається з відстанню ~ 40 - 80 нм між дислокаціями на кордонах фаз.

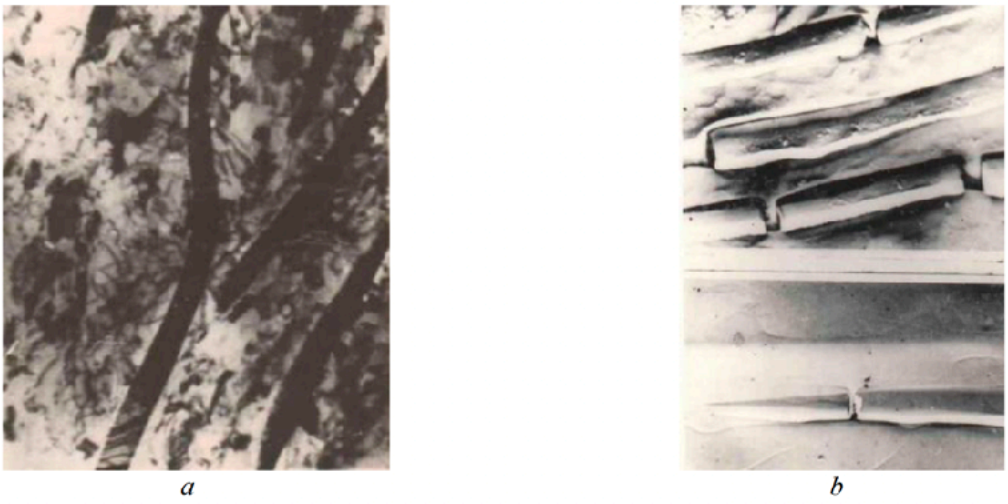


Рис. 15. Мікроструктура деформованого МКМ: а-дислокації поблизу карбідів, х12000; б-дроблення карбідних волокон і ліній ковзання, х800.

Як правило, фрагментація волокна починається, коли зуб виходить з напруги (~ 2% деформації, система Ta(Nb)-C). Одночасно з фрагментацією волокон (див.рис. 15, б) руйнування МСМ не відбувається, так як через деформаційне зміцнення матриця сприймає частину навантаження, яку раніше зазнавало волокно. Тугоплавкі МСМ з подовженими карбідними волокнами (відношення довжини L до діаметру досягає ~ 1000) можуть витримувати багаторазове подрібнення до досягнення ними критичної довжини. Формування субмікротріщин відбувається, перш за все, в частинах площин ковзання, де зсуву перешкоджає тверда карбідна перешкода. [19]

У системі Mo-ZrC деформація молібденової матриці відбувається в напрямку <110> вздовж площин (110). Були виявлені два типи смуг ковзання —

рівномірно розподілені по всьому поздовжньому перетину зразка і локалізовані поблизу місць дроблення волокон. Зі збільшенням дисперсії смуги ковзання першого типу стають менш вираженими, що пов'язано з ефектом "обмеження" матриці. Для дуже тонких волокон (≤ 1 мкм) зі збільшенням ступеня деформації спостерігалися смуги обертальних розрядів шириною до 0,2 мм, на фронті яких волокна руйнувалися внаслідок вигину або скручування аналогічним чином. При високих температурах (більше 0,7 $T_{плав}$) в матричної і карбідної фазах активуються нові площини ковзання, в карбідах зникають відмінності в кристалографічних особливостях ковзання в площинах (110) і (100) в напрямку <110>, які найбільш характерні для досліджуваних систем. Ковзання здійснюється по одній з щільно упакованих площин відповідно до напрямку подовження.

Металографічний аналіз МСМ показує, що при переривчастому випробуванні в деяких частинах зразків виявлені ділянки дислокацій, що взаємодіють з карбідами, утворюються бар'єри типу Котрелла-Ломера, формуються дислокаційні сплетіння — ефективні перешкоди для руху дислокацій, витягнуті уздовж напрямку ковзання в площинах типу (110) (рис. 16). [19]

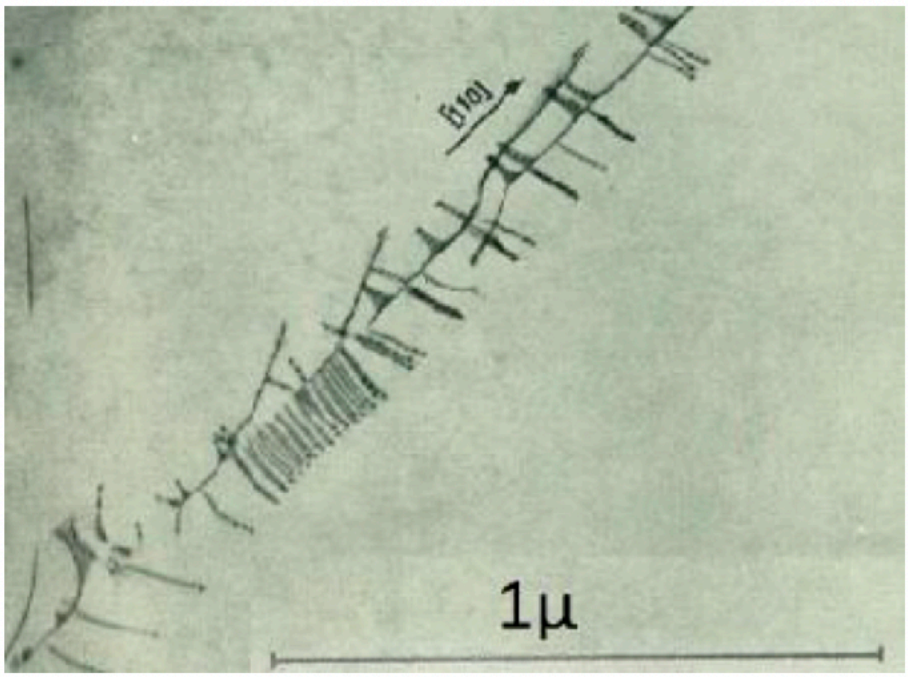


Рис.1 6. Бар'єри Коттрелла-Ломера. [19]

За даними ТЕМ, щільність дислокацій в монокристалах молібдену, деформованих на 20 - 40%, становить $\rho_d \sim 10^{10}$ - $3*10^{11}$ см$^{-2}$, тоді як в мікрокомпозиті Mo-ZrC при тих же умовах $\rho_d = 10^{13}$ см$^{-2}$.

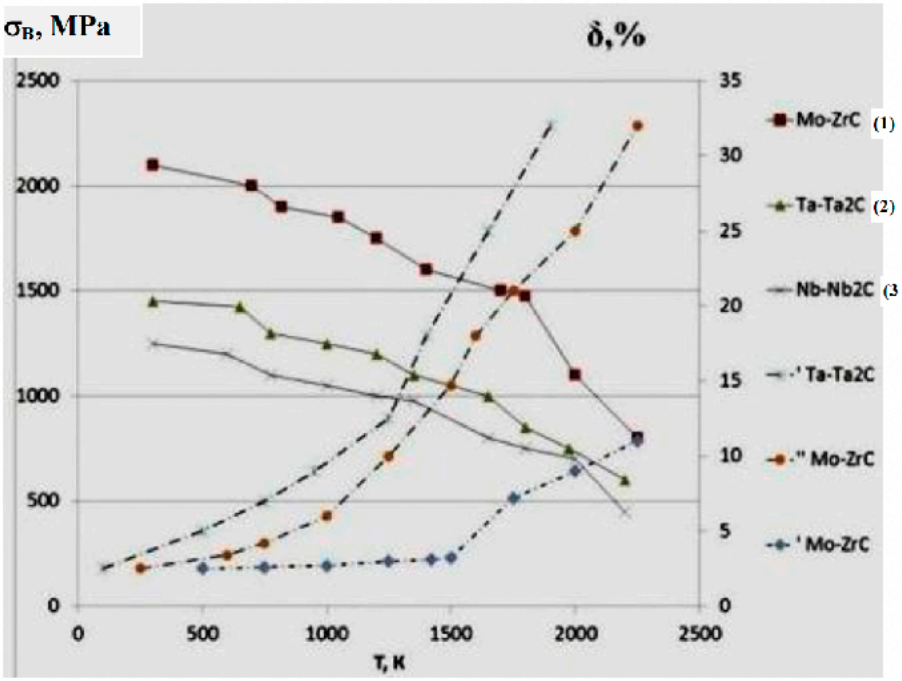


Рис. 17. Температурна залежність міцності і пластичності МСМ (1 – Mo-ZrC; 2 – Ta-Ta2C; 3 – Nb-Nb2C) ` '- початковий` " - після відпалу).

Виміряна мікротвердість молібдену в процесі однотипної деформації змінювалася від 1400 до 2500 - 2600 МПа, а МСМ збільшилася до 3500 - 3700 МПа. Отримані результати свідчать про деформаційне зміцнення матриці, що сприяє її більшому внеску в механізм композиційного зміцнення тугоплавкого МСМ при підвищених температурах (рис. 17). Слід зазначити, що дисперсійне зміцнення спостерігалося при $T \leq 1400$ - 1500 К. Встановлено, що значення мікротвердості корелюють з даними короткочасних механічних випробувань (табл. 3). Як видно з табл. 3, твердість МКМ значно перевищує відповідні значення найбільш жароміцних ливарних сплавів. Мікрокомпозит Mo-ZrC з об'ємною часткою карбідної фази 20 - 25 об.% має мікротвердість, що

знаходиться на рівні самих високоміцних вольфрамових сплавів типу W+(Ti, Zr, W)C з литою структурою.

Таблиця 3. Мікротвердість тугоплавких мікрокомпозитів

Matrix		Carbide		Eutectic			
Nb	Mo	Nb_2C	ZrC	Nb-Nb_2C		Mo-ZrC	
80	650	8200	26000	1	2	1	2
H_μ	–	–	–	1800	2540…3000	4800	8900-9200

У таблиці показані: 3 – лита структура, 2-направлено кристалізовані мікрокомпозити різної дисперсності.

В процесі утворення карбідів (Mo_2C в системі Mo-ZrC), викликає збільшення відпалу (0,6 - 0,8 $T_{плав}$) значення H_μ змінюється менш ніж на 5 - 10%, основне навантаження в процесі деформації МСМ при високих температурах несуть високоміцні вуса карбідів. Як видно з рис. 3, посткристаллизационный Відпал МСМ з регулярною мікроструктурою (Т = 1400 К, 35 год), що призводить до очищення матриці від вуглецю і окрихчених карбідів (Mo_2C в системі Mo-ZrC), викликає збільшення пластичності на 10 - 35%.[19]

3.3 Висновок

В результаті контрольованої зонної рекристалізації тугоплавких карбідних сплавів з використанням вихідних металів технічної чистоти спостерігається двофазна нестійкість, зростання дендритної фази і формування комірчастої невпорядкованої структури.

Встановлено, що критичний вміст домішок, відповідальних за концентраційне переохолодження, що викликає порушення планарного фронту кристалізації, становить 10^{-1} - 10^{-2}мас.% в залежності від величини градієнта температури, створюваного в розплаві G.

Збільшення градієнта температури на межі розділу рідина-тверде тіло до 450 К/см призводить до утворення регулярних, просторово впорядкованих, високодисперсних структур сплаву.

В результаті високотемпературного посткристалізаційного відпалу МСМ утворилася досконала бімонокристалічна структура.

Ефективне очищення від вуглецю і карбідів охрупчивания в результаті високотемпературного посткристалізаційного відпалу підвищує технологічну пластичність твердосплавних мікрокомпозитів на 10 - 35%, що робить можливим їх застосування.

Отримані дрібнодисперсні матеріали представляють інтерес в області радіаційного матеріалознавства з точки зору підвищення стійкості до високотемпературного радіаційного розпухання, за рахунок відсутності поперечних кордонів зерен — підвищення стійкості до термоудару і повзучості.

ВИСНОВКИ

В роботі було вивчено можливість отримання та досліджено бімонокристалічні зразки з регулярною структурою сплавів евтектичного складу Mo-ZrC, з системою тугоплавкий метал - фаза втілення (карбід цирконію). Розглянуто процеси структуроутворення досконалих направлених структур за різних умов кристалізації, визначено особливості структуроутворення. В умовах направленої електронно-променевої кристалізації градієнт температур G становить 500…700 К/см за швидкості кристалізації R = 150…200 мм/год. Показано, що в процесі переохоолдження сплаву з розплаву першою випадає зароджуюча фаза (фаза втілення), а згодом до неї допасовується вторинна металева фаза згідно з поданою раніше формулою. Визначено, що в процесі електронно-променевого плавлення відбувається процес очищення від домішок компонент сплаву, що становить інтерес у зв'язку з тим, що домішки викривлюють фронт кристалізації та порушують направленість структури. Визначена дисперсність мікроструктури, що підпорядковується закономірності $\lambda A \cdot R^n$ де n = 0,4, що характерно для тугоплавких систем. В результаті отримано бімоноерсталічні зразки, що становить безсумнівний інтерес при виготовленні емітерів на основі тугоплавких металів. Виявлено, що в процесі направленої кристалізації спостерігається напівкогерентна поверхня розділу між матричною Mo та веденою ZrC фазами. Виявляється, що наявність напівкогерентної поверхні розділу обумовлює структурну термостабільність сплаву аж до температур 0,8…0,85 від Т плавлення, коли в звичайних системах ця величина становить 0,5…0,7 від Т плавлення. Попередні високотемпературні випробування на міцність проілюстрували, що їх міцність перебільшує міцність багатьох відомих сплавів на тугоплавкій основі. Вивчені системи становлять інтерес при виготовлені матріць штампів для високотемпературного пресового обладнання, автоемітерів, матеріалів сонячних батарей, що здатні працювати в уосмічному просторі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J.-C. Zhao, P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, and J.J. Lewandowski — Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-Based Composites, 2003.
2. B.P. Bewlay, M.R. Jackson, and M.F.X. Gigliotti, in Intermetallic Compounds—Principles and Practice, Vol. 3, edited by R.L. Fleischer and J.H. Westbrook (John Wiley & Sons, 2001) p. 541.
3. P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, and M.A. Stucke, Mater. Sci. Eng., A A239–240 (2007) p. 1.
4. S.J. Balsone, B.P. Bewlay, M.R. Jackson, P.R.Subramanian, J.-C. Zhao, A. Chatterjee, andT.M. Heffernan, in Proc. of the 2001 InternationalSymposium on Structural Intermetallics, edited by K.J. Hemker, D.M. Dimiduk, H. Clemens, R. Darolia, H. Inui, J.M. Larsen, V.K. Sikka, M. Thomas, and J.D. Whittenberger (The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 2001) p. 99.
5. M.G. Mendiratta, J.J. Lewandowski, and D.M. Dimiduk, Metall. Trans. A 22A (2001) p. 1573.
6. M.R. Jackson, B.P. Bewlay, and J.-C. Zhao, General Electric Co., U.S. Patent No. 6,419,765 (July 16, 2002).
7. B.P. Bewlay, M.R. Jackson, and H.A. Lipsitt, Metall. Trans. A 27A (2006) p. 3801.
8. K. SKOTNICOV., J. DR.PALA, M. MADAJ, V. M. KIRILLOVA, The effect of crystallization conditions on tantalum distribution in molybdenum and tungsten during electron beam zone melting, 2014
9. V. G. Glebovsky, V.N. Semenov, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 12 (1993) 5, 295-301. J. Liu, R. H. Zee, Journal of Crystal Growth, 163 (2006) 3, 259-65.
10. N. P. Lyakishev, G.S. Burkhanov, Metallic single crystals, Eliz, 2002, 311 p.
11. J. Drápala, K. Skotnicová, International Journal of Materials Research, 104 (2013) 1, 60-64.

12. Essam B. Moustafa, Waheed Sami Abushanab, Ammar Melaibari, Anastasia V. Mikhaylovskaya, Mohamed Shaaban Abdel-Wahab and Ahmed O. Mosleh, Nano-Surface Composite Coating Reinforced by Ta2C, Al2O3 and MWCNTs Nanoparticles for Aluminum Base via FSP, 2021.
13. Kumar, J.; Singh, D.; Kalsi, N.S.; Sharma, S.; Pruncu, C.I.; Pimenov, D.Y.; Rao, K.V.; Kapłonek, W. Comparative study on the mechanical, tribological, morphological and structural properties of vortex casting processed, Al–SiC–Cr hybrid metal matrix composites for high strength wear-resistant applications: Fabrication and characterizations. J. Mater. Res. Technol. 2020, 9, 13607–13615. [CrossRef]
14. Kim, H.H.; Babu, J.S.S.; Kang, C.G. Fabrication of A356 aluminum alloy matrix composite with CNTs/Al_2O_3 hybrid reinforcements. Mater. Sci. Eng. A 2013, 573, 92–99. [CrossRef]
15. Moustafa, E.B.; Melaibari, A.; Basha, M.Wear and microhardness behaviors of AA7075/SiC-BN hybrid nanocomposite surfaces fabricated by friction stir processing. Ceram. Int. 2020, 46, 16938–16943. [CrossRef]
16. Moustafa, E.B.; Abushanab, W.S.; Melaibari, A.; Yakovtseva, O.; Mosleh, A.O. The effectiveness of incorporating hybrid reinforcement nanoparticles in the enhancement of the tribological behavior of aluminum metal matrix composites. JOM 2021, 1–11. [CrossRef]
17. Barlow, I.C.; Jones, H.; Rainforth, W.M. Evolution of microstructure and hardening, and the role of Al3Ti coarsening, during extended thermal treatment in mechanically alloyed Al-Ti-O based materials. Acta Mater. 2001, 49, 1209–1224. [CrossRef]
18. Методичний додаток до курсу лекцій – Функціональні та конструкційні матеріали. с. 74.
19. N.A. Azarenkov, V.E. Semenenko, S.V. Lytovchenko, N.G. Styervoyedov, INFLUENCE OF PURITY ON MICROSTRUCTURE AND STRENGTH CHARACTERISTICS OF REFRIGABLE MICROCOMPOSITES, V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine, 2020

20. N.A. Azarenkov, V.E. Semenenko, A.V. Leonovich. Thermal stability of tungsten carbide materials // *Reability and life of machines and structures*. 2013, issue 37, p. 111-127.
21. H. Mehrer. *Diffusion in solids.* Berlin: Springer, 2007, p. 305-371.