

Моделирование формирования периодической структуры борид-боридных композитов при направленной кристаллизации

Б. А. Галанов, Е. А. Ефимова, В. В. Картузов,
Е. В. Картузов, В. Н. Падерно, В. Б. Филиппов

При исследовании процесса направленной кристаллизации эвтектических композиций в системе $LaB_6—MeB_2$ установлен экспериментально и подтвержден компьютерным моделированием факт возрастания диаметра волокна упрочняющего компонента MeB_2 , периодически расположенного в матрице LaB_6 , с ростом скорости кристаллизации в интервале скоростей вытягивания до 4 мм/мин.

До настоящего времени нет общепринятой теории образования эвтектических структур в процессе направленной кристаллизации. Однако эта технология (как показывает опыт [1—4]) достаточно эффективна для решения задачи сохранения необходимого уровня прочностных свойств при высоких температурах эксплуатации, если применять композиционные системы на основе бескислородных тугоплавких соединений (боридов, нитридов и других) переходных и редкоземельных металлов. Матрицей таких композитов могут служить гексабориды редкоземельных металлов, а упрочняющей фазой являются волокна диборидов переходных металлов IV—V групп периодической системы элементов.

Эти композиционные материалы имеют монокристаллическую матрицу гексаборида (MeB_6 , где Me — Ca, La, Sm, Gd, Eu) с распределенными периодически в ней практически равнотолщинными, также монокристаллическими волокнами диборида металла (MeB_2 , где Me — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta или их взаимные твердые растворы), направленными в сторону теплоотвода.

При направленной кристаллизации смеси гексаборида лантана и диборидов переходных металлов эвтектического состава получены керамические волокнисто-упрочненные композиционные материалы с уникальными физико-механическими свойствами [1—3] (таблица).

Условия формирования структуры таких композиционных материалов существенно зависят от технологических параметров процесса кристаллизации [4]. Толщина волокон армирующей фазы и равномерность

Характеристики механических свойств эвтектических сплавов $LaB_6—MeB_2$

Материал	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Вязкость разрушения (трещиностойкость) K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
$LaB_6—ZrB_2$	1000—1320	15,2—18,3
$LaB_6—HfB_2$	1150—1250	11,0—14,4
$LaB_6—TiB_2$	388—656	15,2—16,5

© Б. А. Галанов, Е. А. Ефимова, В. В. Картузов, Е. В. Картузов,
В. Н. Падерно, В. Б. Филиппов, 2009

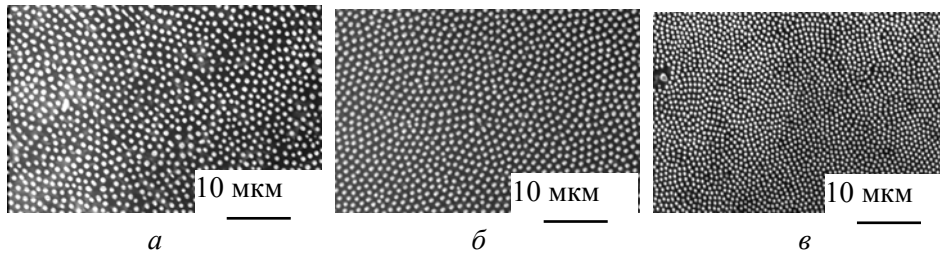


Рис. 1. Изменение структуры композита $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$ в зависимости от скорости кристаллизации, мм/мин: *a* — 3; *б* — 5; *в* — 10.

их распределения по сечению слитка изменяются при варьировании скорости кристаллизации и условий перемешивания расплава (рис. 1).

Проведенные исследования показали, что при малых скоростях кристаллизации наблюдается отклонение от линейной зависимости числа волокон от скорости кристаллизации. Даже минимальное отклонение состава от точного эвтектического соотношения при таких скоростях кристаллизации приводит к дестабилизации процесса бестигельной зонной плавки. Поэтому первоначально предполагалось, что зафиксированные отклонения от общепринятой обратно пропорциональной зависимости среднего диаметра волокна включения MeB_2 от скорости кристаллизации [5, 6] вызваны флуктуациями параметров процесса роста кристалла, которыми сопровождалось удержание расплавленной зоны неэвтектического состава. Однако после накопления опыта плавки таких систем удалось стабилизировать процесс выращивания композита с малыми скоростями (до 5 мм/мин) и получить зависимость среднего диаметра волокон от скорости кристаллизации. При скоростях кристаллизации до 4 мм/мин число волокон в единице поперечного сечения образца уменьшалось с ростом скорости кристаллизации, то есть возрастал их диаметр (рис. 2). Таким образом, полученные результаты принципиально отличались от общепринятых представлений [5, 6].

Оставалось предположить, что в зависимости от задаваемой в технологическом процессе скорости существует несколько механизмов, определяющих размер структурных элементов эвтектических композитов при их направленной кристаллизации. Дисперсность и периодичность размещения армирующих волокон в матрице существенно влияют на эксплуатационные свойства исследуемых композиционных материалов, поэтому актуальной задачей становится моделирование процесса формирования структуры при направленной кристаллизации эвтектических борид-боридных композитов.

На рис. 3 приведена хорошо отражающая экспериментальные данные (см. рис. 1) схема исследуемого композиционного материала, где *A* и *B* — взаимно нерас-

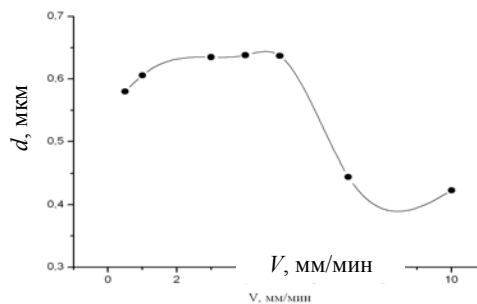


Рис. 2. Зависимость диаметра волокон ZrB_2 от скорости кристаллизации (экспериментальные данные).

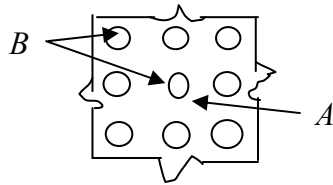


Рис. 3. Схема волокнистого композита, $\text{MeB}_6\text{—MeB}_2$, получаемого направленной кристаллизацией перпендикулярно плоскости рисунка.

творимые в твердом состоянии составляющие (что является неперенным условием формирования подобных композитов); A — матрица (для расчетов — гексаборид лантана LaB_6); B — волокна диборидной фазы (для расчетов — борид циркония ZrB_2).

Запишем интегральные законы сохранения массы вещества и энергии в единице объема двухкомпонентного композита на фронте кристаллизации $x = \delta$ (рис. 4).

$$\begin{cases} N \frac{\pi d^2}{4} = c_0 & \text{— сохранение вещества,} \\ N \pi d \gamma v + qv = W & \text{— сохранение энергии,} \end{cases} \quad (1)$$

где γ — поверхностная энергия границы $A\text{—}B$; q — удельная теплота плавления композита; d — диаметр волокна; N — количество волокон на единице площади поперечного сечения; W — тепловой поток, расходуемый на кристаллизацию композита и образование волокон; c_0 — концентрация компонента B ; v — скорость кристаллизации.

Из (1) следует простое выражение для диаметра волокна композита

$$d = \frac{4\gamma c_0 v}{W - qv} \quad (2)$$

и задача состоит в определении теплового потока W , зависящего от распределения температуры T , и уверенном знании значений характеристик материала при высоких температурах и в расплаве. На рис. 4 представлена схема распределения температуры T в расплаве и волокнистом композите при стационарном режиме образования волокон со скоростью кристаллизации $v = \text{const}$ в направлении оси x .

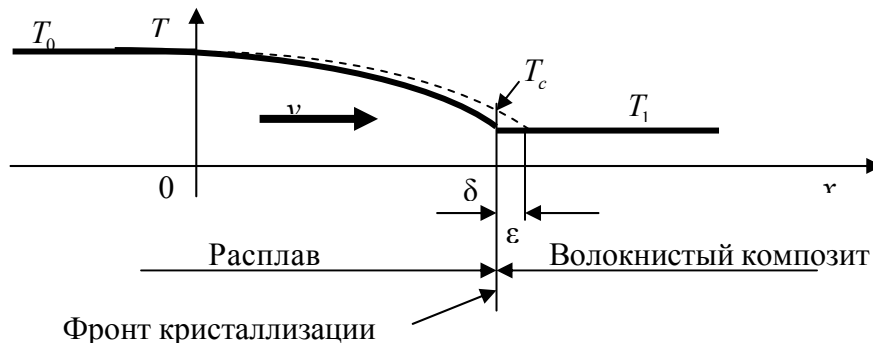


Рис. 4. Схема распределения температуры T при стационарном режиме ($\delta = \text{const}$) в неподвижной системе координат: T_c — температура кристаллизации, $T_1 < T_c$; ϵ — толщина фронта кристаллизации, $\epsilon/\delta \ll 1$; v — скорость вытягивания композита.

На практике условия роста волокон по оси слитка и на его периферии существенно отличаются. Для моделирования рассматривались условия кристаллизации по оси слитка. При этом обоснованным является предположение, что боковой (в направлении, перпендикулярном оси x) теплоотвод отсутствует. Его присутствие в областях, близких к поверхности слитка, создает неоднородность композита в поперечном направлении (вдоль фронта кристаллизации). В принятой модели тепловой поток направлен по оси $0x$ и определяется распределением температуры вдоль этой оси (рис. 4).

Это распределение описывается уравнением теплопроводности

$$\rho c_l \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \rho c_l v \frac{\partial T}{\partial x}, \quad 0 \leq x \leq \delta, \quad t \geq 0,$$

где ρ — плотность расплава; c_l — удельная теплоемкость расплава; λ — коэффициент теплопроводности расплава. При установившемся режиме температура T зависит от пространственной координаты x и не зависит от времени. Поэтому имеем

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \rho c_l v \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad 0 \leq x \leq \delta. \quad (3)$$

Краевые условия для уравнения (3) определяются равенствами:

$$T(0) = T_0, \quad T(\delta) = T_1, \quad (4)$$

поскольку предполагается, что $T(x) = T_0$ при $x \leq 0$ и $T(x) = T_1$ при $x \geq \delta$ (см. рис. 4), то есть T_0 — это температура расплава, а T_1 — температура твердого композита на фронте кристаллизации.

Решением краевой задачи (3), (4) является функция

$$T = T_1 + \frac{T_0 - T_1}{1 - \exp\left(\frac{v}{a}\delta\right)} \left(\exp\left(\frac{v}{a}x\right) - \exp\left(\frac{v}{a}\delta\right) \right), \quad a = \frac{\lambda}{\rho c_l}, \quad (5)$$

где a — температуропроводность.

Первый интеграл уравнения (3) (закон сохранения энергии) можно записать в виде

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} - \rho c_l v T = -\rho c_l v T_1 - W = \text{const}. \quad (6)$$

Здесь сделаны предположения: $\rho v = \rho_s v_s$ (непрерывность потока); $c_l = c_s$, где индекс s относится к твердой фазе композита.

Отсюда и из (5) для величины теплового потока W получаем

$$W = \frac{T_0 - T_1}{\exp\left(\frac{v}{a}\delta\right) - 1} \rho c_l v \exp\left(\frac{v}{a}\delta\right). \quad (7)$$

Таким образом, из (2) и (7) для оценки величины диаметра волокна d имеем

$$d = \frac{4\gamma c_0}{\rho c_l (T_0 - T_1) - \rho q \left(1 - \exp\left(-\frac{v}{a}\delta\right)\right)} \left(1 - \exp\left(-\frac{v}{a}\delta\right)\right). \quad (8)$$

Если ввести обозначения:

$$\eta = \frac{v}{a} \delta, \quad \Delta(\eta) = 1 - \exp(-\eta),$$

то основные оценочные формулы для d и W примут вид:

$$d = \frac{4\gamma c_0 \Delta(\eta)}{\rho c_l (T_0 - T_1) - \rho q \Delta(\eta)}; \quad (9)$$

$$W = \frac{(T_0 - T_1) \rho c_l v}{\Delta(\eta)}.$$

Замечание. Случай $c_l \neq c_s$ рассматривается аналогично. Для него имеем

$$W = \frac{\rho v c_l}{1 - \exp(-\eta)} \left[T_0 - \frac{c_s}{c_l} T_1 + \left(1 - \frac{c_s}{c_l} \right) T_1 \exp(-\eta) \right]; \quad (10)$$

$$d = \frac{4\gamma c_0 v}{W - \rho q v}.$$

Из (2) и (9), а также из последней формулы замечания непосредственно вытекают следующие необходимые (но не достаточные) условия образования волокон:

$$v > 0, \quad W > \rho q v, \quad c_l (T_0 - T_1) > q \Delta(\eta). \quad (11)$$

Для того чтобы определить физический смысл величины η , перепишем ее в следующем виде:

$$\eta = \frac{v}{a} \delta = \frac{v \rho c_l \delta (T_0 - T_1)}{\lambda (T_0 - T_1)} = \frac{v \rho c_l (T_1 - T_0)}{\lambda \langle \text{grad } T \rangle}, \quad (12)$$

где $\langle \text{grad } T \rangle$ — среднее значение градиента температуры на участке $(0; \delta)$.

Отсюда следует, что величина η является отношением конвективного теплового потока (за счет вытяжки кристалла со скоростью v) к тепловому потоку, вызванному теплопроводностью. Значение η существенным образом зависит от величины δ , определение которой требует более тщательного рассмотрения и исследования нестационарного режима кристаллизации, то есть решения соответствующей задачи Стефана, анализа устойчивости ее решения при вариациях скорости v и существования стационарных режимов кристаллизации. Очевидно, что величина δ зависит от скорости и диаметра волокна. Поэтому, в действительности, зависимости (9) и (10) являются более сложными.

Анализ упрощенных оценочных зависимостей (9), (10) показывает, что

$$\lim_{v \rightarrow 0} d = 0, \quad d \approx \frac{4\gamma c_0 \delta}{\lambda (T_0 - T_1)} v, \quad (13)$$

$$\lim_{v \rightarrow \infty} d = d_{\max} = \frac{4\gamma c_0}{\rho c_l (T_0 - T_1) - \rho q}.$$

На рис. 5 представлены схематические графики функций (9), (10). Эксперименты показывают [4], что при достаточно высоких скоростях $v > v_{\max}$ происходит неустойчивое образование волокон, либо их разрыв,

либо они не успевают образовываться. При скоростях $v < v_{\min}$ нет периодического распределения волокон и значения диаметра волокон сильно колеблются. Поэтому существует интервал скоростей ($v_{\min} < v < v_{\max}$), при которых происходит устойчивое образование однородной структуры композита и могут применяться формулы модели (9), (10) (рис. 5). Границы этого интервала, по-видимому, могут быть определены и исследованы с помощью решения упомянутой задачи Стефана.

На основе предложенной модели проведены оценочные расчеты для диаметра волокна ZrB_2 в LaB_6 согласно (9). При проведении расчетов авторы столкнулись с проблемой отсутствия надежной информации о большей части экспериментальных значений используемых физических параметров системы, необходимых для расчетов (это касается и других борид-боридных систем). Приведем значения для основных величин по имеющимся в литературе экспериментальным данным для системы $LaB_6—ZrB_2$: $c_0 = 0,16$; $v = (0—0,833) \cdot 10^4$ м/с; $\rho = 4498,20$ кг/м³; $c_l = 827,52$ Дж/кг·К; $q = 200 \cdot 10^3$ Дж/кг; $\Delta T = 100$ К; $\lambda = 74,07$ Вт/м; $\gamma = 170$ Дж/м².

Варьируя значения указанных величин, можно получить теоретическую кривую (рис. 6), достаточно хорошо совпадающую с экспериментом.

Не будем приводить конкретных значений, вводимых в расчетные формулы величин, подчеркнем лишь теоретическую возможность такого совпадения. Более подробная информация по указанному вопросу будет представлена в дальнейших работах по мере уточнения как экспериментальных данных, так и самой модели процесса.

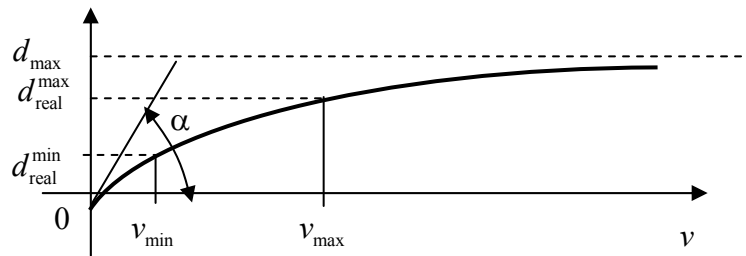
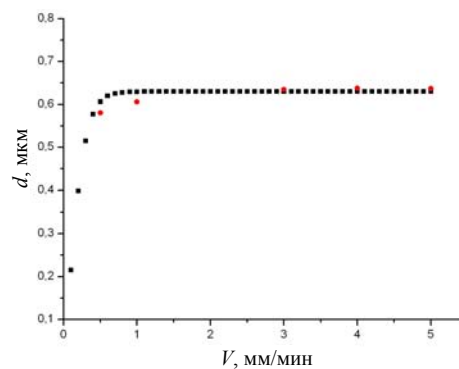


Рис. 5. Схематическая зависимость d от v , $k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{4\gamma c_0 \delta}{\lambda(T_0 - T_1)} v$.

Рис. 6. Зависимость диаметра волокна от скорости вытягивания для $LaB_6—ZrB_2$: ■ — расчетные значения; ● — экспериментальные данные.

Простейшая модель процесса направленной кристаллизации для борид-боридных композитов $MeB_6—MeB_2$, основанная на законах сохранения энергии и массы образца, приводит к выводу, что



в режиме малых скоростей кристаллизации $0,5 \text{ мм/мин} < v < 4 \text{ мм/мин}$ диаметр волокна армирующего компонента MeB_2 возрастает с ростом скорости кристаллизации, что указывает на различие в механизмах кристаллизации для исследуемых материалов в зависимости от скорости вытягивания ($v < 4 \text{ мм/мин}$ и $v > 4 \text{ мм/мин}$).

Для моделирования процессов кристаллизации исследуемой системы во всем технологически реализуемом интервале скоростей вытягивания твердофазной составляющей необходимо рассмотрение более сложных математических моделей, базирующихся на решении нестационарной задачи Стефана, и это будет задачей дальнейших работ в этом направлении.

Одной из базовых характеристик композита в предложенной модели макроструктурного уровня является поверхностная энергия границы $A-B$ борид-боридного композита. Она может быть определена в моделях микроструктурного уровня [7], предложенных авторами для этих систем. Это является еще одним направлением исследований, которое приведет к уточнению модели.

Авторы выражают благодарность доктору Джоан Фулер и доктору Али Саиру за идеи и обсуждения, а также EOARD за финансирование партнерского проекта УНТЦ P273.

1. *Paderno Yu., Paderno V., Filippov V.* Some peculiarities of structure formation in eutectic d - and f -transition metals boride alloys // *Boron-rich Solids: AIF conf. proc.*, No. 231. — Albuquerque: NM, 1990. — P. 561—569.
2. *Paderno Yu., Paderno V., Filippov V.* Crystal chemistry of eutectic Growth of d - and f -transition metals boride // *JJAP Series, Japan Sci. Soc., Tokyo.* — 1994. — **10**. — P. 190—193.
3. *Deng H., Dickey E. C., Paderno Y. et al.* Crystallographic characterisation and indentation mechanical properties of $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$ directionally solidified eutectics // *J. of Mater. Science.* — 2004. — **39**. — P. 5987—5994.
4. *Paderno Yu. B., Paderno V. N., Filippov V. B.* Directed-solidified ceramic fibrous-reinforced boride composites // *Ogneupori and Tech. Ceram.* — 2000. — No. 11. — P. 7.
5. *Tiller W. A.* *Liquid Metals and Solidification.* — Cleveland: ASM, 1958. — 276 p.
6. *Chalmers B.* *Principles of Solidification.* — New York-London-Sydney: John Wiley & Sons Inc, 1964. — 288 p.
7. *Закарян Д. А., Картузов В. В., Хачатрян А. В.* Вычисление термодинамических потенциалов для систем $\text{B}_4\text{C—TiB}_2$, $\text{TiB}_2\text{—SiC}$, $\text{B}_4\text{C—SiC}$ с помощью метода псевдопотенциалов // *Порошковая металлургия.* — 2009. — № 9/10. — С. 14—19.