

«МЕХАНИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД» В КОМПОЗИТЕ 79% LaV₆+21% ZrV₂

*Л.С.Парфеньева, И.А.Смирнов, В.Н.Падерно, Ю.Б.Падерно,
В.В.Филиппов, А.Ежовский,* Я.Муца,* Х.Мисёрж**

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург

* Институт низких температур и структурных исследований ПАН,
Вроцлав, Польша

(Поступила в Редакцию 1 ноября 1994 г.)

Измерена теплопроводность монокристалла LaV₆ и композита 79% LaV₆-21% ZrV₂, обладающего волокнистой структурой, в которой монокристаллическая матрица LaV₆ укреплена расположенными в ней ориентированными монокристаллическими волокнами ZrV₂. При 230 К обнаружена аномалия в поведении теплопроводности композита, которая объясняется появлением трещин в волокнах ZrV₂ из-за различия в коэффициентах расширения LaV₆ и ZrV₂.

В последнее время внимание материаловедов привлекают волокнисто-упрочненные композиции, формирование реальной структуры которых происходит непосредственно в процессе затвердевания. В этом классе веществ можно было ожидать создания композиционных материалов, сочетающих лучшие свойства составляющих фаз с одновременным их значительным упрочнением.

К материалам, обладающим волокнистой структурой (типа древесины) относятся борид-боридные композиции, в которых монокристаллическая матрица одного борида (LaV₆) упрочнена равномерно расположенными в ней ориентированными монокристаллическими волокнами второго борида (ZrV₂) [1]. Равномерность распределения этих волокон, постоянство их размеров (по диаметру и длине) определяют стабильностью технологических режимов направленной кристаллизации, составом материала и кристаллохимическими соотношениями составляющих фаз [2].

Для практического использования композиционных материалов важно знать их тепловые характеристики (в частности, теплопроводность κ) для широкого интервала температур. Мы провели исследования κ композита 79% LaV₆-21% ZrV₂ при 42-400 К.¹ Измерения κ этого материала пока что никем не проводились. Для сравнения была измерена (в том же интервале температур) κ монокристалла LaV₆.

¹ Для композита 79% LaV₆-21% ZrV₂ в интервале температур 80-400 К было также измерено удельное электросопротивление ρ .

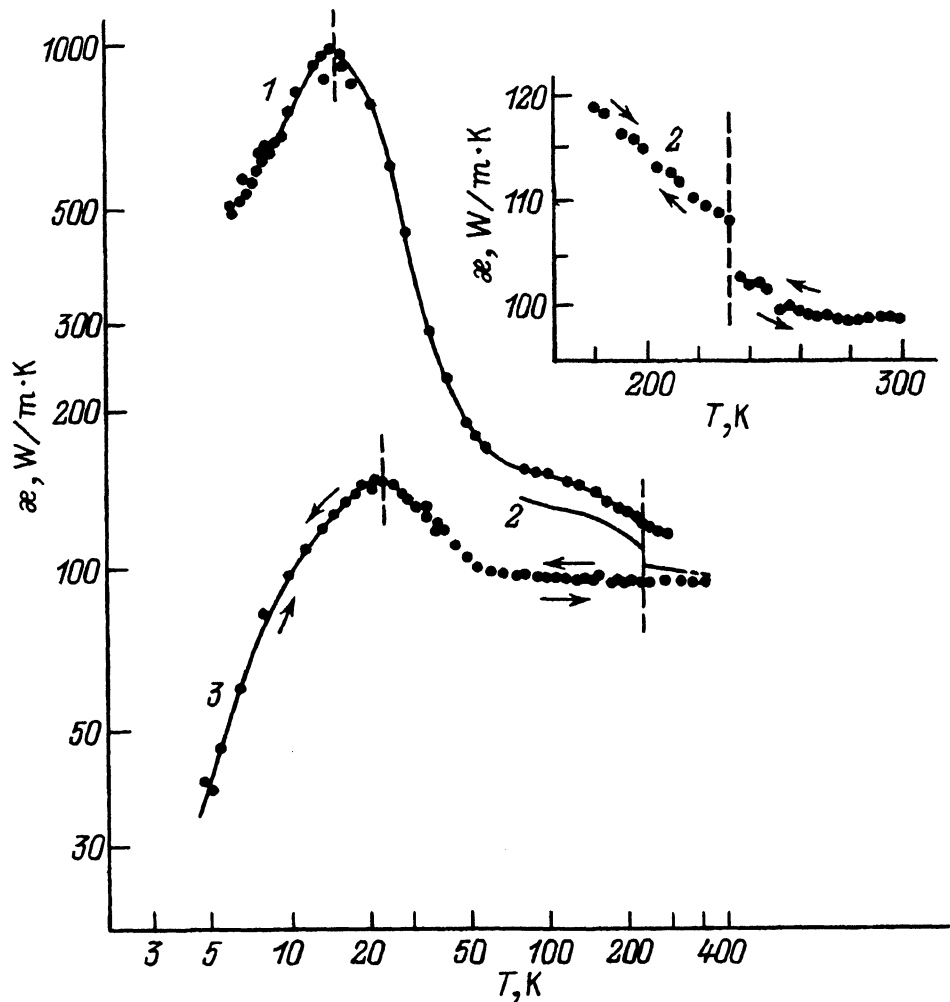


Рис. 1. Температурная зависимость κ_{tot} LaB_6 (1) и композита 79% LaB_6 -21% ZrB_2 (2, 3).

2 — измерения после трех циклов охлаждения (до 80 K)-нагрев (до 300 K), 3 — измерение после четвертого цикла охлаждения (до 80 K)-нагрев (до 400 K). На вставке в увеличенном масштабе приведена область температур, соответствующая «скачку» теплопроводности композита 79% LaB_6 -21% ZrB_2 .

Образец композита 79% LaB_6 -21% ZrB_2 (приготовленный по методике [1]) вдоль продольной оси имел кристаллографическую ориентацию матрицы LaB_6 по направлению [001] (кубическая структура типа CaB_6) и ориентацию волокон ZrB_2 по [0001] (гексагональная структура типа AlB_2 [2]).² Диаметр волокна ZrB_2 в композите составлял $\sim 0.5 \mu\text{m}$, а его длина — $\sim 0.5 \text{mm}$. Волокна при росте обычно связаны между со-

² Такой композиционный материал [3] имеет вязкость разрушения до 15-25 $\text{Mn/m}^{3/2}$ (при соответствующих значениях для индивидуальных боридов лантана и циркония $\sim 2-3 \text{Mn/m}^{3/2}$).

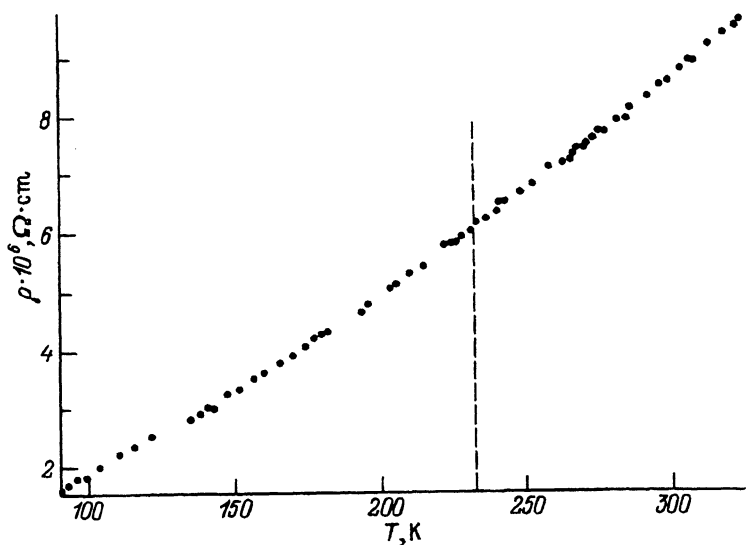


Рис. 2. Температурная зависимость ρ композита 79% LaB_6 –21% ZrB_2 (после первого цикла охлаждения (до 80 К)–нагрев до 300 К).

Пунктирной линией обозначена температура, при которой имеет место аномалия в поведении $\kappa_{\text{tot}}(T)$ композита 79% LaB_6 –21% ZrB_2 .

бой (по длине) дефектными участками типа ступенек [1]. Зазор между волокном и матрицей (по диаметру) при 300 К был $\sim 20 \text{ \AA}$.

На электропроводность композита в основном ответственна матрица LaB_6 (так как волокна ZrB_2 не являются непрерывными по длине образца).

Важным фактором, определяющим свойства композиционных материалов в широком интервале температур, является возможное изменение состояния пограничных слоев фазовых составляющих. Согласно данным [4], взаимная растворимость фаз LaB_6 и ZrB_2 практически отсутствует. Поэтому основные изменения состояния границ фаз могут быть связаны с различиями в их коэффициентах термического расширения (и в их анизотропии).

Теплопроводность LaB_6 и композита 79% LaB_6 –21% ZrB_2 измерялась в установке, подобной [5].

Полученные результаты для общей теплопроводности $\kappa_{\text{tot}}(T)$ LaB_6 и композита и $\rho(T)$ композита приведены на рис. 1, 2.

κ_{tot} LaB_6 имеет стандартную температурную зависимость. Необычно ведет себя κ_{tot} композита 79% LaB_6 –21% ZrB_2 .

При первом цикле охлаждения до 80 К–нагрев до 300 К на зависимости $\kappa_{\text{tot}}(T)$ композита при $T \sim 230 \text{ К}$ был обнаружен заметный скачок теплопроводности (рис. 1). Такое поведение $\kappa_{\text{tot}}(T)$ носило обратимый характер до трех циклов охлаждения–нагрев. В то же время на зависимости $\rho(T)$ композита при первом цикле охлаждения–нагрев никаких аномалий обнаружено не было (рис. 2). После четвертого цикла «охлаждение до 80 К–нагрев до 400 К» величина κ_{tot} композита значительно уменьшалась и приобрела температурную зависимость, характерную для сильно дефектного материала, (кривая 3 на рис. 1). При последу-

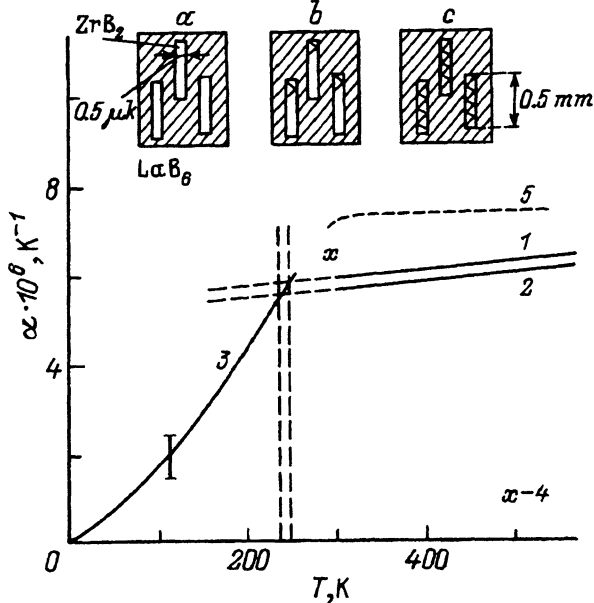


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения α ZrB_2 (1, 2) и LaB_6 (3-5).

1, 2 — вдоль осей C и a соответственно. 3-5 — данные из [6,8,9] соответственно. На вставке схематически изображен композит 79% LaB_6 -21% ZrB_2 .

ющих циклах охлаждение-нагрев теплопроводность композита уже не изменялась. Было интересно узнать и понять причину, приводящую к скачку κ_{tot} композита при 230 К. При 230 К никаких фазовых переходов ни в LaB_6 , ни в ZrB_2 нет. Химическое взаимодействие фаз (как уже отмечалось выше) отсутствует. Оставалось искать «механическую» причину, приводящую к скачку в κ_{tot} . Поскольку $\rho(T)$ при термоциклировании не испытывает при 230 К никаких аномалий, то можно считать, что скачок в $\kappa_{\text{tot}}(T)$ происходит за счет изменения ее решеточной (κ_l), а не электронной (κ_e) составляющей теплопроводности

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_l + \kappa_e = \kappa_l + LT/\rho, \quad (1)$$

где L — число Лоренца, а κ_e определяется согласно закону Видемана-Франца.

«Механической» причиной, вызывающей аномалию в поведении $\kappa_l(T)$ в композите, может быть растрескивание монокристаллических волокон ZrB_2 при охлаждении из-за различия коэффициентов расширения α матрицы LaB_6 и волокон ZrB_2 .

На рис. 3 приведены $\alpha(T)$ монокристаллов LaB_6 [6] для области низких температур и $\alpha(T)$ монокристаллов ZrB_2 для $T > 300$ К (к сожалению, нам не удалось найти данных $\alpha(T)$ ZrB_2 для $T < 300$ К).

Мы провели (правда, не вполне корректную) экстраполяцию $\alpha(T)$ ZrB_2 на область низких температур и обнаружили, что α ZrB_2 и α LaB_6 пересекаются в районе ~ 230 К и затем, вероятно, расходятся при понижении температуры.

Таким образом, можно предложить следующую схему для «механического фазового перехода» в композите при 230 К.

До температурного циклирования волокна ZrB_2 являются совершенными монокристаллами (рис. 3,а). При первом, втором и третьем циклах охлаждение до 80 К–нагрев до 300 К при 230 К из-за различия в α ZrB_2 и LaB_6 происходит частичное растрескивание волокон, что приводит к уменьшению κ_p (рис. 3,б). После четвертого цикла охлаждение–нагрев число трещин в волокнах возрастает (рис. 3,с). При последующих термических циклах их количество не меняется.

Растрескивание волокон ZrB_2 не сказывается на поведении ρ , поскольку, как уже отмечалось выше, за электропроводность композита ответственна матрица LaB_6 .

Список литературы

- [1] Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Филиппов В.В., Мильман Ю.В. Препринт ИПМ АН УССР № 1. Киев (1991). С. 26–31.
- [2] Paderno Y., Paderno V., Fillipov V. Jap. J. Appl. Phys. Ser. 10, 190 (1994).
- [3] Paderno Y., Paderno V., Fillipov V. AIP Conf. Prog. N 2321. N.Y. (1991). P. 561–569.
- [4] Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Хорошилова И.К., Николаева Е.Е., Максимова Е.В. Порошковая металлургия, 11, 87 (1983).
- [5] Jeżowski A., Mucha J., Pompe G. J. Phys. D: Appl. Phys. 20, 1500 (1987).
- [6] Алексеев П.А., Коновалова Е.С., Лазуков В.Н., Люкшина С.И., Падерно Ю.Б., Садиков И.П., Удовенко Е.В. ФТТ 30, 7, 2024 (1988).
- [7] V.Lönberg B. J. Less. Comm. Met. 141, 145 (1988).
- [8] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Т.Я.Косолаповой М. (1986), 928 с.
- [9] Айвазов М.И., Евсеев Б.А., Царев О.М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы 15, 1296 (1979).