

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ზვიად მესტვირიშვილი

ბორის კარბიდის ბაზაზე კომპოზიციური მასალების მიღება და
კვლევა

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი

2014 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ქიმიური ტექნოლოგიის დეპარტამენტის კომპოზიციური მასალებისა და ნაკეთობების ტექნოლოგიის მიმართულებაზე და შ.პ.ს „საქართველოს მაღალი ტექნოლოგიების ეროვნულ ცენტრში“.

ხელმძღვანელები: -----

რეგენზენტები: -----

დაცვა შედგება ----- წლის ”-----“ -----, ----- საათზე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს კოლეგიის სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია -----

მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს ბიბლიოთეკაში,

ხოლო ავტორეფერატისა - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი -----

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალურობა

სხვადასხვა მასალების შეკავშირება მათი თვისებების შერწყმის მიზნით ადამიანმა მისი შექმნისთანავე დაიწყო. ბუნების მკაცრი პირობებისაგან თავდაცვისათვის შექმნილი თევით განმტკიცებული თიხის, ბუნებრივი შხამებით დაფარული საბრძოლო იარაღების, თუ მოგვიანებით შექმნილი ლითონის და ხის მასალის კომბინირებული იარაღების კეთება დასაწყისია კომპოზიციურ მასალათა მიღების ისეთი რთული ტექნოლოგიებისა, რომლებსაც დღეს მხოლოდ განვითარებული ქვეყნები ნერგავენ. რაოდენ მნიშვნელოვანი უნდა იყოს იმ სახის მასალათა შექმნა და ტექნოლოგიის დახვეწა, რომელსაც კაცობრიობა მთელი თავისი არსებობის მანძილზე აწარმოებს. ის ფაქტი, რომ დღეისათვის არ არსებობს მეცნიერ-ტექნოლოგიური განვითარება კომპოზიციური მასალების გვერდის ავლით, უკვე მიანიშნებს მათ დიდ მნიშვნელობზე თანამედროვე ცხოვრებაში. თანამედროვე კომპოზიციურ მასალათა ტექნოლოგია ნანოტექნოლოგიასთან ერთად მეცნიერების მომავლისთვის მნიშვნელოვანი და აუცილებელი მიმართულებაა.

XX-XXI საუკუნეების მიჯნაზე ატომური ტექნიკის, თვითმფრინავმშენებლობის, კოსმიური ტექნიკის, მანქანათმშენებლობის და სხვა თანამედროვე მიმართულებების განვითარებამ აუცილებელი გახადა ისეთი ახალი მასალების შექმნა, რომლებსაც ტრადიციული მასალებისაგან (ლითონური, კერამიკული და სხვ.) განსხვავებით შერწყმული ექნებოდათ საუკეთესო ქიმიური, ფიზიკურ-ტექნიკური, თუ სხვა ფუნქციური თვისებები. ასეთი მასალები საჭირო გახდა კოსმიური აპარატების, რეაქტიული ძრავების, აირტურბინების და სხვა თანამედროვე ენერგეტიკული მასალების დეტალების საწარმოებლად. კერამიკული მასალების თვისებებიდან გამომდინარე, ზემოთხსენებული სფეროებში ძირითადად გამოიყენება კომპოზიციური მასალები კერამიკულ ბაზაზე. ახალი, გაუმჯობესებული თვისებების მასალების შექმნა ტექნოლოგიური განვითარების აუცილებელი მოთხოვნაა. ასეთ მასა-

ლათა ჯგუფს მიეკუთვნებიან კომპოზიციური მასალები ბორის კარბიდის ბაზაზე.

სამუშაოს მიზანი

უამრავი თეორიული თუ პრაქტიკული სამუშაოა ჩატარებული ბორის კარბიდის ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების გასაუმჯობესებლად, ვინაიდან მისი ისეთი უნიკალური თვისებების სრულად გამოყენებას, როგორებიცაა ბირთვული (სწრაფი ნეიტრონების შთანთქმის მაღალი კვეთი ^{10}B იზოტოპისთვის, ხოლო ძალიან დაბალი კვეთი ^{11}B იზოტოპისთვის) და ფიზიკურ-მექანიკური (დაბალი ხვედრითი წონა მოწინავე კერამიკული მასალებისთვის, ძალიან მაღალი სისალე) ზღუდავს ისეთი უარყოფითი თვისებები, როგორებიცაა დაბალი დარტყმითი სიბლანტე და ბზარმედეგობა.

აღნიშნული კვლევების შედეგების პრაქტიკული გამოყენება და ახალი მასალების წარმოებაში დანერგვა მცირეა. ის ჯერ კიდევ რჩება მეცნიერთათვის „ცუდად შესწავლილ“ მასალად და მნიშვნელოვან კვლევის ობიექტად.

სწორედ ბორის კარბიდია ჩვენი კვლევის ობიექტი. ნაშრომი ეძღვნება იმ კვლევებს, რომლებიც ჩატარებულია ბორის კარბიდის თვისებების გასაუმჯობესებლად. ჩვენი კვლევის მიზანი იყო ფხვნილების ცხლად წნეხვის მეთოდით მიგველო კერამიკული კომპოზიციური მასალები ბორის კარბიდის ბაზაზე, რომელთაც ექნებოდათ გაუმჯობესებული ფიზიკურ-ტექნიკური თვისებები. კვლევისთვის შევარჩიეთ როგორც ბორიდებით და კარბიდებით განმტკიცებული (ზოგ შემთხვევაში ლეგირებული) კარგად ცნობილი კომპოზიტები ($\text{B}_4\text{C-TiB}_2$, $\text{B}_4\text{C-SiC}$), ისე, ნიტრიდებით, ჟანგეულებით და ბორიდებით განმტკიცებული ნაკლებად ცნობილი კომპოზიტები ($\text{B}_4\text{C-BN}$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-ZrB}_2$).

კვლევის სიახლე მდგომარეობდა კომპონენტებში (მეორე და მესამე ფაზა), დანამატებში (შემცხოზი, მალეგირებული და სხვ.) და კომპოზიტების სტექიომეტრიაში.

კვლევის ობიექტი და მეთოდები

კვლევის ობიექტი იყო ბორის კარბიდის საფუძველზე დამზადებული კერამიკული კომპოზიციური მასალები: B₄C-Al₂O₃, B₄C-SiC, B₄C-BN, B₄C-TiB₂, B₄C-ZrB₂, B₄C-TiB₂-ZrB₂. ცხრილი 1-ში მოყვანილია კომპოზიტების შემადგენლობა.

ცხრილი 1. კომპოზიტების შემადგენლობა

№	მასალის ინდექსი	მასალის შედგენილობა, მას.%								
		B ₄ C		Al ₂ O ₃	MgO	Y ₂ O ₃	TiB ₂	ZrB ₂	BN	SiC
		„შტარკი“	„ზაპოროჟიე“							
1	BC	100	-	-	-	-	-	-	-	-
2	BCAl2	83	-	15	1	1	-	-	-	-
3	BCAl3									
4	BCAl4									
5	BCT-1	98,55	-	-	-	-	1,45	-	-	-
6	BCT-3	95,65	-	-	-	-	4,35	-	-	-
7	BCT-5	92,75	-	-	-	-	7,25	-	-	-
8	BCZr-1	97,65	-	-	-	-	-	2,35	-	-
9	BCZr-3	92,95	-	-	-	-	-	7,05	-	-
10	BCZr-5	88,25	-	-	-	-	-	11,75	-	-
11	BCTZr-1	95	-	-	-	-	2	3	-	-
12	BCTZr-2	88,6	-	-	-	-	4,35	7,05	-	-
13	BCTZr-3	-	88,6	-	-	-	4,35	7,05	-	-
14	BCBN-10	88	-	-	-	2	-	-	10	-
15	BCBN-5	93	-	-	-	2	-	-	5	-
16	BCSC	62	-	-	-	-	-	-	-	38

სამუშაოს შესასრულებლად გამოყენებულ იქნა შემდეგი მეთოდები და ხელსაწყო-დანადგარები:

ფხვნილების მექანიკური და ქიმიური დამუშავება. არასტანდარტული ატრიტორული წისქვილი, ქიმიური დამუშავების აპარატი.

ფხვნილების ცხლად წნეხვა. მაღალტემპერატურული ვაკუუმური წნეხი „ეჰ 1675 301.00.000“.

ნამზადების თერმული დამუშავება. მაღალტემპერატურული ვაკუუმური ღუმელი „СШВ“.

ნიმუშების ალმასური დამუშავება. საბურღი ჩარხი რბილი ლითონის ჯაგრისით, სახეხი ჩარხი „3A110“, საჭრელი ჩარხი „3B33DD“, უცენტრო სახეხი ჩარხი „3184“.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი. დიფრაქტომეტრი „ДРОН-3“.

კერამოგრაფია. ცენტრიფუგა „МЦГ-8“, არასტანდარტული ელექტროლიტური ამოჭმის აპარატი, ინვერსიული მეტალურგიული ოპტიკური მიკროსკოპი „IM 7100“ („MEIJI TECHNO“, იაპონია).

ელექტრონული მიკროსკოპია. რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპი „Nanolab 7“.

ხაზობრივი თერმული გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის განსაზღვრა. დილატომეტრი „ДКВ-4“.

სისაღეების კვლევა. სისაღემზომები „TK-2M“, „ИМТ-3“, „ДУН-211S“ („SHIMADZU“, იაპონია), „FHMM“ (Fast hardness and modulus measurement, გერმანია).

სიმტკიცის ზღვარის განსაზღვრა კუმშვაზე. ჰიდრავლიკური წნეხი „ИП-10“.

სიმტკიცის ზღვარის განსაზღვრა ღუნვაზე. გამოსაცდელი მანქანა „ZDM 2,5/91“ (გერმანია).

დარტყმითი სიბლანტის განსაზღვრა. ქანქარა ურნალი.

ნაშრომის ძირითადი შედეგები და მეცნიერული სიახლე

სამუშაოში დამუშავებულია რამოდენიმე ჯგუფი კომპოზიტებისა, რომლებიც ერთმანეთისგან განსხვავდებოდნენ შემადგენლობით და შესაბამისად თვისებები და მათი მიღების პროცესის მახასიათებლებით.

საწყის ეტაპზე (წნეხფხვნილების მომზადება) დადგინდა დაფქვის და ქიმიური დამუშავების ოპტიმალური რეჟიმი სასურველი ზომის და შემადგენლობის ფხვნილების მისაღებად, ბორის კარბიდის დასამუშავებლად

პირველად იქნა გამოყენებული აზოტმჟავა და დადგინდა ქიმიური დამუშავების ოპტიმალური რეჟიმი.

დამუშავებულ იქნა ნიმუშების მომზადების მეთოდი კერამოგრაფიული კვლევისთვის. გამოყენებული იქნა ახალი მეთოდები, ხელსაწყო აპარატები და პრეპარატები.

პირველად იქნა შესწავლილი ჟანგეული დანამატების (Y_2O_3 , MgO) გავლენა $B_4C-Al_2O_3$ კომპოზიტის შეცხოვის მახასიათებლებზე და მიღებული კომპოზიტის თვისებებზე, პირველად იქნა დამუშავებული მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების მქონე B_4C-YB_4 და $B_4C-Al_2O_3(\gamma)-YB_4$ კომპოზიტები. ასევე პირველად იქნა მიღებული მაღალი ფორიანობის მქონე $B_4C-Al_2O_3$ კარგი მექანიკური თვისებებით.

დამუშავებულ იქნა უნიკალური ფიზიკურ-ტექნიკური თვისებების მქონე B_4C-TiB_2 , B_4C-ZrB_2 და $B_4C-TiB_2-ZrB_2$ კომპოზიტები. ეს უკანასკნელი დამუშავებული იქნა პირველად. შესწავლილი იქნა მიღებული მასალების თვისებები და განსაზღვრული იქნა მათი გამოყენების სფეროები.

შედეგების გამოყენების სფერო

დამუშავებული მასალების გამოყენების სფეროებია:

- ატომური ტექნიკა (მასალები ბირთვული რეაქტორების აქტიურ ზონაში სამუშაოდ, კონსტრუქციული კერამიკა ნეიტრონების შთანთქმისა და არეკვლისათვის, მშრალი ხახუნის საკისრები ბირთვულ რეაქტორებში (ტუმბოები, ხახუნის კვანძები) სამუშაოდ).
- საბრძოლო ტექნიკის წარმოება (ინდივიდუალური და მსუბუქი ტექნიკის ჯავშნანი).
- მანქანათმშენებლობა (ინდენტორი ძნელდნობადი მასალის სისალის გასაზომად მაღალ ტემპერატურებზე).
- აბრაზიული მასალების წარმოება (სახეხი ფხვნილი, სახეხი ქვები და ინსტრუმენტები).

დისერტაციის მოცულობა და სტრუქტურა

ნაშრომი შედგება შესავლის, სამი თავისა და დასკვნისგან, წარმოდგენილია 118 ნაბეჭდ გვერდზე, შეიცავს 9 ცხრილს, 26 ნახაზს და ერთვის ციტირებული ლიტერატურის ნუსხა (102 დასახელება) და დანართი (7 სურათი).

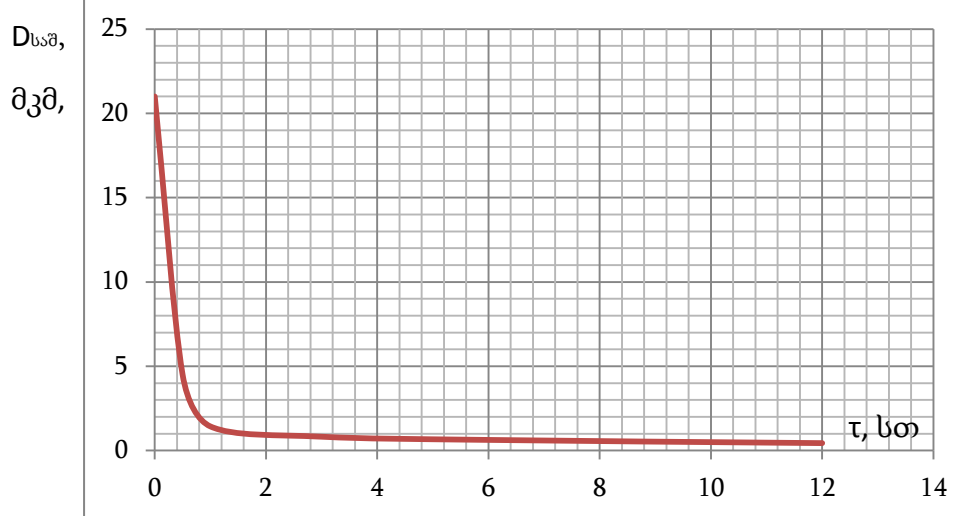
ნაშრომის შედეგები

წნეხფხვნილების კვლევა. ცხრილ 2-ში მოყვანილია ორი სხვადასხვა მახასიათებლების მქონე ბორის კარბიდის ფხვნილი დამუშავების (დაფხვნა, ქიმიური დამუშავება, ფხვნილების ანალიზები) რეჟიმები და შედეგები, რომელთა ანალიზის შედეგად შეირჩა დაფქვის ოპტიმალური დრო სასურველი ზომის და სისუფთავის ფხვნილის მისაღებად. გრანულომეტრიულ-მა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ მიუხედავად საწყისი ფხვნილების მარცვლის ზომების დიდი სხვაობისა, ერთ საათიანი დაფქვის შემდეგ მათი ზომები თანაბრდება და საშუალო მარცვალი 1,5 მკმ-ს ქვემოთ ჩამოდის. 3 საათიანი დაფქვის შემდეგ მარცვალი კიდევ უფრო მცირდება და მიკრონს ქვემოთაა. 6 საათიანი დაფქვის შემდეგ მარცვლის საშუალო ზომა უმნიშვნელოდ მცირდება, ხოლო 12 საათიანი დაფქვის შემთხვევაში მისი ზომა 0,5 მკმ-ს ქვევით ჩამოდის. ჩატარებული ექსპერიმენტებით დადგინდა, რომ დაფქვის დრო შესაძლებელია შემცირდეს 3-დან 1 საათამდე, მაგრამ თუ გავითვალისწინებთ ფხვნილის მეორე პარამეტრს - სისუფთავეს, რომლის გაუარესება ამ შემთხვევაში მხოლოდ რკინის მინარევითაა შესაძლებელი დავინახავთ, რომ ფხვნილის დამუშავების ოპტიმალური ვარიანტია 3 საათიანი დაფქვა, რადგანაც დაფქვის დროს გაზრდით (6-12 სთ) მნიშვნელოვნად იზრდება ფხვნილში რკინის შემცველობა, რის შესამცირებლადაც საჭიროა ფხვნილის ხანგრძლივი დამუშავება მჟავაში. ამასთანავე დაფქვის პერიოდის 6 საათამდე გაზრდით მნიშვნელოვნად აღარ მცირდება მარცვლის ზომა. ფხვნილის 3 საათიანი დაფხვის შედეგად მიღებული მარცვის საშუალო ზომა შეესაბამება წნეხ-ფხვნილისადმი წაყენებულ მოთხოვნებს, ამასთან

ფხვნილში 2-ჯერ შემცირდა ლითონური მინარევების რაოდენობა (ფხვნილის ქიმიურ დამუშავებამდე დახლოებით 7% იყო) და გაადვილდა მისი ქიმიური დამუშავება და ფილტრაცია.

ცხრილი 2. ბორის კარბიდის ფხვნილის მახასიათებლების ცვლილება ატრიტორულ წისქვილში დაფქვის და ქიმიური დამუშავების შედეგად

მასალის საწყისი მახასიათებლები	მახასიათებლების ცვლილება			
	დაფქვის დრო, სთ	S, მ ² /გ	D _{საშ.} , მკმ	Fe, მას%
B ₄ C „სინთეზი“, S – 1,07 მ ² /გ D _{საშ.} – 2,23 მკმ Fe – 0,014 მას. %	0,5	1,46	1,63	0,25
	1	1,73	1,33	0,52
	3	2,71	0,88	0,65
	6	2,95	0,81	0,78
	12	5,06	0,47	1,24
B ₄ C „ზაპოროჟიე“ S – 0,11 მ ² /გ D _{საშ.} – 21 მკმ Fe – 0,2 მას. %	0,5	0,53	4,50	0,58
	1	1,67	1,43	0,65
	3	2,92	0,82	0,72
	6	3,76	0,63	0,86
	12	5,42	0,44	1,15



ნახ. 1. მარცვლის ზომის დამოკიდებულება დაფქვის ხანგრძლივობაზე

ნახ. 1-ზე გრაფიკის სახით ნაჩვენებია ფხვნილის დაფქვის ხანგრძლივობის გავლენა მისი მარცვლის ზომაზე.

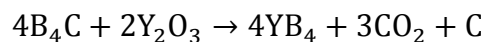
ფაზური ანალიზის კვლევის შედეგები. რენტგენოგრაფიული კვლევა ჩატარდა როგორც შემხვარ კომპოზიტებზე, ასევე საწყის ფხვნილებზე ერთმანეთთან შესადარებლად. B₄C-Al₂O₃ შემადგენლობის გარდა კომპოზიტებში ქიმიური რეაქცია არ დაფიქსირდა და კომპოზიტების

დიფრაქტოგრამები საწყისი ფხვნილების დიფრაქტოგრამების ანალოგიურია.

ნახ. 2-ზე ნაჩვენებია $B_4C-Al_2O_3$ კომპოზიტის რენტგენოგრაფიული კვლევის შედეგები.

ნახაზზე ჩანს, რომ $1700^\circ C$ ტემპერატურაზე შემცხვარ კომპოზიტში (ა) არის როგორც ძირითადი შემადგენლები B_4C ($d_{hkl} - 1,817; 2,020; 2,309; 2,383; 2,573; 2,807; 3,805; 4,020; 4,520 \text{ \AA}$) და Al_2O_3 ($d_{hkl} - 2,086; 2,376; 2,55; 3,476 \text{ \AA}$), ასევე ქიმიური რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ახალი ფაზები YB_4 ($d_{hkl} - 1,965; 2,133; 2,502 (100); 2,665; 3,18; 3,54; 4,01 \text{ \AA}$) და გრაფიტი - C ($d_{hkl} - 3,360 (100) \text{ \AA}$).

ახალი ფაზების წარმოქმნა შესაძლებელია წარმოვადგინოთ შემდეგი ჯამური რეაქციით:



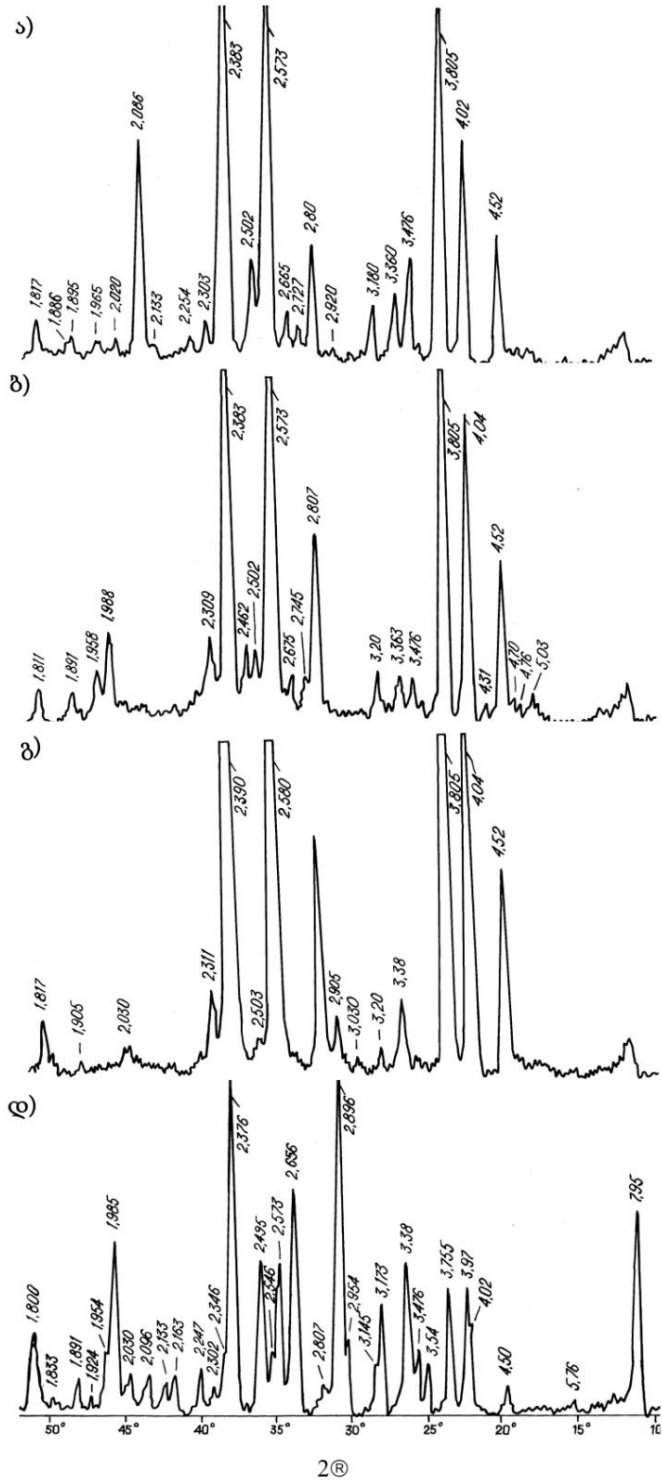
$1850^\circ C$ ტემპერატურაზე შემცხვარ კომპოზიტში (ბ) არის B_4C -ის, ასევე YB_4 -ის და ნახშირბადის ფაზები, ხოლო $\alpha-Al_2O_3$ -მა განიცადა სტრუქტურული მოდიფიცირება და გადავიდა $\gamma-Al_2O_3$ -ში ($d_{hkl} - 1,958; 1,988 (50); 2,29; 2,462; 2,745 \text{ \AA}$).

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ $1950^\circ C$ ტემპერატურაზე მასალიდან მცირე რაოდენობით მდნარმა მასამ გამოჟონა, $BCAl_2$ კომპოზიტის დიფრაქტოგრაფიაზე (გ) მთლიანად ქრება Al_2O_3 -ის და მცირდება YB_4 -ის პიკები, რის ხარჯზეც იზრდება ბორის კარბიდის და ნახშირბადის პიკები.

საინტერესო სურათს გვაძლევს $BCAl_2$ მასალიდან გამოჟონილი მასის დიფრაქტოგრამა, სადაც ჩანს ძირითადი ფაზა $Al_4C_4B_{1-3}$ ($d_{hkl} - 1,800; 1,985; 2,163; 2,370; 2,573; 2,64; 2,896 (100); 2,954; 3,97; 7,95 \text{ \AA}$), YB_4 და ნახშირბადი, აგრეთვე მცირე რაოდენობით B_4C .

დნობა სავარაუდოდ გამოწვეულია ევტექტიკური წერტილების არსებობით, რომლებიც $BCAl_2$ კომპოზიტში წარმოქმნილ ფაზებს აქვთ, ასევე სავარაუდოა გამოწვეული იყოს ახალი ფაზის $Al_4C_4B_{1-3}$ შედარებით დაბალი დნობის ტემპერატურით ($<1950^\circ C$).

Intensity.
CuK α



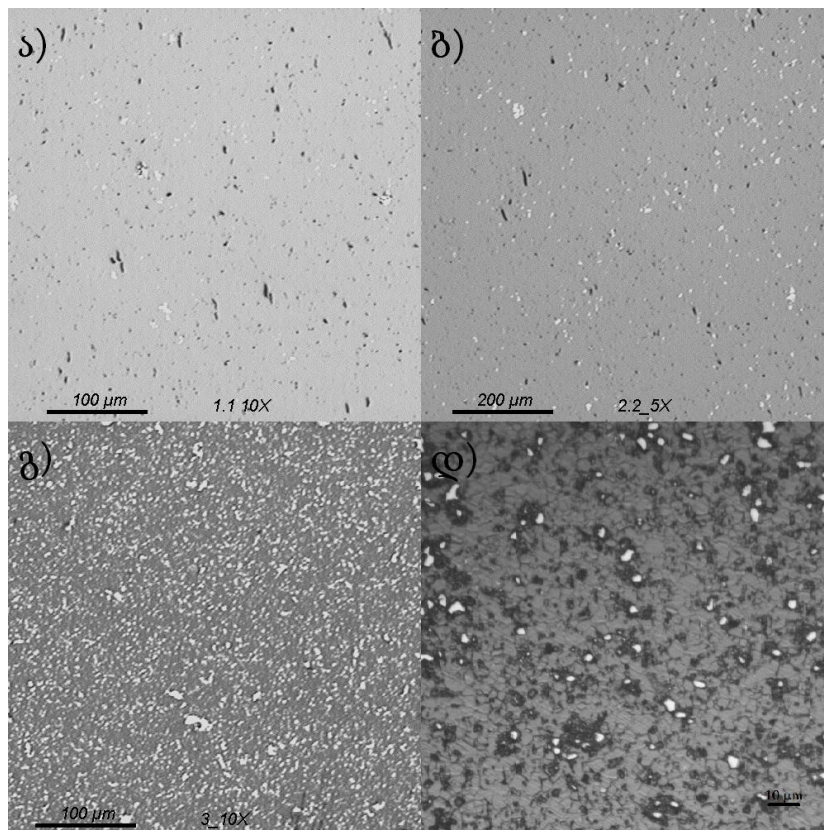
ნახ. 2. B4C-Al₂O₃ კომპოზიტის დიფრაქტოგრამები

ა) BCA14 კომპოზიტი; ბ) BCA13 კომპოზიტი;

გ) BCA12 კომპოზიტი; დ) BCA12-დან გამომდნარი მასა.

დანარჩენი კომპოზიტების დიფრაქტოგრამებს აღარ განვიხილავთ, რადგან ბორის კარბიდსა და მეორე ფაზას (მალეგირებელ ელემენტს) შორის ქიმიური ურთიერთქმედება არ მიმდინარეობს, მასალა ორფაზიანია.

მიკროსტრუქტურული კვლევის შედეგები. ნახ. 3-ზე მოცემულია B_4C - TiB_2 და B_4C - ZrB_2 კომპოზიტების ოპტიკური მიკროსკოპიული კვლევის შედეგები. გაპრიალებული (ა, ბ, გ) და ნიმუშების ელექტროლიტურად ამოჭმული (დ) ზედაპირების ოპტიკური მიკროსკოპიული სურათები.



ნახ. 3. B_4C - TiB_2 და B_4C - ZrB_2 კომპოზიტების ოპტიკური მიკროსკოპიული სურათები

ა) BCZr-1; ბ) BCZr-3; გ) BCZr-5; დ) BCT-3 (X500)

ნაცრისფერი შეფერილობის ფაზა ბორის კარბიდია, თეთრი ჩანართები დიბორიდების ფაზაა, ხოლო შავი ფერით ფორები, მიკრომლიფის მომზადების და ელექტროქიმიური ამოჭმის დროს წარმოქმნილი ღრმულები მოსჩანს. სურათებიდან ჩანს, რომ ყველა შემთხვევაში, მეორე ფაზის განაწილების ხარისხი დამაკმაყოფილებელია, ამ მხრივ მასალა ჰომოგენურია. კომპოზიტში მხოლოდ ორი ფაზაა. B_4C - ZrB_2 კომპოზიტის შემთხვევაში

ფორიანობა მცირდება ZrB_2 -ის შემცველობის ზრდასთან ერთად. რაც შეეხება მარცვლის ზომებს, ორივე ფაზისთვის ერთი რიგისა და თითქმის საწყისი ფხვნილების მარცვლის ზომისაა, მათი მაქსიმალური ზომა 5-7 მკმ-ია, ძირითადად კი 2-4 მკმ ზომის მარცვლებია. ფაზებს შორის კავშირი ძალიან მტკიცეა, რადგან პოლირების შედეგად მეორე ფაზის მარცვლების ამოვარდნებს ადგილი არ აქვს.

აღსანიშნავია ბორის კარბიდის მცირე რაოდენობით მრჩობლების არსებობა, რაც სტრუქტურის დადებითი მახასიათებელია.

აღნიშნულ კომპოზიტებზე მოკლედ შეიძლება ითქვას, რომ მივიღეთ კარგი სტრუქტურის კომპოზიტი მცირე მარცვლის ზომებით, თანაბრად განაწილებული ფაზებით და მაღალი სიმკვრივით.

ნახ. 4-ზე მოგვყავს $B_4C-Al_2O_3$ კომპოზიტის გაპრიალებული და ელექტროლიტურად ამოჭმული ნიმუშების ოპტიკური მიკროსკოპიული კვლევის შედეგები.

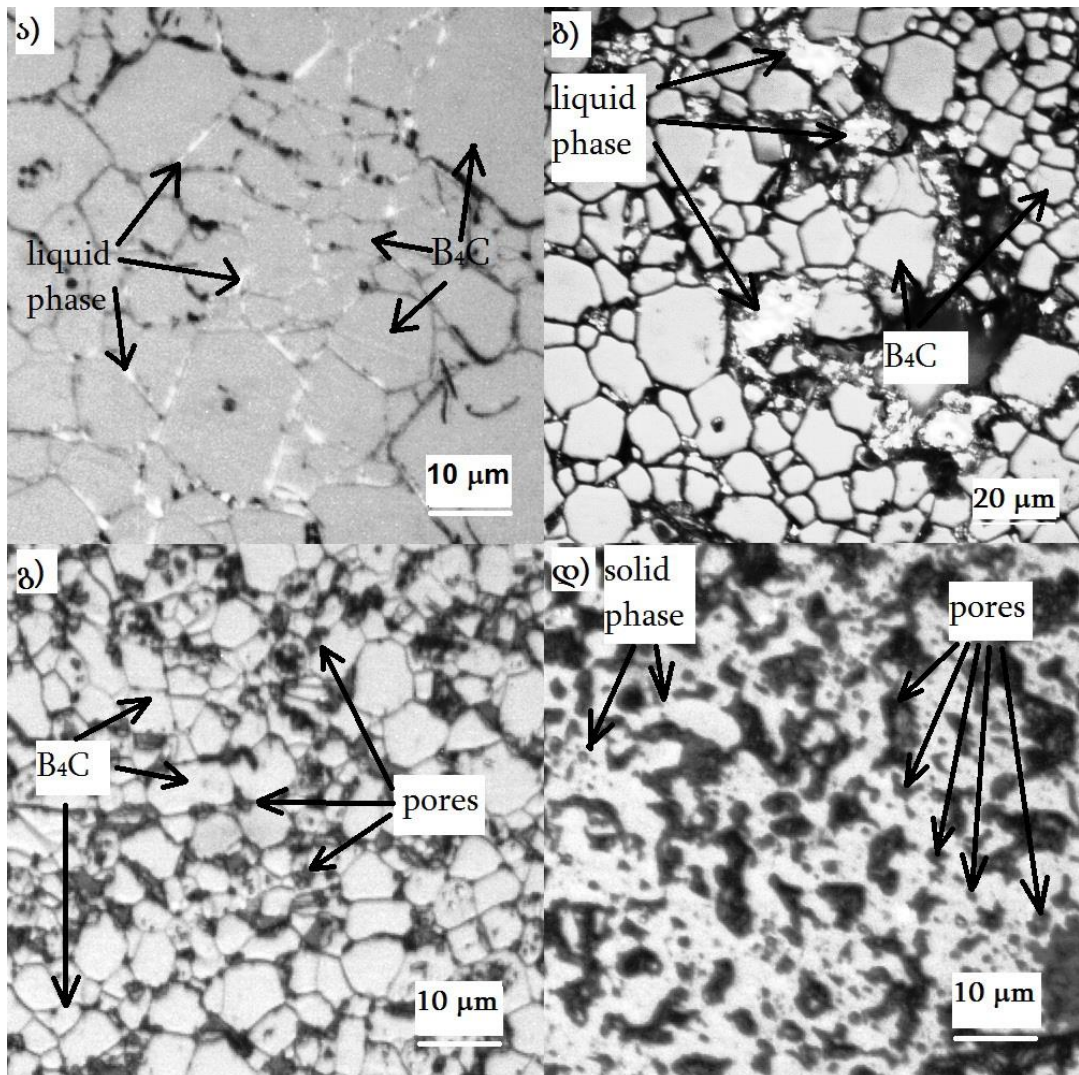
$BCAl_3$ კომპოზიტში მარცვლის მაქსიმალური ზომა დაახლოებით 10 მკმ-ია, ხოლო ძირითადი მარცვალი - 5 მკმ.

დიბორიდებით ლეგირებული კომპოზიტების სურათების ანალოგიურად ამ შემთხვევაშიც ნაცრისფერი ფაზა ბორის კარბიდისაა, თეთრი ჩანართები მეორე ფაზაა, ხოლო შავი ფერით ფორები, მიკრომლიფის მომზადების და ელექტროქიმიური ამოჭმის დროს წარმოქმნილი ღრმულები მოსჩანს.

სურათზე ჩანს ბორის კარბიდის გაზრდილი მარცვლები, რომელთა ზომაც დიდ დიაპაზონში მერყეობს. ზოგი მათგანი 30 მკმ ზომისაა, თუმცა არის 2-3 მკმ-იანი მარცვლებიც. მარცვლის ზრდა სავარაუდოდ გამოწვეულია თხევადი ფაზის წარმოქმნით. ეს უკანასკნელი მდებარეობს ბორის კარბიდის მარცვლების საზღვრებზე.

გ-დ სურათზე მოგვყავს $BCAl_3$ და $BCAl_4$ კომპოზიტის სურათები. ამ შემთხვევებში მარცვლის ზომის ზრდა ნაკლებია, განსაკუთრებით $BCAl_4$

კომპოზიტში, სადაც მარცვლის ზომა საწყისი ფხვნილის ზომებს მცირედ აღემატება, თუმცა ეს უკანასკნელი გამოირჩევა მაღალი ფორიანობით.



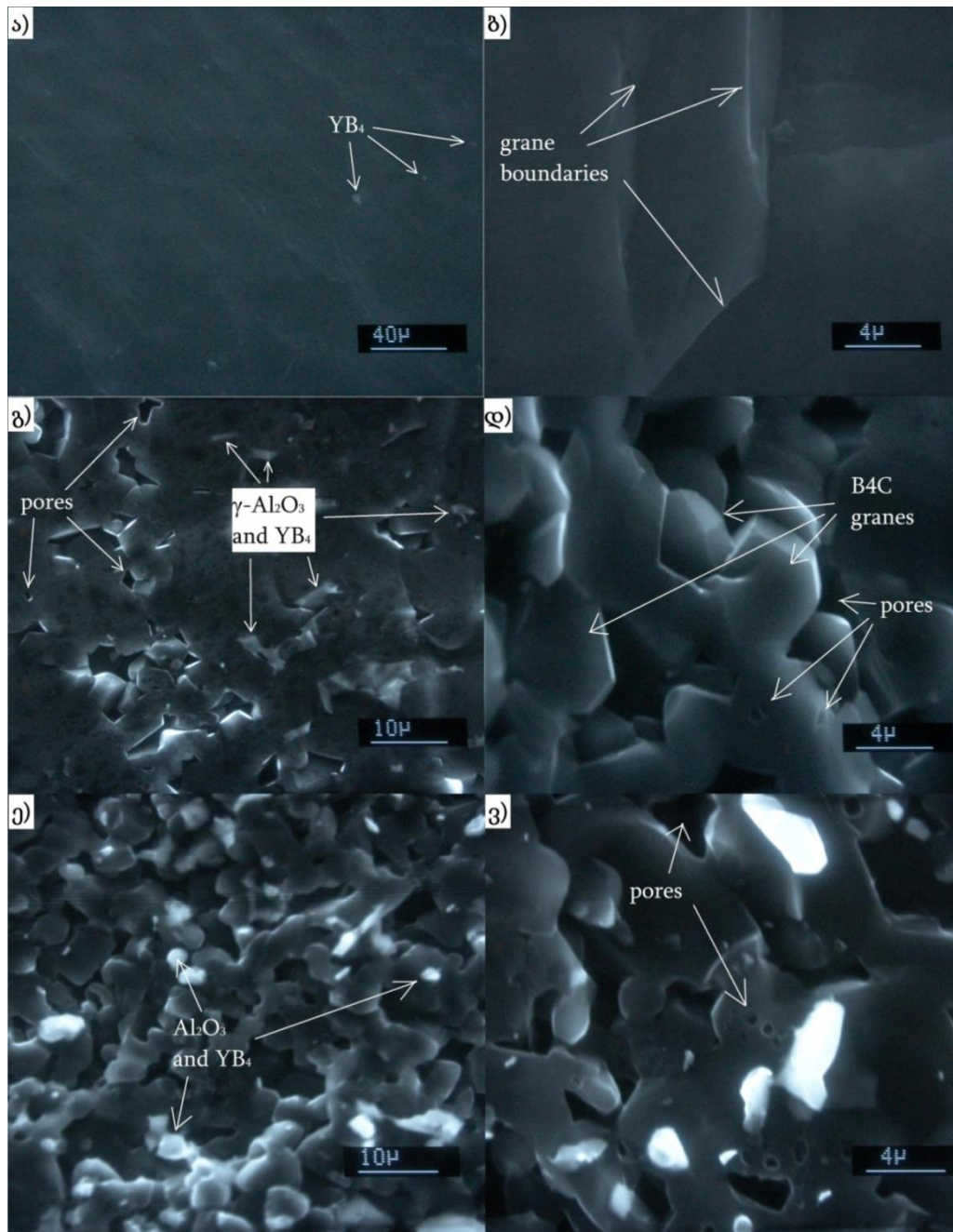
ნახ. 4. №2-4 კომპოზიტის პოლირებული და ამოჭმული ზედაპირები

- ა) BCAl2 კომპოზიტი ევტექტიკით;
- ბ) BCAl2 კომპოზიტის დნობის უბანი;
- გ) BCAl3 კომპოზიტი; დ) BCAl4 კომპოზიტი.

ნახ. 5-ზე მოყვანილია B₄C-Al₂O₃ კომპოზიტის ელექტრონული მიკროსკოპიული კვლევის შედეგები.

ა) და ბ) სურათებზე ვხედავთ, რომ BCAl2 კომპოზიტი მაქსიმალურად შემცხვარია, ჩანს ძირითადად ერთი ფაზა B₄C-ის მტკიცედ შეკავშირებული დიდი მარცვლებით და მცირე რაოდენობით მეორე ფაზა, YB₄-ის მცირე

ზომის მონაცრისფრო მარცვლები, ასევე კარგად მოჩანს მარცვლის ზღუდეები.



ნახ. 5. BCAl კომპოზიტების ელექტრონული მიკროსკოპიული სურათები სხვადასხვა გადიდებით

ა-ბ) BCAl2 კომპოზიტი; გ-დ) BCAl3 კომპოზიტი; ე-ვ) BCAl4 კომპოზიტი

გ) და დ) სურათებზე ნაჩვენებია BCAl3 კომპოზიტი, რომელიც BCAl2 კომპოზიტთან შედარებით ფორიანია, ჩანს ბორის კარბიდის 4-6 მკმ ზომის მარცვლები (ნაცრისფერი შფერილობის) და მოთეთრო-მონაცრისფრო ფაზე-

ბი, რომელიც სავარაუდოდ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ს და YB_4 -ს ეკუთვნის, ეს უკანასკნელნი განლაგებულნი არიან ბორის კარბიდის მარცვლებს შორის.

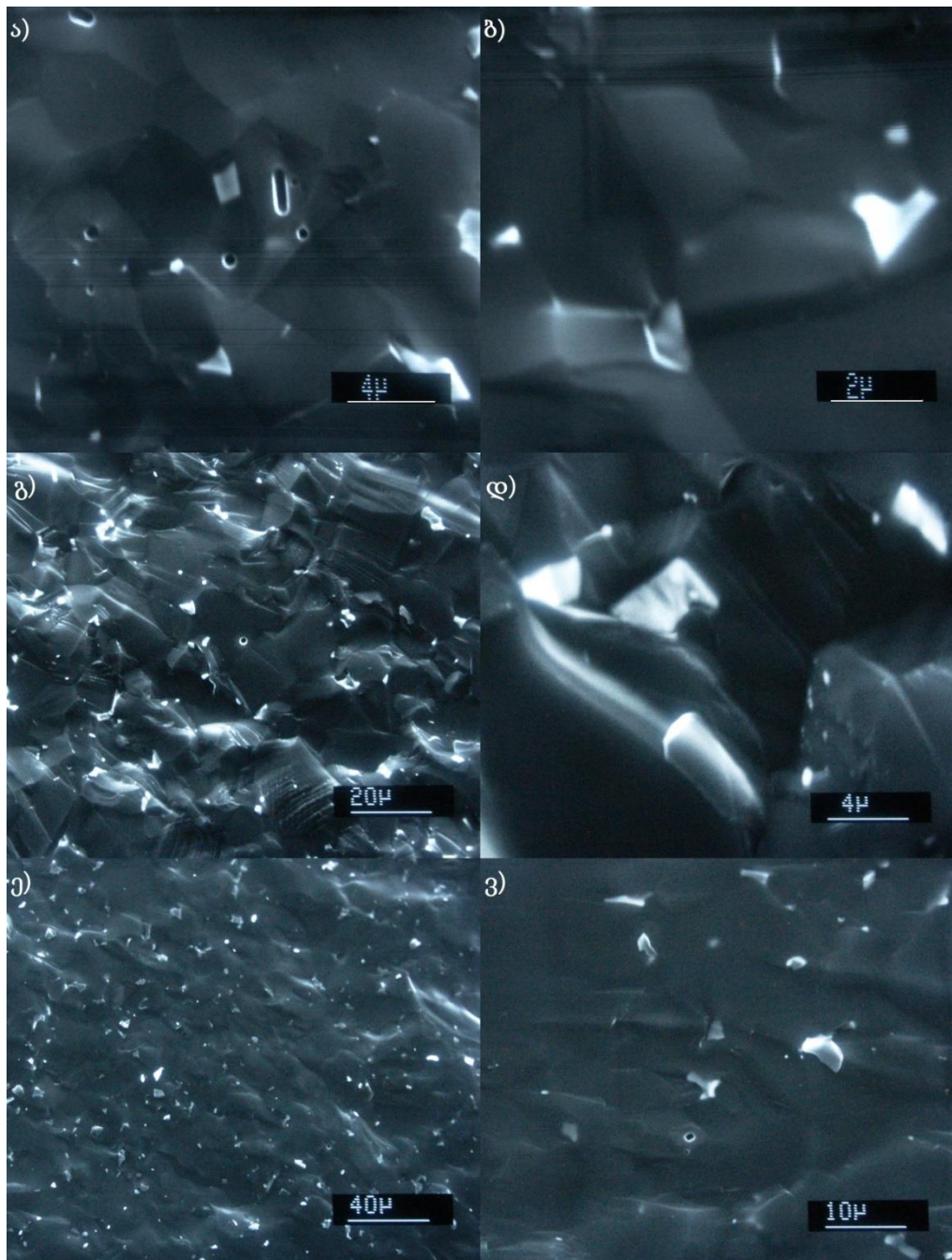
ე) და ვ) სურათებზე ნაჩვენებია BCAl_4 კომპოზიტი, რომელსაც მაღალი ფორიანობა აქვს. მასში კარგად ჩანს ბორის კარბიდის მარცვლის ზღუდე-ებზე და მარცვლებში განლაგებული მცირე ზომის Al_2O_3 -ის და YB_4 -ის ფაზები (თეთრი ფერის მარცვლები). ბორის კარბიდის მარცვლის ზომაც ნაკლებია - 3-4 მკმ (ნაცრისფერი ფაზა). აღსანიშნავია მეოფე ფაზის შეცხოების მაღალი ხარისხი, რაზეც მეტყველებს თეთრი მარცვლების მთლიანობა კომპოზიტის ტეხზე, ბორის კარბიდის მარცვლები თითქმის ერთ სიბრტყეზეა გადანატეხი, ხოლო მალეგირებელი ფაზის მარცვალს შენარჩუნებული აქვს მთლიანობა.

თუ შევადარებთ BCAl კომპოზიტებს ფორიანობის მიხედვით, ყველაზე მკვრივია BCAl_2 კომპოზიტი, რომელსაც მოსდევს BCAl_3 და BCAl_4 კომპოზიტი. BCAl_2 კომპოზიტი გამდიდრებულია ბორის კარბიდით, რაც აისახება მის ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე.

ნახ. 6-ზე მოყვანილია $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-ZrB}_2$ კომპოზიტების ელექტრონული მიკროსკოპიული სურათები სხვადასხვა გადიდებით. ზოგადად ეს კომპოზიტი ფორიანობის მიხედვით საუკეთესოა, აქვს უმნიშვნელო რაოდენობის დახურული ფორები. კომპოზიტები დიბორიდების განაწილების ხარისხით და ზომებით დამაკმაყოფილებელია. თუ შევადარებთ ერთმანეთს, წინა შემთხვევების მსგავსად დიბორიდების ფაზის რაოდენობის გაზრდით ფორიანობა მცირდება. თუ შევადარებთ ერთი და იგივე გადიდების ა) და გ) სურათებს, შევნიშნავთ, რომ დიბორიდების ფაზის მარცვლის ზომის ზრდა მისი რაოდენობის ზრდასთან ერთად ამ შემთხვევაშიც ფიქსირდება.

თუ შევადარებთ „შტარკის“ და „ზაპოროჟიეს“ ბორის კარბიდის ფხვნილებისაგან დამზადებულ კომპოზიტებს, ოპტიკური მიკროსკოპიული სურათების მსგავსად აქაც ჩანს, რომ „შტარკის“ ბორის კარბიდიანი კომპოზიტი „ზაპოროჟიეს“ $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-ZrB}_2$ კომპოზიტთან შედარებით წვრილ-მარცვლოვანია და ახასიათებს დიდი რაოდენობით მრჩობლების არსებობა.

მისგან განსხვავებით BCTZr-3 კომპოზიტს დაწყნარებული სტრუქტურა აქვს, თუმცა მარცვლის ზომები გაცილებით დიდი.

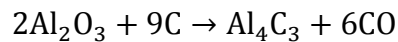
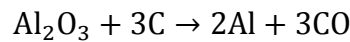
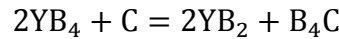
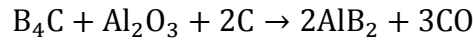


ნახ. 6. $B_4C-TiB_2-ZrB_2$ კომპოზიტის ელექტრონული მიკროსკოპიული სურათები სხვადასხვა გადიდებით

ა-ბ) BCTZr-1; გ-დ) BCTZr-2; ე-ვ) BCTZr-3

კომპოზიტების მდგრადობის შეფასება თერმოდინამიკური გაანგარიშების საშუალებით. როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ ჩვენს მიერ მიღებული კომპოზიტებიდან მხოლოდ ერთ შემთხვევაში მოხდა ქიმიური

რეაქცია ახალი ფაზების YB₄ და C-ის წარმოქმნით, შესაბამისად თერმოდინამიკური გაანგარიშებაც სწორედ ამ კომპოზიტის მდგრადობის შესაფასებლად გავაკეთეთ. მიღებულ კომპოზიტებში (BCAl2 და BCAl3), როგორც ძირითადი, ისე მალეგირებელი ფაზებია: B₄C, Al₂O₃, YB₄ და C. აღნიშნულ ფაზებს შორის სავარაუდო რეაქციებია:



ვინაიდან მოყვანილ ქიმიურ რეაქციებში მონაწილე ძირითადი ნაერთების თერმოდინამიკული პარამეტრები ცნობილი არ არის, მივმართავთ ულიხის მიახლოებას, რომელიც ხშირად გამოიყენება $\Delta G_{T,r}$ განსაზღვრისთვის, აღნიშნული მიახლოებით უგულებელყოფილია სითბოტევადობის გავლენა სითბურ ეფექტზე:

$$\Delta G_{T,r} = \Delta H_{298,r}^0 - T\Delta S_{298,r}^0$$

$$\text{ბოლო რეაქციის წონასწორობის მუდმივა } \ln K_p = -\frac{\Delta H_{298,r}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298,r}^0}{R} = -\frac{\Delta G_{T,r}}{RT}$$

დავიწყოთ პირველი რეაქციით - $B_4C + Al_2O_3 + 2C \rightarrow 2AlB_2 + 3CO$, რომლის წარმართვის ალბათობის დასადგენად თავდაპირველად ვითვლით $\Delta H_{298,r}^0$ -ს:

$$\Delta H_{298,r}^0 = (2\Delta H_{f,298,AlB_2}^0 + 3\Delta H_{f,298,CO}^0) - (\Delta H_{f,298,B_4C}^0 + \Delta H_{f,298,Al_2O_3}^0 + 2\Delta H_{f,298,C}^0) = ((-32) + (-79.26)) - ((-17) + (-400.5)) = 305,74 \text{ კკალ/მოლი}$$

პლიუსი ნიშანი მიუთითებს რეაქციის ენდოთერმულობას. შემდეგ ვანგარიშობთ $\Delta S_{298,r}^0$ -ს:

$$\Delta S_{298,r}^0 = (2S_{f,298,AlB_2}^0 + 3S_{f,298,CO}^0) - (S_{f,298,B_4C}^0 + S_{f,298,Al_2O_3}^0 + 2S_{f,298,C}^0) = (16.6 + 141.66) - (6.48 + 12.2 + 2.58) = 137 \text{ კკალ/მოლ}\cdot\text{K}$$

ბოლოს ვანგარიშობთ $\Delta G_{T,r}$ -ს:

$$\Delta G_{298,r}^0 = \Delta H_{298,r}^0 - T\Delta S_{298,r}^0 = 305.74 - 298 \cdot 0.137 = 264.914$$

კკალ/მოლი

როგორც ვხედავთ სტანდარტულ პირობებში რეაქცია არ მიმდინარეობს, თუ ავაგებთ $\Delta G_r = f(T)$ დამოკიდებულების გრაფიკს (ნახ. 7), გავიგებთ რეაქციის დაწყების ტემპერატურას (2230°K).

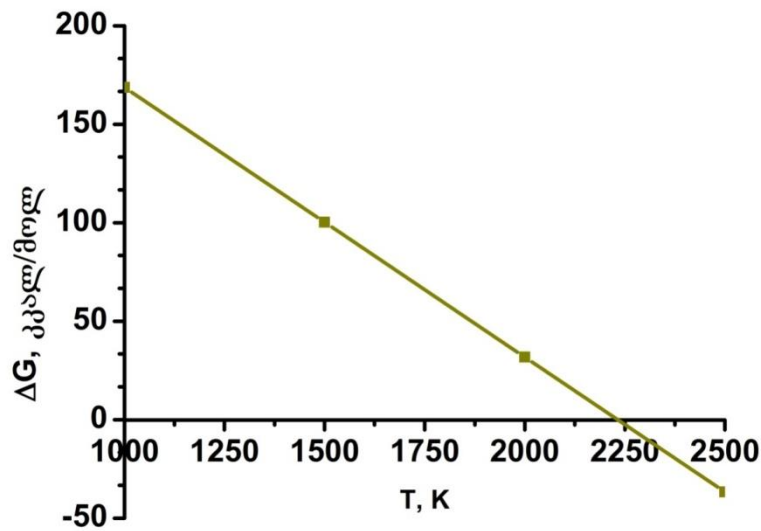
$$\Delta G_{500,r}^0 = 305.74 - 500 \cdot 0.137 = 237.24 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{1000,r}^0 = 305.74 - 1000 \cdot 0.137 = 168.74 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{1500,r}^0 = 305.74 - 1500 \cdot 0.137 = 100.24 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{2000,r}^0 = 305.74 - 2000 \cdot 0.137 = 31.74 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{2500,r}^0 = 305.74 - 2500 \cdot 0.137 = -36.76 \text{ კკალ/მოლი}$$



ნახ. 7. ჯიბსის ენერჯის ტემპერატურული დამოკიდებულების დიაგრამა

$2YB_4 + C = 2YB_2 + B_4C$ რეაქციისთვის

$$\Delta G_{298,r}^0 = \Delta H_{298,r}^0 - T\Delta S_{298,r}^0 = 23 - 298 \cdot 0.00915 = 20.273 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{500,r}^0 = 23 - 500 \cdot 0.00915 = 18.425 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{1000,r}^0 = 23 - 1000 \cdot 0.00915 = 13.85 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{1500,r}^0 = 23 - 1500 \cdot 0.00915 = 9.275 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{2000,r}^0 = 23 - 2000 \cdot 0.00915 = 4.7 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{2500,r}^0 = 23 - 2500 \cdot 0.00915 = 0.125 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{3000,r}^0 = 23 - 3000 \cdot 0.00915 = -4.45 \text{ კკალ/მოლი}$$

$$\Delta G_{4000,r}^0 = 23 - 4000 \cdot 0.00915 = -13.6 \text{ კკალ/მოლი}$$

მოყვანილი რეაქციის დაწყების ტემპერატურაა 2513°K (2240°C), რომლის წონასწორობის მუდმივა $\ln K_p = -\frac{\Delta G_{T,r}}{RT}$, საიდანაც $\lg K_p = -\frac{\Delta G_{T,r}}{2,303 \cdot RT} = -\frac{\Delta G_{T,r}}{T} \times 0.004576$

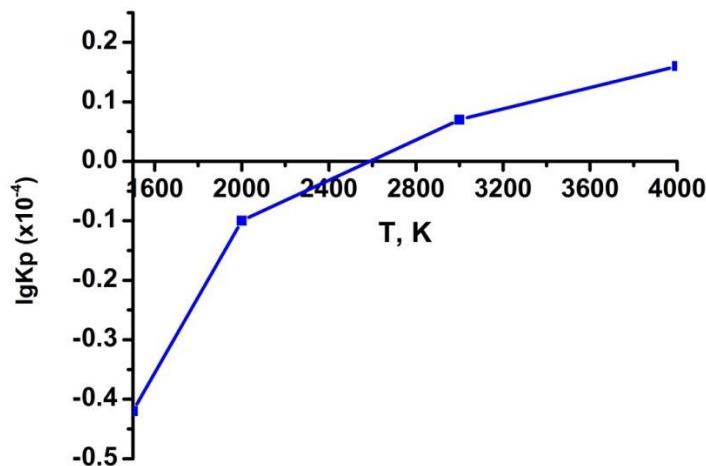
$$\lg K_{p,1500} = -\frac{13.85}{1500} \cdot 0.004576 = -0.42 \cdot 10^{-4}$$

$$\lg K_{p,2000} = -\frac{4.7}{2500} \cdot 0.004576 = -0.1 \cdot 10^{-4}$$

$$\lg K_{p,3000} = -\frac{-4.45}{3000} \cdot 0.004576 = 0.07 \cdot 10^{-4}$$

$$\lg K_{p,4000} = -\frac{-13.6}{4000} \cdot 0.004576 = 0.16 \cdot 10^{-4}$$

$\lg K_p = f(T)$ დამოკიდებულების გრაფიკის აგებით (ნახ. 8) ვიგებთ, რომ 2300°C ტემპერატურაზე რეაქცია ხდება შეუქცევადი:



ნახ. 8. რეაქციის წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულება

ანალოგიური მეთოდით განვსაზღვრეთ შემდეგი რეაქციების დაწყების ტემპერატურები, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Al} + 3\text{CO}$ რეაქციისთვის ეს ტემპერატურა 2035°C, ხოლო $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{CO}$ რეაქციისთვის 1950°C-ია.

როგორც ჩანს 1930°C ტემპერატურამდე BCAl_3 და BCAl_4 კომპოზიტები დაბალი წნევის პირობებში (მაღალი ვაკუუმი) მდგრადია. უკანასკნელი ქიმიური რეაქციის ($2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{CO}$) დასაწყისი 1950°C-ია, რა დროსაც წარმოიქმნება ახალი ფაზა Al_4C_3 , 1950°C-ზე იწყება რეაქცია $\text{B}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = 2\text{AlB}_2 + 3\text{CO}$, რომლის შედეგად წარმოიქმნება

ახალი ფაზა AlB_2 , რაც ასევე დაადასტურა $1950^{\circ}C$ -ზე შემცხვარმა კომპოზიტმა (BCAl2), სავარაუდოდ ამ ფაზების ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნა $Al_4C_4B_{1-3}$ ფაზა, რომელიც BCAl2 კომპოზიტიდან ამომდნარ მასაში დაფიქსირდა. რაც შეეხება შემდეგ რეაქციას BCAl2-ფაზაში ($2YB_4 + C = 2YB_2 + B_4C$), იწყება $2240^{\circ}C$ -ზე, ამიტომაც $1950^{\circ}C$ -ზე დაწნეხილ BCAl2 კომპოზიტში კვლავ არის როგორც ძირითადი შემადგენელი B_4C , ასევე ახალი ფაზები YB_4 და C .

ფიზიკურ-ტექნიკურ თვისებებზე გამოცდის შედეგების ანალიზი. მე-3 ცხრილში მოყვანილია ბორის კარბიდის და მის საფუძველზე მიღებული კომპოზიტების ფიზიკურ-ტექნიკურ მახასიათებლებზე გამოცდების შედეგები. მასალის სიმკვრივის მახასიათებელი სიდიდეები - წყალშთანთქმა და ღია ფორიანობა კომპოზიტებს ბორის კარბიდისა და BCAl4 კომპოზიტის გარდა დაბალი აქვთ. მათი წყალშთანთქმა 0,4 %-ს, ხოლო ღია ფორიანობა 0,3 %-ს არ აღემატება. BCAl4 კომპოზიტში აღნიშნული სიდიდეების მნიშვნელობები შესაბამისად 9 და 18,7%-ია. ფორიანობის ასეთი მაჩვენებლები გამოწვეულია წნეხვის დაბალი ტემპერატურით ($1700^{\circ}C$), რომელიც მიუხედავად იმისა, რომ კომპოზიტში 15% ადვილად შეცხოვადი ($1550^{\circ}C$) ალუმინის ჟანგის სუბმიკრონული ფხვნილია, არ აღმოჩნდა საკმარისი კომპოზიტის მაქსიმალურად გამკვრივებისათვის.

რაც შეეხება ფარდობით სიმკვრივეს, ბორის კარბიდისა და ალუმინის ჟანგის შემცველი კომპოზიტების გარდა $99 \pm 0,5\%$ -ია და შესაბამისობაშია წყალშთანთქმასთან და ღია ფორიანობასთან, იგივე შესაბამისობაა BCAl4 კომპოზიტში. BCAl2 და BCAl3 კომპოზიტებში როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ ქიმიური რეაქციების შედეგად წარმოიქმნა ახალი ფაზები და დაირღვა სტექიომეტრია. ცხრილში მოცემული ფარდობითი სიმკვრივე კი ნაანგარიშევა საწყისი სტექიომეტრიიდან. რეალურად, თუ გავითვალისწინებთ, რომ კომპოზიტი გამდიდრებულია მისი შემადგენლობიდან შედარებით დაბალი ხვედრითი წონის მქონე მასალით (ამ შემთხვევაში B_4C)

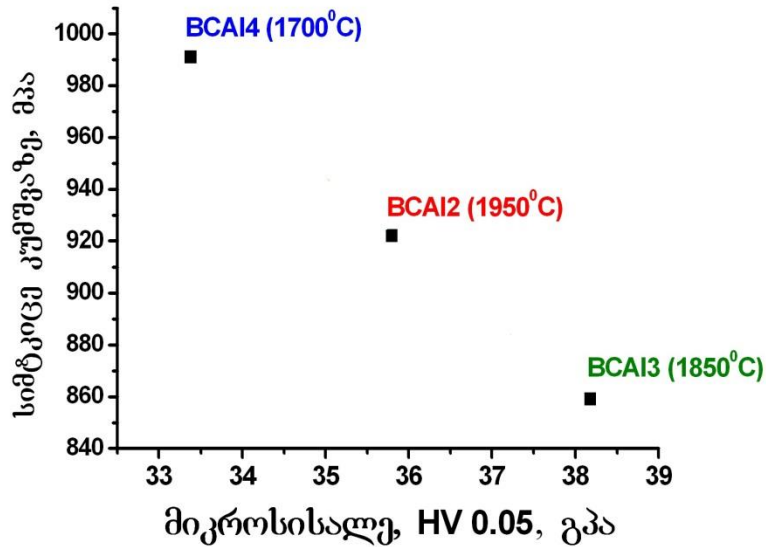
ამ კომპოზიტების ფარდობითი სიმკვრივეები ბევრად მაღალია ცხრილში მოცემულზე (98-100%).

ჩვენს მიერ მიღებული კომპოზიტების მექანიკური სიმტკიცეები კუმშვასა და ღუნვაზე დაბალია სხვადასხვა სამუშაოში მოყვანილ ბორის კარბიდის საფუველზე დამზადებულ კომპოზიტებთან შედარებით, ეს განსხვავება გამოწვეულია როგორც გამოსაცდელი ნიმუშების მომზადების მეთოდების განსხვავებით (მაგალითად, ჩვენ შემთხვევაში უხეში ალმასური დამუშავება - ჭრა, ხეხვა, რომელიც ცუდად მოქმედებს ნიმუშების სტრუქტურაზე), ასევე გამოცდების განსხვავებული მეთოდების გამო (გამოსაცდელი დანადგარის სხვადასხვა გაბარიტები, დატვირთვის სიჩქარეები და სხვა). ამიტომ მათი შეფასებისას შემოვიფარგლებით მხოლოდ მიღებული მონაცემების შედარებით ბორის კარბიდის იგივე თვისებებთან, რომელიც ასევე დაბალია სხვადასხვა ლიტერატურულ წყაროში მოყვანილ მონაცემებზე.

BCA1 კომპოზიტებში მექანიკური სიმტკიცე კუმშვისას შედარებით მაღალი აქვს BCA12 და BCA14 კომპოზიტს. ამ უკანასკნელის შედარებით მაღალი სიმტკიცე (991 მპა) მიუხედავად მისი მაღალი ფორიანობისა (18,7 %) სავარაუდოდ გამოწვეულია მასში დიდი რაოდენობით (15 მას.%) Al_2O_3 -ის შემცველობით. აღნიშნული თვისებით BCA1 კომპოზიტებში დანარჩენებს ჩამორჩება BCA13 კომპოზიტი (859 მპა), რომელიც შეიცავს $\gamma-Al_2O_3$ და YB_4 ფაზებს, როგორც ჩანს აღნიშნული ფაზები უარყოფითად მოქმედებს კომპოზიტის მექანიკურ სიმტკიცეზე კუმშვისას, ამ ვარაუდს ის გარემოებაც ამყარებს, რომ BCA12 კომპოზიტში, სადაც ზემოაღნიშნული ფაზებიდან ერთი მთლიანად ქრება, ხოლო მეორეს რაოდენობა მცირდება, სიმტკიცე ისევ ზევით იწევს (922 მპა).

აქვე განვიხილავთ BCA1 კომპოზიტების სისაღებებსაც, რომლებიც, როგორც მოსალოდნელი იყო ბორის კარბიდის სისაღებთან შედარებით იკლებს (დაახლოებით 10 გპა-ით). მაქსიმალური სისაღით ხასიათდება BCA13 კომპოზიტი (38 გპა), რომელიც შეიცავს $\gamma-Al_2O_3$ და YB_4 ფაზებს, სავარაუდოდ ამ უკანასკნელი ფაზების არსებობა იწვევს კომპოზიტის

სისალის ზრდას. სისალის პარალელურად იზრდება მასალის სიმკვლე და მცირდება მექანიკური თვისებები.



ნახ. 9. BCAl კომპოზიტების მიკროსისალის დამოკიდებულება მექანიკურ სიმტკიცეზე კუმშვისას

თვალსაჩინოებისთვის ნახ. 9-ზე გრაფიკის სახით მოგვყავს BCAl კომპოზიტის მიკროსისალის დამოკიდებულება მექანიკურ სიმტკიცეზე კუმშვისას. დიაგრამის მიხედვით BCAl კომპოზიტებისთვის დამოკიდებულება „მიკროსისალე - სიმტკიცე კუმშვისას“ წრფივია, თუმცა აღნიშნული მახასიათებლები ერთმანეთის გარდა ბევრ სხვა ფაქტორზეც არიან დამოკიდებულნი (მარცვლის ზომა, წნეხვის ტემპერატურა, ფორიანობა და სხვა).

მსგავსი დამოკიდებულება (მექანიკური სიმტკიცე - სისალე) მოყვანილია სამუშაოებში, სადაც შესწავლილია ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები კომპოზიტებისა ბორის კარბიდის ბაზაზე. მექანიკური სიმტკიცეების კლება სისალის ზრდისას აღნიშნულ კვლევებშიც ანალოგიურია.

შემდეგი ჯგუფია ტიტანის დიბორიდით ლეგირებული კომპოზიტები, მათი მექანიკური თვისებები ბევრად მაღალია ბორის კარბიდის თვისებებზე. 10-12%-ით გაუმჯობესდა სისალე (97,5 HRA) და მიკროსისალე, 60%-ით გაიზარდა დარტყმითი სიბლანტე (6,89 კჯ/მ²). სიმტკიცე ღუნვაზე მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს BCT-5 კომპოზიტის შემთხვევაში (357

მპა), ყველაზე დაბალი მნიშვნელობით კი BCT-3 კომპოზიტი ხასიათდება (275 მპა). მიუხედავად იმისა რომ კომპოზიტების სიმტკიცე ღუნვისას არ იზრდება ტიტანის დიბორიდის შემცველობის პროპორციულად, მაინც უნდა აღინიშნოს ტიტანის, როგორც მალეგირებელი ელემენტის გავლენა აღნიშნული თვისებების გაუმჯობესებაში.

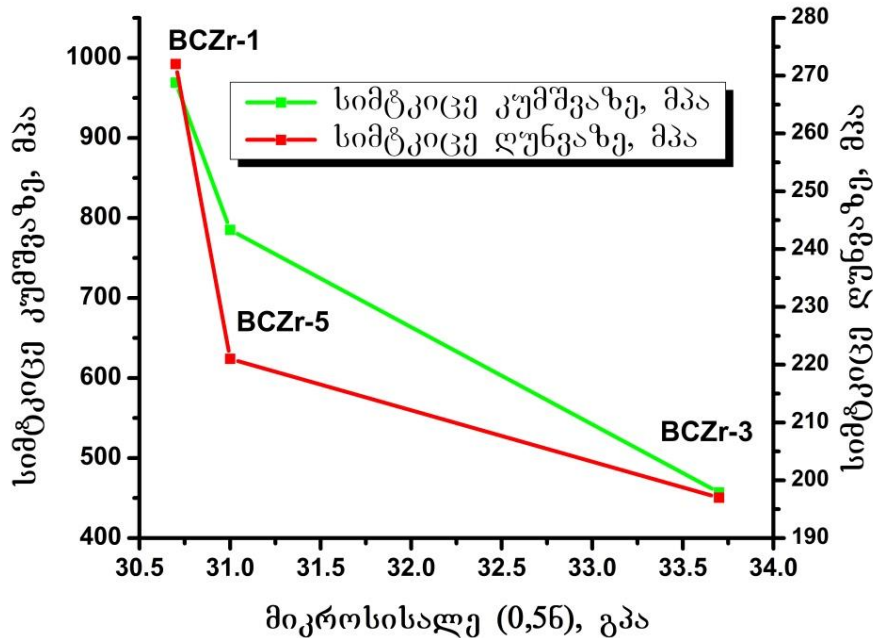
ტიტანის დიბორიდის გავლენაა სისალის, მიკროსისალის და დარტყმითი სიბლანტის გაუმჯობესება, რომელიც სხვადასხვა კვლევებშიც არის აღნიშნული.

ცირკონიუმის დიბორიდით ლეგირებული კომპოზიტების შემთხვევაშიც მექანიკური თვისებები იზრდება, აღსანიშნავია სიმტკიცის მნიშვნელოვანი ზრდა კუმშვისას BCZr-1 და BCZr-5 კომპოზიტებში (969 და 785 მპა შესაბამისად). რაც შეეხება სიმტკიცეს ღუნვისას, გაიზარდა მხოლოდ BCZr-1 კომპოზიტისთვის, სადაც მისი მნიშვნელობაა 272 მპა.

BCZr კომპოზიტებში ასევე მნიშვნელოვნად გაუმჯობესდა მიკროსისალე (30-33 გპა), რომელიც 10-18 %-ით გაიზარდა. მიუხედავად მიკროსისალის მნიშვნელობის ასეთი მატებისა (18 %), ეს კომპოზიტები სისალით ბევრად ჩამოუვარდებიან ზემოაღნიშნულ BCT კომპოზიტებს, გარდა ამისა, თუ მხედველობაში მივიღებთ იმ ფაქტს, რომ ლიტერატურული მონაცემებით ერთნაირ პირობებში კნუპისა და ვიკერსის მეთოდებით გაზომილი ბორის კარბიდის სისალები დიდად განსხვავდება, BCT კომპოზიტების უპირატესობა სისალის მიხედვით უდავოა (BCT-3 – 3448 კგ/მმ²).

BCAl კომპოზიტების მსგავსად BCZr შემადგენლობის კომპოზიტებშიც მეორდება საინტერესო დამოკიდებულება მექანიკური სიმტკიცეებისა სისალესთან. BCAl კომპოზიტების ანალოგიურად BCZr კომპოზიტების სიმტკიცე ღუნვისას მცირდება მიკროსისალის გაზრდასთან ერთად. ამას ემატება კუმშვაზე სიმტკიცე, რომელიც მსგავს დამოკიდებულებას ამჟღავნებს სისალესთან.

თვალსაჩინოებისთვის ნახ. 10-ზე გრაფიკის სახით მოგვყავს BCZr კომპოზიტების მიკროსისალების დამოკიდებულება მექანიკურ სიმტკიცეზე კუმშვისას და ღუნვისას.



ნახ. 10. BCZr კომპოზიტების მიკროსისალების დამოკიდებულება მექანიკურ სიმტკიცეზე კუმშვისას და ღუნვისას

BCZr კომპოზიტების ელასტიურობის მოდულის მნიშვნელობები დიდ ზღვრებში მერყეობს (184-396 გპა), ეს მახასიათებელი სუფთა ბორის კარბიდთან შედარებით მაღალი აქვს მხოლოდ BCZr-5 კომპოზიტს (გაიზარდა 30 %-ით), BCZr-1 და BCZr-3 ნიმუშებისთვის ელასტიურობის მოდული თითქმის თანაბარია და ბევრად ჩამორჩება ბორის კარბიდისას (შემცირდა 35 %-ით).

BCZr კომპოზიტების დარტყმითი სიბლანტე 150-200 %-ით მეტია ბორის კარბიდის დარტყმით სიბლანტეზე. ის ასევე აღემატება ტიტანის დიბორიდით ლეგირებული ბორის კარბიდის დარტყმით სიბლანტეს. აღნიშნული მაჩვენებლის უმაღლესი მნიშვნელობა აქვს BCZr-1 კომპოზიტს (მსგავსად მექანიკური სიმტკიცეებისა კუმშვასა და ღუნვაზე), რომელსაც მოსდევენ BCZr-3 და BCZr-5 კომპოზიტი. როგორც ჩანს ZrB₂-ით ლეგირება

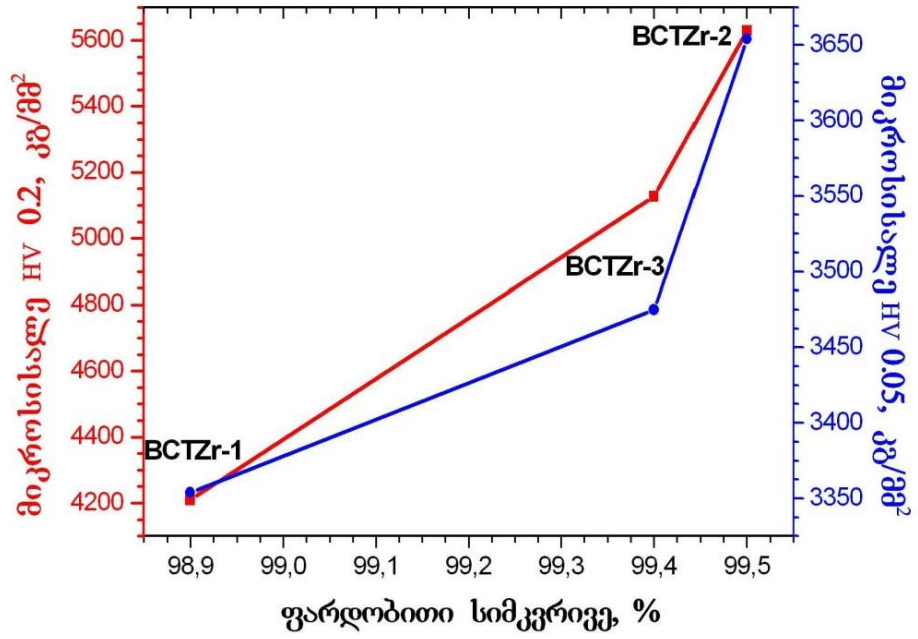
განსაკუთრებით ეფექტურია ამ უკანასკნელის ბორის კარბიდში ხსნადობის ზღვრებში (1-1,5 მოლ.%).

აღნიშნული მოვლენა სავარაუდოდ განპირობებულია ბორის კარბიდში თავისუფალი ელექტრონების წილის გაზრდით, რაც გამოწვეულია მასში როგორც დიბორიდების, ასევე ლითონთა ხსნადობით, აღნიშნული პროცესების შედეგია პლასტიურობის გაზრდა კოვალენტური ტიპის კავშირების შენარჩუნებით. მხოლოდ ამ შემთხვევაში შეიძლება შენარჩუნდეს ბორის კარბიდის მაღალი სისალე, რომელიც არა თუ რჩება იგივე, არამედ იზრდება, რაც ნათლად ჩანს მე-3 ცხრილიდან.

შემდეგი ჯგუფი კომპოზიტებისა არის ტიტანის და ცირკონიუმის დიბორიდებით ლეგირებული ბორის კარბიდი. ამ ჯგუფის კომპოზიტებმა საუკეთესო ფიზიკურ-ტექნიკური თვისებები გამოავლინეს. აღსანიშნავია მათი მაღალი სიმკვრივე წნეხვის პარამეტრების (ტემპერატურა, წნევა, დრო) დაბალი მნიშვნელობების ფონზე. მექანიკური სიმტკიცე ღუნვისას დიდ ზღვრებში მერყეობს (297-384 მპა) და გაზრდილია 35-75 %-ით. მისი მნიშვნელობა ყველაზე მაღალი აქვს BCTZr-3 კომპოზიტს, მიუხედავად ბორის კარბიდის მარცვლების დიდი ზომებისა. ანალოგიური ტენდენციით (მალეგირებელი ელემენტის ზრდასთან ერთად) იზრდება სიმტკიცე კუმშვისას (950-1095 მპა), თუმცა ამ შემთხვევაში გადახრა მხოლოდ $\pm 7\%$ -ია, რაც დადებითი მაჩვენებელია ნიმუშებისთვის. მექანიკური სიმტკიცეების მსგავსად იზრდება კომპოზიტების დარტყმითი სიბლანტე, სადაც ასევე თამაშობს როლს მალეგირებელი ფაზების რაოდენობა (იგივე ფაქტორი განაპირობებს BCTZr-2 კომპოზიტის მაღალ სიმტკიცეს კუმშვისას).

დიბორიდების შემცველობის გავლენა აისახება სისალეებზეც, ამ უკანასკნელ მაჩვენებელზე მოქმედებს სიმკვრივის ფაქტორიც, რომლის გაზრდით მიკროსისალე იზრდება.

თვალსაჩინოებისთვის ნახ. 11-ზე გრაფიკის სახით მოგვყავს BCTZr კომპოზიტების მიკროსისალეების დამოკიდებულება სიმკვრივეზე.



ნახ. 11. BCTZr კომპოზიტების მიკროსისაღეების დამოკიდებულება სიმკვრივეზე

ცხრილი 3. კომპოზიტების ფიზიკურ-ტექნიკური თვისებები

მახასიათებელი	BC	BCA12	BCA13	BCA14	BCT-1	BCT-3	BCT-5	BCZr-1	BCZr-3	BCZr-5	BCTZr-1	BCTZr-2	BCTZr-3
წყალშთანთქმა, %	1,8	0	0	9,0	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	N/A	N/A	N/A
ღია ფორიანობა, %	10,0	0,1	0,1	18,7	0	0	0	0	0,3	0,3	N/A	N/A	N/A
ფარ. სიმკვრივე, %	89,8	93,2	94,9	78,8	98,6	98,9	99,1	98,9	99,2	99,3	98,9	99,5	99,4
თგვ, 1/გრად.10 ⁻⁶ (800°C)	3,90	N/A	N/A	N/A	3,75	4,53	4,55	4, 80	4,75	4,78	N/A	N/A	N/A
სიმტკიცე ღუნვაზე, მპა	221	N/A	N/A	N/A	316	275	357	272	197	221	297	300	384
სიმტკიცე კუმშვაზე, მპა	400	922	859	991	N/A	791	N/A	969	457	785	950	1042	1095
სისალე, HRA	89	N/A	N/A	N/A	N/A	97.5	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
სისალე, HV, გპა	28,0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	30,7	33,1	31,0	N/A	N/A	N/A
მიკროსისალე (0,5N), კგ/მმ ²	HV	2647	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	2903	3131	2926	N/A	N/A	N/A
	HK	3136				3448		N/A	N/A	N/A	3354	3654	3475
მიკროსისალე HV (2N), კგ/მმ ²	4570	3580	3818	3338	N/A	5120	N/A	N/A	N/A	N/A	4210	5630	5127
იუნგის მოდული E, გპა	304	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	184	212	396	N/A	N/A	N/A
დარტყმითი სიბლანტე კჯ/მ ²	4,33	N/A	N/A	N/A	N/A	6,89	N/A	11,33	7,33	6,81	6,61	8,94	10,67

დასკვნა

1. შესწავლილ იქნა $B_4C-Al_2O_3$ კერამიკული კომპოზიციური მასალის შეცხობის პროცესი ჟანგეული დანამატების (MgO , Y_2O_3) გამოყენების პირობებში და ამ უკანასკნელ ის გავლენა შეცხობის მახასიათებლებზე და მიღებული კომპოზიტების ფიზიკურ-ტექნიკურ თვისებებზე.
2. დადგენილ იქნა, რომ დაბალი ხვედრითი წონის და ნეიტრონების შთანთქმელი თვისების გამო შესაძლებელია $B_4C-Al_2O_3$ კომპოზიტის ($BCAl_4$) გამოყენება ბირთვული რეაქტორების აქტიურ ზონაში.
3. იტრიუმის ჟანგით ლეგირებული და γ -ალუმინის ჟანგის შემცველი ბორის კარბიდის - B_4C-YB_4 და $B_4C-Al_2O_3-YB_4$ ფიზიკურ-ტექნიკური თვისებები შესაძლებელს ხდის მათ გამოყენებას ინდივიდუალური და მსუბუქი ტექნიკის ჯავშნის წარმოებაში.
4. შესწავლილ იქნა ბორიდებით განმტკიცებული კომპოზიტების - B_4C-TiB_2 , B_4C-ZrB_2 და $B_4C-TiB_2-ZrB_2$ ფიზიკურ-ტექნიკური თვისებები. დადგენილ იქნა, რომ მათი განსაკუთრებულად მაღალი სისალის და სიბლანტის გამო შეიძლება ჩათვალოს პერსპექტიულ ჯავშან-მასალად ინდივიდუალურ და მსუბუქი ტექნიკის ჯავშნის წარმოებაში.
5. ძალიან მაღალი სისალის და სიბლანტის სინერგიზმის შედეგად აღნიშნული კომპოზიტები შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას, როგორც ინდენტორი ძნელდნობადი მასალის სისალის გასაზომად $2000^\circ C$ ტემპერატურამდე.
6. მაღალი მექანიკური თვისებების, სიბლანტის და ბირთვული თვისებების გამო, შესაძლებელია მათი გამოყენება ატომურ ტექნიკაში, როგორც კონსტრუქციული კერამიკა ნეიტრონების შთანთქმისა და არეკვლისათვის.
7. ცალკე აღსანიშნავია B_4C-ZrB_2 -ის განხილვა, როგორც რადიაციულად მდგრადი კერამიკული კომპოზიტისა (ნეიტრონების შემნელებელი და ამრეკლი მასალა იზოტოპ ^{11}B -ს საფუძველზე). მისი გამოყენება პერსპექტიულია ბირთვული რეაქტორების მშრალი ხახუნის საკისრებში

(ტუმბოები, ხახუნის კვანძები). ასევე პერსპექტიულია მისი გამოყენება ამ კუთხით რაკეტულ-კოსმიურ ტექნიკაში.

8. ყველა ზემოაღნიშნული მასალის გამოყენება შეიძლება აბრაზიული მასალების წარმოებაში (სახეხი ფხვნილი, სახეხი ქვები და ინსტრუმენტები).

აპრობაცია. ნაშრომის მნიშვნელოვანი საკითხები წარმოდგენილი იყო ქიმიური ტექნოლოგიისა და მატერიალურ ფაკულტეტის თემატურ სემინარებსა და შემდეგ საერთაშორისო კონფერენციებზე და კონგრესებზე:

1. სტუდენტთა და ახალგაზრდა მეცნიერთა პირველი საერთაშორისო კონფერენცია მასალათმცოდნეობაში. ბორის კარბიდის მექანიკური თვისებების გაუმჯობესება B-C-Ti სისტემაში. თბილისი, საქართველო. 2010

2. კერამიკის მეოთხე საერთაშორისო კონგრესი. ბორის კარბიდის მექანიკური თვისებების გაუმჯობესება B-C-Ti-Zr სისტემაში. ჩიკაგო, აშშ. 2012

3. სტუდენტთა და ახალგაზრდა მეცნიერთა მეორე საერთაშორისო კონფერენცია მასალათმცოდნეობაში. კომპოზიციური მასალა B₄C-ის და Al₂O₃-ის საფუძველზე. თბილისი, საქართველო. 10-13 ოქტომბერი 2012.

გამოქვეყნებული ნაშრომები. დისერტაციის საკვანძო საკითხები გამოქვეყნებულია შემდეგ შრომებში:

1. ზ. კოვზირიძე, ზ. მესტვირიშვილი, გ. ტაბატაძე. TiB₂ და ZrB₂ დანამატების გავლენა ბორის კარბიდის თვისებებზე. კერამიკა, 1(27), 2012, 33-39

2. ზ. მესტვირიშვილი, თ. ჭეიშვილი, ზ. კოვძირიძე. ბორის კარბიდის და ალუმინის ოქსიდის საფუძველზე მიღებული კომპოზიტის ელექტრული თვისებები. „საქართველოს ქიმიური ჟურნალი“, 12(2) 2012. 128-130

3. ზ. მესტვირიშვილი. B₄C-TiB₂-ZrB₂ კომპოზიტის მექანიკური თვისებები. „ინტელექტუალი“. 23, 2013, 285-291

4. ზ. კოვზირიძე, ზ. მესტვირიშვილი, გ. ტაბატაძე, ნ. ნიჟარაძე, მ. მშვილდაძე, ე. ნიკოლეიშვილი. ბორის კარბიდის მექანიკური თვისებების გაუმჯობესება B₄C-TiB₂ და B₄C-ZrB₂ სისტემებში. ელექტრონიკის გაცივების და თერმული კონტროლის ჟურნალი. 3, 2013, 43-48

Abstract

XXI century is the era of new technologies and materials that on the equal scale and with the same significance are employed in such different spheres of applied sciences and technology as medicine, agriculture, computer engineering and electronics, space engineering, etc. In highly developed countries such materials and technologies are mainly worked out, implemented and accumulated in the integrated data bases, which is one of the essential conditions of successful economic development of the country.

Group of the advanced ceramic materials such as zirconia, yttria, alumina, silicon nitride, silicon carbide, zirconium carbide, zirconium diboride, titanium diboride etc. belongs to the abovementioned materials. Clustering of these materials is determined by the fact that they and composites based on these materials are characterized by the combination of physical-technical properties such as mechanical (high elastic and shear modulus, high strength, high fracture toughness, plasticity, hardness), technological (machinability), and operating characteristics (heat resistance, heat stability, cold resistance, wear resistance, radiation resistance, static and dynamic load resistance, biocompatibility).

Contributed paper presents production technique and property studies of the advanced ceramic material boron carbide and composites developed on its base.

Boron carbide was chosen because compared with other advanced ceramics it has low fracture toughness and impact toughness that sets a limit to complete application of its unique properties such as neutron absorption cross-section (^{10}B is the irreplaceable absorber of fast neutrons, ^{11}B is fast neutron reflector), non-relevant for advanced ceramics low density and very high hardness.

The aim of the research was improvement of boron carbide's impact toughness and other physical-technical properties by the introduction of other components under condition of material's unique properties retaining.

For studies there were chosen several groups of composites that were differing from each other by the second, third and dopant phases, sintering additives and physical-technical properties. Their composition is as follows: $\text{B}_4\text{C}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$, $\text{B}_4\text{C}-\text{ZrB}_2$, $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2-\text{ZrB}_2$, $\text{B}_4\text{C}-\text{BN}$, and $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}$.

There are several innovations in the presented work. For the first time

- composite $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2-\text{ZrB}_2$ was produced and studied,
- effect of oxide additives (MgO , Y_2O_3) upon sintering parameters of boron carbide and other properties of produced composites were studied,
- boron carbide doped with YB_4 was produced and studied.

The research consisted of several stages: preparation of press-powders, production of pilot ceramic samples and their testing. For preparation of press-powders following physical and chemical methods were employed: powder milling, mixing, chemical treatment, rinsing, drying. On the following stage

powders were sintered by the hot sintering technology, then samples for investigation of specified size were produced by diamond machining (cutting and grinding by diamond tools). Methods of press-powders preparation, their sintering mode, and methods of treatment and studies of produced samples were distinguished dependent on the composition and properties of composite.

Tests and studies of samples included X-ray structural analysis, ceramography (grinding of samples, polishing, electrochemical etching, optical microscopy), electron microscopy, studies of electrical properties (measurement of electrical resistivity and studies of its dependence on temperature), water absorption, open porosity and density measurements, linear thermal expansion coefficient measurement, hardness/microhardness measurements, compressive and bending strength measurement, impact toughness measurement and composite stability evaluation by thermodynamic calculations.

On the basis of investigation results three groups of composites were formed; their characteristics were considered to be satisfactory and materials were regarded as potential candidates for the in-depth study for commissioning:

1. $B_4C-Al_2O_3$ composite with improved physical-technical properties. It is characterized by high mechanical strength, low specific weight and high absorption section. Due to these properties the composite can be used as neutron radiation absorber.

2. From group of $B_4C-Al_2O_3$ composites, boron carbide doped with yttria and γ -aluminum oxide containing - B_4C-YB_4 and $B_4C-Al_2O_3-YB_4$ - should be highlighted. Employment of these materials is possible both independently and in production of machinery armoring.

3. B_4C-TiB_2 , B_4C-ZrB_2 , and $B_4C-TiB_2-ZrB_2$ composites stand out by high hardness, mechanical strength, high specific density and impact toughness. In this group the special position is occupied by $B_4C-TiB_2-ZrB_2$ composite due to its optimal properties. Because of low specific weight and the abovementioned properties it is possible to employ it in armoring materials.

4. Therein composite B_4C-ZrB_2 can also be highlighted as neutron radiation absorber (in case of isotope ^{10}B enrichment - $^{10}B_4C-Zr^{10}B_2$) and moderating structural ceramics (in case of isotope ^{11}B enrichment - $^{11}B_4C-Zr^{11}B_2$), which possibly can be employed in atomic engineering.