

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Кваліфікаційна наукова праця на
правах рукопису

УПАТОВ МИКИТА ІГОРОВИЧ

УДК 621.762:669.018.45

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОДЕРЖАННЯ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ СПРЯМОВАНО
ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ
 V_4C-NbV_2-SiC і V_4C-TaV_2-SiC**

Спеціальність – 132 Матеріалознавство

Галузь знань – 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ М.І.

Упатов

Науковий керівник: Богомол Юрій Іванович, д. т. н., доц.

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Упатов М.І. Одержання, структура та властивості спрямовано закристалізованих сплавів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вивченню спрямовано закристалізованих сплавів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC , зокрема дослідженню їх структури, фазового складу, фізико-механічних і високотемпературних властивостей, а також закономірностей структуроутворення квазіпотрійних евтектичних сплавів.

Автором проаналізовано властивості компонентів досліджуваних систем, розглянуто методи отримання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, проведено огляд подвійних евтектичних систем типу V_4C-MeB_2 , $SiC-V_4C$ і $SiC-MeB_2$ та потрійних евтектичних систем $V_4C-Me^dV_2-SiC$. Розглянуто особливості структуроутворення в евтектичних системах і проаналізовано механічні властивості спрямовано закристалізованих сплавів.

За допомогою металографічного аналізу визначено евтектичний склад сплавів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC : $V_4C-(15-20)NbB_2-(33-40)SiC$ та $V_4C-(8-12)TaB_2-(38-42)SiC$ (мол. %) відповідно.

Уперше експериментально отримано трифазові евтектичні композити V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC із рівномірною структурою вздовж усього зразка.

Установлено, що евтектична структура сплавів системи V_4C-NbB_2-SiC містить три фази: V_4C , NbB_2 , SiC . Трифазова евтектика ($V_4C-15NbB_2-35SiC$ мол. %) має ламелярну структуру, в якій карбід бору виступає як матриця з рівномірно розподіленими по всьому об'єму включеннями карбіду кремнію та дибориду ніобію. Причому включення дибориду ніобію утворюються, як правило, на фазах карбіду кремнію. Рентгенофазовий аналіз показав наявність текстурованості. Для

композитів у поперечному до вирощування напрямку спрямованою є текстура фаз NbB_2 у напрямку (100), SiC – у напрямку (111) та V_4C – у напрямку (104). Найбільш направленою є фаза SiC у напрямку (111), як у поздовжньому, так і в поперечному до вирощування напрямках, для якої розрахований фактор Лотгеринга лежить у межах 0,8–0,9. Структурні складові у трифазовій евтектиці мають такий розмір: V_4C – 4–6 мкм, NbB_2 – 1–3 мкм, SiC – 2–3 мкм.

Визначені такі механічні властивості евтектичного композиту $\text{V}_4\text{C}-15\text{NbB}_2-35\text{SiC}$: твердість за Віккерсом (35,8 ГПа), тріщиностійкість за навантаження 9,8 Н (6,4 МПа·м^{1/2}), модуль Юнга за імпульсним методом (462 ГПа), питома електропровідність ($2,85-5,36 \times 10^4$ См/м); досліджено коефіцієнт термічного розширення у проміжку температур 22–1600 °С, міцність на згин за кімнатної температури (220 МПа) та за 1600 °С (395 МПа).

Структура трифазового евтектичного композита $\text{V}_4\text{C}-8\text{TaB}_2-40\text{SiC}$ (мол. %) являє собою рівномірну трифазову евтектику системи $\text{V}_4\text{C}-\text{TaB}_2-\text{SiC}$ ламелярного типу по всьому об'єму зразка, в якій матрицею виступає карбід бору, а SiC та TaB_2 є армуючими фазами. Загалом сплави систем $\text{V}_4\text{C}-\text{TaB}_2-\text{SiC}$ та $\text{V}_4\text{C}-\text{NbB}_2-\text{SiC}$ мають подібну евтектичну структуру. Рентгенофазовий аналіз показав наявність лише таких фаз: карбиду кремнію (SiC), карбиду бору та дибориду танталу; жодних інших фаз не виявлено, а наявність великих піків TaB_2 на рентгенограмі, свідчить про наявність текстурованості. Для поздовжнього напрямку спостерігається текстурування TaB_2 у напрямку (001) та (101), тоді як для поперечного – у напрямку площини (100), що характерно для евтектичних композитів системи $\text{V}_4\text{C}-\text{MeB}_2-\text{SiC}$ загалом. Встановлено взаємозв'язок між швидкістю кристалізації та лінійним параметром евтектичної структури відповідно до рівняння Джексона – Ханта.

Визначено такі механічні властивості евтектичного композита $\text{V}_4\text{C}-8\text{TaB}_2-40\text{SiC}$: твердість за Віккерсом (33–34 ГПа), тріщиностійкість за навантаження 9,8 Н (3,9 МПа·м^{1/2}), досліджено коефіцієнт термічного розширення у проміжку 22–1600 °С.

Досліджено вплив швидкості кристалізації на структуру і властивості отриманих композитів. Показано, що зі збільшенням швидкості кристалізації від 1 до 10 мм/хв. відбувається зменшення розмірів структурних складових від 5,2 - 9,5 мкм до 1 - 3 мкм. Експериментальні дослідження мікромеханічних властивостей показали, що твердість за Віккерсом і тріщиностійкість зростають зі збільшенням швидкості кристалізації як у поздовжньому, так і в поперечному до вирощування напрямках. Зменшення розмірів включень диборидів і карбіду кремнію, а також відстані між ними за однакової об'ємної частки є наслідком збільшення їх кількості в матричній фазі карбіду бору, а отже, і кількості міжфазових поверхонь границь розділу в композиті. Таким чином, збільшення твердості з підвищенням швидкості кристалізації спрямовано закристалізованих сплавів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC відбувається подібно до правила Холла–Петча. Що стосується тріщиностійкості, то зменшення розмірів структурних складових сприяє зменшенню критичного розміру зародкової тріщини, яка може утворитися при навантаженні. Це також є характерним для спрямовано закристалізованих керамічних евтектик і сприяє підвищенню їх механічних властивостей.

Результати аналізу поширення тріщини після індентування свідчать, що найбільш легко тріщина проходить по ділянках матричної фази карбіду бору або включень карбіду кремнію. Водночас наявність у структурі включень карбіду кремнію і диборидів приводить, як правило, або до зміни напрямку поширення тріщини, тобто до її відхилення, або взагалі до її зупинки, що своєю чергою сприяє підвищенню енергії руйнування і, отже, тріщиностійкості композита.

Проаналізовано особливості структуроутворення та встановлено механізм росту трифазової чотирикомпонентної евтектики в системі V_4C-NbB_2-SiC , відповідно до якого кристалізація трифазової евтектики (V_4C+NbB_2+SiC) відбувається як безперервний сумісний ріст дендритних фаз, коли двофазова структурна складова ($SiC+NbB_2$) росте в кооперативному режимі, а третя фаза V_4C синхронно росте в автономному.

Побудовано просторову модель евтектичної комірки для системи V_4C-NbB_2-

SiC.

Ключові слова: трифазова евтектика, карбід бору, карбід кремнію, диборид танталу, диборид ніобію, твердість, тріщиностійкість, спрямована кристалізація, спрямовано закристалізовані евтектичні сплави, коефіцієнт термічного розширення, міцність на згин.

ABSTRACT

M.I. Upatov. Obtaining, structure, and properties of directionally crystallized alloys of the B_4C-NbB_2-SiC and B_4C-TaB_2-SiC systems. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the PhD degree in specialty 132 "Materials Science". – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the study of directionally crystallized alloys of the B_4C-NbB_2-SiC and B_4C-TaB_2-SiC systems, in particular to the study of their structure, phase composition, physical-mechanical and high-temperature properties, as well as regularities of structure formation of quasi-triple eutectic alloys.

The author analyzes the properties of studied systems' components, considers the methods of obtaining directionally crystallized eutectic alloys, reviews double eutectic systems such as B_4C-MeB_2 , $SiC-B_4C$, and $SiC-MeB_2$ and ternary eutectic systems $B_4C-Me^d B_2-SiC$. Features of structure formation in eutectic systems were considered, mechanical properties of directionally crystallized alloys were analyzed.

The eutectic composition of alloys of the B_4C-NbB_2-SiC and B_4C-TaB_2-SiC systems was determined by metallographic analysis: $B_4C-(15-20)NbB_2-(33-40)SiC$ and $B_4C-(8-12)TaB_2-(38-42)SiC$ (mol.%), respectively.

Ternary eutectic composites B_4C-NbB_2-SiC and B_4C-TaB_2-SiC with a uniform fine structure along the entire sample were experimentally obtained.

It is established that the eutectic structure of the B_4C-NbB_2-SiC system contains three phases: B_4C , NbB_2 , SiC . The ternary eutectic ($B_4C-15NbB_2-35SiC$ mol.%) has a lamellar structure in which boron carbide acts as a matrix evenly distributed throughout the volume inclusions of silicon carbide and niobium diboride. Moreover, the inclusion of niobium diboride is formed, as a rule, on silicon carbide phases. X-ray phase analysis showed the presence of texturing. For composites in the transverse direction, there is a directed texture of phases of the NbB_2 in the direction (100), SiC in the direction (111), and B_4C in the direction (104). The most directional phase is the SiC phase in the direction

(111), both in the longitudinal and in the transverse directions, for which the calculated Lotgering factor is in the range of 0.8–0.9. The structural components in the ternary eutectic have the following sizes: B_4C – 4–6 μm , NbB_2 – 1–3 μm , SiC – 2–3 μm .

The following mechanical properties of the eutectic composite B_4C -15 NbB_2 -35 SiC were determined: Vickers hardness (35.8 GPa), fracture toughness under load 9.8 N (6.4 $MPa \cdot m^{1/2}$), Young's modulus by the impulse method (462 GPa), electrical conductivity (2.85 – 5.36×10^4 Cm/m); the coefficient of thermal expansion in the range of 22–1600 °C, flexural strength at the room temperature (220 MPa) and 1600 °C (395 MPa) were investigated.

The structure of the ternary eutectic composite B_4C -8 TaB_2 -40 SiC (mol.%) is a uniform ternary eutectic system B_4C - TaB_2 - SiC of a lamellar type throughout the volume of the sample, in which boron carbide is the matrix, and SiC and TaB_2 act as reinforcing phases. In general, the systems B_4C - TaB_2 - SiC and B_4C - NbB_2 - SiC have a similar eutectic structure. The X-ray phase analysis showed the presence of only the following phases: silicon carbide, boron carbide, and tantalum diboride; no other phases were detected, and the presence of strong TaB_2 peaks indicates the presence of the texturing. For the longitudinal section, the texturing of TaB_2 in the direction of the planes (001) and (101) is observed, while for the cross-section one – in the direction of the planes (100), which is characteristic of eutectic composites of the B_4C - MeB_2 - SiC systems in general. The correlation between the crystallization rate and the linear parameter of the eutectic structure was established.

The following mechanical properties of the eutectic composite B_4C -8 TaB_2 -40 SiC were determined: Vickers hardness (33–34 GPa), fracture toughness under a load of 9.8 N (3.9 $MPa \cdot m^{1/2}$), the coefficient of thermal expansion in the range of 22–1600 °C was investigated.

The influence of crystallization rate on the structure and properties of the obtained composites has been investigated. Increasing the crystallization rate leads to a change in the morphology of inclusions from the plate-like one to more lamellar, as well as to a natural size reduction of the structural components. Experimental studies of

micromechanical properties have shown that Vickers hardness and fracture toughness increase with increasing crystallization rate in both the longitudinal and transverse to the growth directions. The size reduction of diborides and silicon carbide inclusions, as well as the distance between them at the same volume fraction, is a consequence of increasing their number in the matrix phase of boron carbide, and hence the number of interface phases in the composite. Thus, the increase in hardness with increasing the rate of crystallization of the directionally crystallized alloys B_4C-NbB_2-SiC and B_4C-TaB_2-SiC occurs similarly to the Hall–Patch rule. As for fracture toughness, reducing the size of the structural components helps to reduce the critical size of the germinal crack, which can be formed under load, which is also a characteristic of directed crystallized ceramic eutectics and increases their mechanical properties.

The analysis of crack propagation after indentation showed that the crack most easily passes through the areas of the matrix phase of boron carbide or silicon carbide inclusions. However, the presence of silicon carbide and diborides inclusions in the structure leads either to a change in the direction of motion, ie deviation of the crack, or to its cessation in general, which, in turn, increases the fracture energy and, consequently, fracture toughness of the composite.

Peculiarities of structure formation were analyzed and the mechanism of growth of the ternary four-component eutectic in the B_4C-NbB_2-SiC system was established. According to this mechanism, crystallization of ternary eutectic (B_4C-NbB_2-SiC) occurs as continuous compatible growth of dendritic phases, while the two-phase structural component ($SiC-NbB_2$) increases in the cooperative mode, and the third phase B_4C grows synchronously in the autonomous mode.

A spatial model of an eutectic cell for the B_4C-NbB_2-SiC system was constructed.

Keywords: ternary eutectic, boron carbide, silicon carbide, tantalum diboride, niobium diboride, hardness, fracture toughness, directional crystallization, directed crystallized eutectic alloys, coefficient of thermal expansion, flexural strength.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. **Upatov M.**, Vleugels J., Koval Y., Bolbut V., Bogomol I. Microstructure and mechanical properties of B_4C-NbB_2-SiC ternary eutectic composites by a crucible-free zone melting method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41, No 2. P. 1189–1196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.049>. *Особистий внесок здобувача:* підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до експериментальних досліджень, проведення мікроструктурних, мікромеханічних досліджень, визначення оптимального складу композита, визначення модуля Юнга, обробка експериментальних даних, написання статті (Scopus).
2. **Upatov M. I.**, Abdullaeva E. R., Bolbut V. V., Bogomol Yu. I. Structure and properties of the directionally crystallized B_4C-NbB_2-SiC alloy. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42. P. 18–24. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1063457620010074>. *Особистий внесок здобувача:* підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до експериментальних досліджень, проведення мікроструктурних, мікромеханічних досліджень, обробка експериментальних даних, написання статті (Scopus).
3. **Upatov M. I.**, Abdullaeva E. R., Bolbut V. V., Bogomol Yu. I. Structure and properties of directionally solidified alloy of B_4C-TaB_2-SiC system. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2020. Vol. 42, No 12. P. 1701–1713. DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1701>. *Особистий внесок здобувача:* підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до експериментальних досліджень, проведення мікроструктурних, мікромеханічних досліджень, обробка експериментальних даних, написання статті (Scopus).
Патент на корисну модель:
4. Богомол Ю.І., Абдуллаєва Е. Р., Солодкий Є.В., Упатов М.І. Високотемпературний композиційний сплав на основі карбіду бору:

деклараційний пат. на корисну модель 131101 Україна: опубл. 10.01.2019, Бюл. №1. *Особистий внесок здобувача*: підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до експериментальних досліджень.

Тези доповідей:

5. **Упатов М. І.,** Богомол Ю. І. Структура спрямовано закристалізованого композиту системи V_4C-TaB_2-SiC . *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8* : матеріали міжнар. наук. конф., м. Київ, 6-7 груд. 2018. С. 106–108. *Особистий внесок здобувача*: підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до мікроструктурних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка до публікації.
6. **Упатов М. І.,** Богомол Ю. І. Структури та властивості композиту $32V_4C - 30NbB_2 - 38SiC$. *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8* : матеріали міжнар. наук. конф., м. Київ, 6-7 груд. 2018. С. 108–110. *Особистий внесок здобувача*: підготовка зразків до мікроструктурних і мікромеханічних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка до публікації.
7. **Упатов М. І.,** Коваль Я. М., Богомол Ю. І. Структура сплавів системи V_4C-NbB_2-SiC у евтектичній області. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2019* : матеріали XI міжнар. наук.-техн. конф., м. Київ, 30-31 трав. 2019. С. 200–203. *Особистий внесок здобувача*: підготовка зразків до мікроструктурних і мікромеханічних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка до публікації.
8. **Upatov M. I.,** Koval Y. M., Bogomol Yu. I. Preparation of V_4C-NbB_2-SiC ternary eutectic composites by a crucibleless zone melting method. *HighMathTech 2019* : proc. 6th int. conf., Kyiv, 28-30 Oct. 2019. P. 74. *Особистий внесок здобувача*: підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до мікроструктурних досліджень, визначення оптимального складу композитів, обробка експериментальних даних, підготовка до публікації.
9. **Upatov M. I.,** Koval Y. M., Bogomol Yu. I. Microstructure of V_4C-TaB_2-SiC ternary eutectic composites. *HighMathTech 2019* : proc. 6th int. conf., Kyiv, 28-

30 Oct. 2019. P. 75. *Особистий внесок здобувача*: підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до мікроструктурних досліджень, визначення оптимального складу композитів, обробка експериментальних даних, підготовка до публікації.

10. Упатов М. І., Єфіменко М. Ю., Богомол Ю. І. Механічні властивості потрійних композитів V_4C-TaB_2-SiC . *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10* : матеріали міжнар. наук. конф., м. Київ, Україна, 10-11 грудня 2020. С. 99–100. *Особистий внесок здобувача*: підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до мікроструктурних і механічних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка до публікації.

11. Упатов М. І., Єфіменко М. Ю., Богомол Ю. І. Спрямовано закристалізований трифазний евтектичний композит системи V_4C-TaB_2-SiC . XIII *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2021* : матеріали XIII міжнар. наук.-техн. конф., м. Київ, 28-29 квіт. 2021. С. 181–182. *Особистий внесок здобувача*: підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до мікроструктурних і механічних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка до публікації.

12. Упатов М. І., Єфіменко М. Ю., Богомол Ю. І. Механічні властивості евтектичного композиту системи V_4C-TaB_2-SiC . XIII *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2021* : матеріали XIII міжнар. наук.-техн. конф., м. Київ, 28-29 квіт. 2021. С. 183–185. *Особистий внесок здобувача*: підготовка зразків до плавки, підготовка зразків до мікроструктурних і механічних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка до публікації.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ЗМІСТ	12
ПЕРЕЛІК ОСНОВНИХ УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	15
ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1	23
ОГЛЯД СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ СИСТЕМИ B_4C-MeB_2-SiC	23
1.1 Загальні властивості компонентів системи	23
1.1.1 Властивості карбіду бору	23
1.1.2 Властивості карбіду кремнію	24
1.1.3 Властивості боридів перехідних металів типу MeB_2	26
1.2 Методи отримання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів (СЗЕС)	27
1.3 Огляд евтектичних систем типу B_4C-MeB_2, SiC-B_4C та SiC-MeB_2 та їх властивостей	30
1.4 Потрійні евтектичні системи B_4C-$Me^d B_2$-SiC	43
1.5 Особливості структуроутворення в евтектичних системах	45
1.5.1 Формування ламелярної та стрижневої структур	50
1.5.2 Вплив швидкості кристалізації на структуру евтектичних сплавів	52
1.5.3 Вплив градієнта температури (концентраційного переохолодження) на структуру композитів	54
1.6 Механічні властивості СЗЕС	58
1.7 Стійкість до окиснення СЗЕС	63
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	66
РОЗДІЛ 2	69
2.1 Методика проведення експерименту	151
2.1.1 Технологія отримання спрямовано закристалізованих сплавів	69
2.1.2 Вихідні матеріали	70
2.1.3 Пресування стрижнів	70

	13
2.1.4 Сушка	71
2.1.5 Безтигельна зонна плавка	71
2.1.6 Визначення евтектичного складу систем	72
2.2 Металографічні дослідження та фазовий аналіз	74
2.3 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості	77
2.4 Визначення модуля пружності	79
2.5 Визначення електропровідності	80
2.6 Визначення текстурованості	82
2.7 Випробування міцності на згин	82
2.8 Визначення коефіцієнта термічного розширення	83
РОЗДІЛ 3	84
3.1 Дослідження системи V_4C-NbB_2-SiC	84
3.1.1 Аналіз мікроструктури сплаву $V_4C-30NbB_2-38SiC$	84
3.1.2 Визначення евтектичного складу системи V_4C-NbB_2-SiC	90
3.2 Дослідження системи V_4C-TaB_2-SiC	95
3.2.1 Аналіз мікроструктури сплаву $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$	95
3.2.2 Визначення евтектичного складу системи V_4C-TaB_2-SiC	99
3.3 Дослідження структури та фазового складу трифазових евтектичних композитів системи V_4C-NbB_2-SiC	103
3.4 Дослідження квазіпотрійних евтектичних композитів системи V_4C-TaB_2-SiC	111
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	116
РОЗДІЛ 4	117
4.1 Фізико-механічні властивості композитів системи V_4C-NbB_2-SiC	117
4.1.1 Мікромеханічні властивості композитів $32V_4C-30NbB_2-38SiC$ залежно від швидкості вирощування	117
4.1.2 Мікромеханічні властивості композитів $V_4C-20NbB_2-30SiC$, $V_4C-18NbB_2-35SiC$, $V_4C-15NbB_2-35SiC$	121
4.1.3 Дослідження міцності на згин за кімнатної температури	125
4.1.4 Визначення модуля Юнга	127
4.1.5 Визначення питомої електропровідності	128

4.2 Фізико-механічні властивості композитів системи $\text{W}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$	129
4.2.1 Мікромеханічні властивості композитів $27\text{W}_4\text{C-25,5TaB}_2\text{-47,5SiC}$ залежно від швидкості вирощування	129
4.2.2 Мікромеханічні властивості композитів системи $\text{W}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$	135
4.2.3 Дослідження міцності на згин за кімнатної температури	139
4.3 Дослідження термічного розширення для сплавів систем $\text{W}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$ і $\text{W}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$	142
4.4 Високотемпературна міцність на згин для композита $\text{W}_4\text{C-15NbB}_2\text{-35SiC}$	148
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	150
РОЗДІЛ 5	151
5.1 Спрямована кристалізація трифазової чотирикомпонентної евтектики в системі $\text{W}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$	151
5.2 Просторова модель трифазної чотирикомпонентної евтектики в системі $\text{W}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$	161
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	163
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	164
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	166
Додаток 1	183
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	183

ПЕРЕЛІК ОСНОВНИХ УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

СЗЕС – спрямовано закристалізовані евтектичні сплави;

ІПС – іскро-плазмове спікання;

ТЕ – трифазова евтектична структура (B_4C-NbB_2-SiC);

ТЕ2 – трифазова евтектична структура (B_4C-TaB_2-SiC);

ВЕ1 – структура грубого конгломерату фаз (NbB_2-SiC);

ВЕ2 – структура грубого конгломерату фаз (TaB_2-SiC);

КТР – коефіцієнт термічного розширення.

ВСТУП

Робота присвячена дослідженню нових квазіпотрійних евтектичних систем на основі безкисневих тугоплавких сполук (B_4C , TaB_2 , NbB_2 , SiC), одержанню на їх основі спрямовано армованих композиційних матеріалів із підвищеними температурами експлуатації (понад $1800\text{ }^\circ\text{C}$ і вище) та вивченню їх фізико-механічних властивостей.

Актуальність теми. Актуальність і доцільність виконання дисертаційної роботи обумовлені тим, що на сьогодні в промисловості й народному господарстві дедалі ширше застосовуються саме композити, оскільки однофазові матеріали вже не мають того рівня властивостей, що затребуваний стрімким технологічним розвитком у XXI столітті. Дедалі актуальнішою стає задача створення нових матеріалів для екстремальних умов експлуатації, особливо для ультрависоких температур, що пов'язано з використанням їх у авіакосмічній сфері. Так, на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії КПІ ім. Ігоря Сікорського за останні роки було виконано декілька господарчих договорів за цією тематикою на замовлення ДП «Конструкторського бюро «Південне» (м. Дніпро). Дослідження показали, що для використання в умовах ультрависоких температур найбільш придатними є керамічні тугоплавкі сполуки на основі боридів, карбідів і силіцидів, які містять значну частку ковалентної складової в хімічному зв'язку і, завдяки цьому, мають високі температури плавлення та початку повзучості, високу структурну і хімічну стабільність в умовах дії агресивних середовищ.

Останнім часом усе більше робіт спрямовані на одержання подвійних систем на основі безкисневих тугоплавких сполук (B_4C-TiB_2 , B_4C-ZrB_2 , B_4C-HfB_2 , B_4C-TaB_2 , B_4C-SiC , B_4C-NbB_2 , TiB_2-SiC , ZrB_2-SiC , HfB_2-SiC тощо) методами гарячого пресування, електророзрядного спікання та, меншою мірою, спрямованої кристалізації. Такі матеріали демонструють досить високі механічні властивості до температур $1600-1800\text{ }^\circ\text{C}$. Проте для використання за вищих температур експлуатації – понад $1800\text{ }^\circ\text{C}$ і вище – потрібно шукати нові перспективні системи.

Відомо, що розмір структурних складових СЗЕК відіграє важливу роль у формуванні їхніх фізико-механічних властивостей. Одним із ефективних методів подрібнення структури СЗЕК є застосування мультифазових евтектик. Оскільки діаграми плавкості в системах $V_4C-Me^{IV-V}B_2$, $Me^{IV-V}B_2-SiC$ і V_4C-SiC є евтектичного типу, то перспективною для створення нових мультифазових евтектичних композитів на основі карбіду бору є система $V_4C-Me^{IV-V}B_2-SiC$ [1–10]. Водночас дослідженню сплавів цієї системи присвячена тільки невелика кількість робіт, що пов'язано насамперед зі складністю визначення точного евтектичного складу композитів. Евтектичні системи V_4C-TiB_2-SiC , V_4C-ZrB_2-SiC , V_4C-HfB_2-SiC були досить детально досліджені в роботах [11–14]. Отримані композити мають задовільні значення мікромеханічних характеристик: твердість за Віккерсом 32–36 ГПа, тріщиностійкість 4–6,5 МПа·м^{1/2}, а отримана температура евтектики для сплаву системи V_4C-HfB_2-SiC становить 1909 °С [14]. Практично зовсім невивченими залишаються системи V_4C-TaB_2-SiC та V_4C-NbB_2-SiC .

Крім того, було виявлено, що диборид танталу має підвищену високотемпературну твердість [15]. У той же час евтектичні композити V_4C-NbB_2 мають високі значення твердості та тріщиностійкості, а міцність на згин для евтектичного композита $SiC-39NbB_2$ становить 593 ± 12 МПа за 1900 °С [2, 3, 16, 17]. А тому NbB_2 і TaB_2 можуть бути ефективними при армуванні матеріалів на основі карбіду бору [10].

Також відомо, що для отримання достовірних даних щодо фізико-механічних властивостей матеріалів, важливо вимірювати їх на чистих і структурно досконалих об'єктах. Використання методу спрямованої кристалізації дає змогу вирощувати високочисті та структурно досконалі монокристалічні й спрямовано армовані матеріали, що своєю чергою уможлиблює більш точне прогнозування властивостей і визначення оптимальних умов експлуатації широкого кола матеріалів. Тому в нашій роботі були експериментально досліджені композити систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC , отримані саме методом спрямованої кристалізації; вперше досліджені їхня структура, фазовий склад і фізико-механічні

характеристики. Отримані експериментальні результати можуть бути застосовані як уточнюючі дані для аналізу механічної поведінки як окремих фаз, так і потрібних сплавів загалом.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам роботи КПІ ім. Ігоря Сікорського і виконувалася в рамках науково-дослідних робіт: 1) «Фізика високотемпературної міцності армованих керамічних матеріалів спеціального, функціонального і біомедичного призначення» (державний реєстраційний номер 0116U003737); 2) «Нові тверді композиційні матеріали на керамічній основі для ріжучого інструменту» (державний реєстраційний номер 0116U006569). Дисертаційна робота виконана на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках основного наукового напрямку кафедри «Матеріалознавство тугоплавких сполук і композитів». У рамках виконання роботи був отриманий грант ERASMUS+ KA107 № 2018- 1-BE02-KA107-046807 на стажування в Католицькому університеті м. Льовен (Бельгія).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи була розробка фізико-хімічних основ одержання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системах V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC та дослідження їхніх фізико-механічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети було сформульовано **такі задачі дослідження:**

- експериментально підтвердити евтектичний характер кристалізації компонентів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC ;
- вивчити закономірності формування структури, фазовий склад і механічні властивості спрямовано закристалізованих композитів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC ;
- дослідити механізм кристалізації трифазової евтектики системи V_4C-MeB_2-SiC ;
- дослідити вплив кінетичних параметрів зонної плавки на

структурування та фізико-механічні властивості отриманих спрямовано закристиалізованих композитів;

- визначити склади потрійних евтектик систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC та отримати методом спрямованої кристалізації композити з рівномірною структурою по об'єму кристалу;
- дослідити фізико-механічні властивості евтектичних композитів у інтервалі температур від кімнатної до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ та проаналізувати механізми їх зміцнення.

Об'єктом дослідження є спрямовано закристиалізовані композити систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC .

Предметом дослідження є закономірності структуроутворення, фазовий склад, технологічні параметри отримання композитів, фізико-механічні властивості композитів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC .

Використовувались такі **методи дослідження**: оптична та растрова електронна мікроскопія, металографічний аналіз, рентгеноспектральний і рентгеноструктурний аналіз, стандартні методики визначення твердості, тріщиностійкості, електропровідності, міцності на згин, імпульсний метод визначення модуля Юнга, дилатометрія.

Наукова новизна отриманих результатів дисертаційної роботи полягає у такому:

- Уперше на основі проведених комплексних досліджень експериментально встановлено склади трифазових евтектик у чотирикомпонентних системах $B-C-Nb-Si$ і $B-C-Ta-Si$, які становлять відповідно $V_4C-15NbB_2-35SiC$ (мол. %) і $V_4C-8TaB_2-40SiC$ (мол. %). Структура евтектичних композитів складається з матриці карбіду бору, спрямовано армованої включеннями карбіду кремнію, диборидів ніобію і танталу відповідно.

- Уперше встановлено механізм структуроутворення евтектики у трифазовій чотирикомпонентній системі $B-C-Nb-Si$ під час спрямованої кристалізації, який полягає в тому, що кристалізація трифазової евтектики (V_4C+NbB_2+SiC) відбувається як безперервний сумісний ріст дендритних фаз, при цьому двофазова

структурна складова ($\text{SiC}+\text{NbB}_2$) росте в кооперативному режимі, а третя фаза W_4C синхронно росте в автономному.

- Показано взаємозв'язок між кінетичними параметрами процесу спрямованої кристалізації та структурно-геометричними характеристиками фазових складових евтектичних сплавів систем $\text{W}_4\text{C}-\text{NbB}_2-\text{SiC}$ і $\text{W}_4\text{C}-\text{TaB}_2-\text{SiC}$. Показано, що зі збільшенням швидкості кристалізації від 1 до 10 мм/хв розміри структурних складових зменшуються від 5,2–9,5 до 1–3 мкм, а за рахунок формування тонко диференційованої структури фізико-механічні характеристики композитів підвищуються.

- Уперше методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок отримано спрямовано закристалізовані евтектичні сплави $\text{W}_4\text{C}-15\text{NbB}_2-35\text{SiC}$ (мол. %) і $\text{W}_4\text{C}-8\text{TaB}_2-40\text{SiC}$ (мол. %), вивчено та пояснено їхні фізико-механічні характеристики: твердість (до 35,8 ГПа), тріщиностійкість (до $6,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), модулі пружності (до 462 ГПа), питому електропровідність ($2,85-3,47 \times 10^4 \text{ См/м}$), КТР ($7,5-9,5 \text{ К}^{-1}$) і міцність на згин у проміжку від кімнатної температури до 1600 °С на рівні 250–395 МПа, що в 1,5 разу вище за міцність спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів у подвійних системах на основі карбиду бору.

Практичне значення одержаних результатів.

- Розроблено нові надтверді спрямовано армовані керамічні матеріали, які за рахунок високих значень твердості, тріщиностійкості, високотемпературної міцності на згин можуть у майбутньому бути застосовані як інструментальні матеріали, а також як високотемпературні конструкційні та функціональні матеріали для вузлів і приладів авіаційної та космічної техніки.

- Проведені дослідження структуроутворення у трифазових чотирикомпонентних евтектиках можуть значно розширити теоретичні основи формування структури мультифазових евтектичних сплавів.

- Результати роботи можуть застосовуватись при підготовці лекційних і практичних занять для студентів спеціальності «Матеріалознавство».

Особистий внесок здобувача. Основні результати та положення, відображені в дисертаційній роботі, отримані автором особисто. Постановку задач, визначення методів дослідження здійснено спільно з науковим керівником дисертації. Автором були самостійно вибрані системи для дослідження, одержані експериментальні дані, на основі яких визначено оптимальний хімічний склад композитів. Здобувачем самостійно проводились підготовка матеріалів до плавлення, підготовка зразків до мікроструктурних і рентгенофазових досліджень та механічних випробувань. Результати експериментальних досліджень оформлені автором самостійно у вигляді опублікованих статей і тез доповідей. Теоретичні опрацювання результатів дисертаційної роботи проведені спільно з науковим керівником.

Апробація роботи. Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня, таких як:

- Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8», Київ, 6–7 грудня 2018 р.;
- XI Міжнародна наукова конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2019», Київ, 30–31 травня 2019 р.;
- VI Міжнародна конференція «HighMatTech», Київ, 28–30 жовтня 2019 р.;
- Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10», Київ, 10–11 грудня 2020 р.;
- XIII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2021», Київ, 28–29 квітня 2021 р.

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи відображений у 12 наукових працях, із яких 1 патент на корисну модель, 3 – статті у наукових фахових виданнях України і періодичних виданнях іноземних держав, включених до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS, та 8 публікацій у матеріалах конференцій (у тому числі міжнародних).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатка. Загальний обсяг роботи становлять 184 сторінки, 99 малюнків, 8 таблиць, список використаних джерел зі 141 найменування та 1 додаток.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ СИСТЕМИ B_4C-MeB_2-SiC

1.1 Загальні властивості компонентів системи

1.1.1 Властивості карбіду бору

Карбід бору B_4C – хімічно стійка сполука, що пояснюється сильним ковалентним зв'язком між атомами вуглецю та бору з низькою концентрацією нелокалізованих електронів [18]. Використовується при виготовленні броні для танків, бронезилетів, різальних інструментів, штампів, абразивів тощо [19]. Карбід бору має складну кристалічну структуру, типову для боридів на основі ікосаедра. За **рис. 1.1**, дванадцятиатомний збагачений бором ікосаедр знаходиться в кутах ромбоедра. Кожен ікосаедр пов'язаний із шістьма іншими ікосаедрами за допомогою прямих зв'язків. Крім того, між ікосаедрами знаходяться триатомні міжікосаедричні ланцюги. Кожен ланцюг пов'язує шість різних ікосаедрів, оскільки кінцеві атоми кожного ланцюга пов'язані з трьома різними ікосаедрами [20].

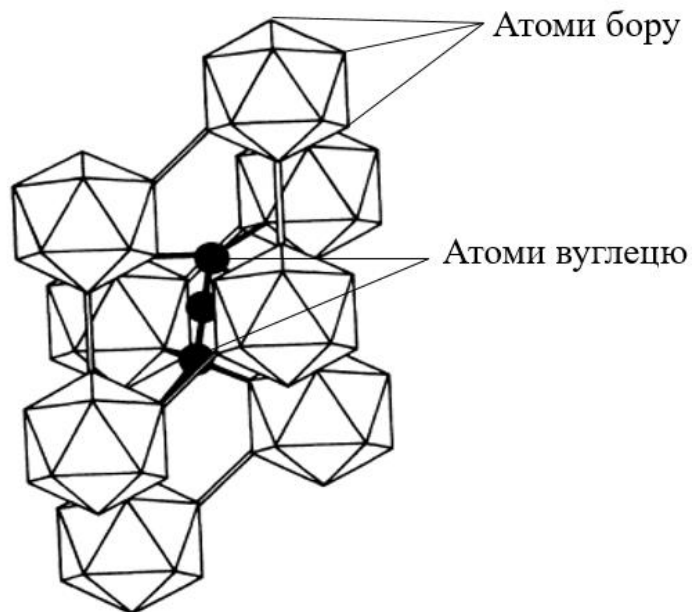


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура карбіду бору [20].

Карбід бору є міцним матеріалом із високою твердістю. Його твердість за Віккерсом становить 38 ГПа, модуль пружності – 460 ГПа, а тріщиностійкість – $3,5 \text{ Мпа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [21]. Висока твердість карбіда бору обумовлює його використання як абразивного матеріалу у вигляді частинок чи порошку. Значення міцності на згин B_4C становить близько 350 МПа, щільність карбіду бору змінюється залежно від концентрації вуглецю: $\rho = 2,422 \text{ г/см}^3 + 0,0048 (\text{ат. \% C})$ [22].

Карбід бору – одна з найбільш інертних сполук. Він не піддається дії мінеральних кислот і лугів. За температур до 1200 °С карбід бору не реагує із сіркою, фосфором, азотом; за температур вище 1000 °С він реагує з хлором, утворюючи трихлорид бору BCl_3 , а з усіма не перехідними металами та їхніми оксидами утворює бориди [23]. Тонкі порошки повільно окиснюються на вологому повітрі, й на поверхні утворюються такі сполуки, як B_2O_3 , BO_3 або H_3BO_3 . Окиснення зразків, що містять B_4C , починається за температури 600 °С з утворення тонкої прозорої плівки B_2O_3 , яка розтріскується після охолодження. Відповідно, спостерігається зниження міцності між 600 і 1000 °С, а за температури вище 1200 °С розпочинається катастрофічне окиснення B_4C , що призводить до повної деградації міцності [24].

1.1.2 Властивості карбіду кремнію

Карбід кремнію існує у вигляді двох модифікацій – кубічної β (β -SiC) і гексагональної α -SiC. Кубічний карбід кремнію має кристалічну ґратку типу цинкової обманки, а гексагональний карбід кремнію – ґратку типу вюрцита. У модифікації α -SiC об'єднується велика кількість подібних за будовою структурних форм – політипів (рис. 1.2). Кількість відомих політипів SiC – більше 200 [25].

Карбід кремнію є хімічно стабільним і високостійким до підвищених температур та іонізуючого випромінювання. Напівпровідниковий карбід кремнію – це базовий матеріал для напівпровідникових приладів, призначених для роботи в

екстремальних умовах: за підвищених температур, щільності струму в умовах підвищеної радіації і агресивних середовищ [26]. Надпровідність була виявлена завдяки легуванню бором і алюмінієм у 3C-SiC:Al, 3C-SiC:B і 6H-SiC:B за температури 1,5 К [27].

Карбід кремнію (SiC) є ефективною сполукою для покращення механічних властивостей сплавів [28, 29], оскільки його додавання може запобігти великому зростанню диборидів, що своєю чергою дає змогу розробляти тонкі структури [30]. Більше того, SiC демонструє високу твердість – 28 ГПа [31], тріщиностійкість 3,5–4,1 МПа·м^{1/2} [32], він має хорошу термостійкість, високотемпературну міцність та окисну стійкість [33].

Значний інтерес викликає використання SiC як напівпровідникового матеріалу в електроніці, де висока теплопровідність, висока електрична напруга пробною і висока щільність електричного струму роблять його перспективним матеріалом для високопотужних пристроїв, у тому числі при створенні надпотужних світлодіодів [31]. Карбід кремнію має дуже низький коефіцієнт теплового розширення ($4,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) і в досить широкому температурному діапазоні експлуатації не зазнає фазових переходів (у тому числі фазових переходів другого роду), унаслідок яких може відбутися руйнування монокристалів [34].

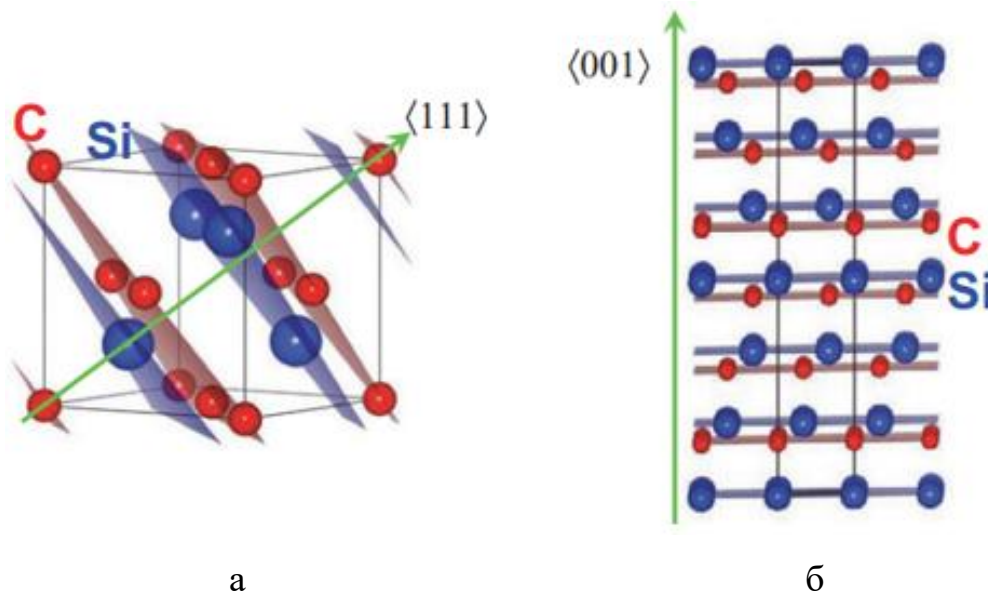


Рисунок 1.2 – Структура основних політипів SiC: а – 3C-SiC, б – 6H-SiC [25]

1.1.3 Властивості боридів перехідних металів типу MeB_2

Сполуки металів із бором – бориди – становлять великий клас неорганічних сполук, що вирізняються тугоплавкістю, високою хімічною стійкістю в різних агресивних середовищах, а також металоподібними властивостями. Для диборидів перехідних металів характерна структура типу MeB_2 [35]. У ній прошарки з атомів металу чергуються з прошарками з атомів бору, утворюючи графітоподібні плоскі сітки (рис. 1.3). У кожного атома металу є шість найближчих сусідів у площині та два сусіди (один вище, інший нижче) на трохи більшій відстані (рис. 1.3 а). Атоми бору розташовуються прошарками, які лежать між металевими шарами. Кожен атом бору має три найближчих сусіди на звичайній відстані (рис. 1.3 б) [18].

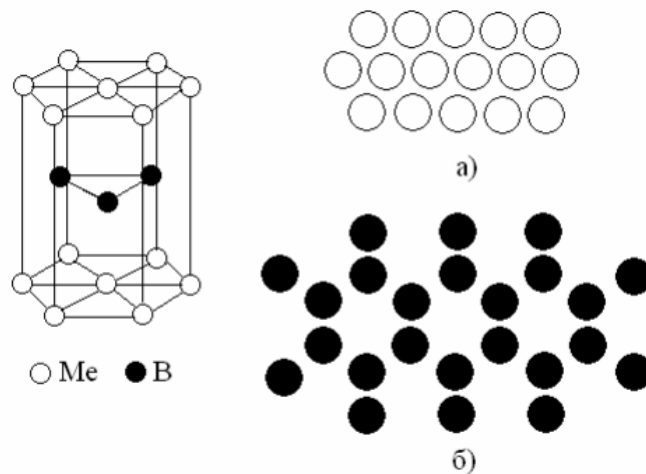


Рисунок 1.3 – Кристалічна структура боридів MeB_2 : (а) прошарки з металевих атомів у кристалі MeB_2 ; (б) прошарки з атомів бору в кристалі MeB_2 [18]

Як правило, бориди утворюються з елементів із виділенням тепла і мають добру електропровідність. Стійкість більшості боридів відносно кислот досить висока. Для структури типу MeB_2 вона зростає в ряду $MgB_2 < VB_2 < CrB_2 < ZrB_2 < TiB_2 < NbB_2 < TaB_2$, причому MgB_2 розкладається не тільки будь-якими кислотами, а й водою, а на TaB_2 ($T_{пл} = 3200\text{ }^\circ\text{C}$) не діє навіть кипляча «царська водка» [36].

Деякі характеристики MeB_2 наведі в **табл. 1.1**.

Таблиця 1.1 – Механічні властивості диборидів перехідних металів [18, 31, 37, 38]

MeB_2	Густина, $г/см^3$	$T_{пл}$, $^{\circ}C$	Твердість HV, ГПа	Модуль пружності E, ГПа	КТР, 10^{-6} град $^{-1}$
TiB ₂	4,52	3225	25,5	551	4,8
ZrB ₂	6,1	3245	17,9	500	6,2
NbB ₂	6,97	3036	20,9	637	6,6
HfB ₂	11,19	3380	21,2	500	8,2
TaB ₂	12,54	3037	25,6	551	8,5

1.2 Методи отримання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів (СЗЕС)

Для виготовлення евтектичних та евтектоїдних керамічних композитів використовуються різні способи [39–41]. Особливостями процесу виготовлення кераміки з карбідів і боридів є дуже високі евтектичні температури (переважно понад 2100 °C) та необхідність використання інертного середовища для запобігання окисненню. Крім того, тиск пари елементів у боридних і карбідних сполуках різко зростає за високих температур, і це не можна ігнорувати під час плавки. Також внаслідок випаровування елементів може відбутися утворення пор і виникнути ускладнення з підтримкою евтектичного складу. Нижче коротко описані методи отримання спрямовано закристалізованих композитів.

Дугова плавка є зручним методом для попереднього вивчення нових евтектичних систем, оскільки електрична дуга може забезпечувати температуру, що перевищує 3000 °C [5], а інертна атмосфера особливо добре підходить для неоксидних СЗЕС. Цей метод може бути досить корисним для дослідження нових або очищених евтектичних композицій [1, 13].

Метод Бріджмена–Стокбаргера – один із перших методів для отримання заготовок об'ємних розмірів (температурний градієнт для отримання зразків $<10^2$ К/см). Суть методу полягає в тому, що в печі, яка має нерівномірний розподіл температури по довжині, розміщується ампула з матеріалом (можливі нерухома ампула і рухома піч). Ампула має загострений кінець для запобігання утворенню великої кількості зародків. Кристалізація цим методом може здійснюватися в двох режимах у контейнері: або при переміщенні контейнера з речовиною через зону розплавлення, або при плавному зниженні температури в умовах постійного градієнта температурного поля [41].

Одним із поширених методів отримання спрямовано закристалізованих композитів є ППС. Його принцип полягає в спільному впливі на порошковий матеріал імпульсного постійного струму і механічного тиску. Матеріал у зоні впливу розігрівається до дуже високих температур – аж до плазмового стану [42, 43].

Вважається, що ППС має значні переваги порівняно з іншими методами – менші температуру та період спікання, і його доцільно застосовувати для виготовлення кераміки високої щільності [44]. Виявлено, що джоулеве нагрівання відіграє домінуючу роль в ущільненні порошкових зразків, що забезпечує досягнення теоретичної щільності за низької температури спікання [45]. Утворення тепла є внутрішнім, на відміну від звичайного гарячого пресування, де тепло забезпечується зовнішніми нагрівальними елементами. Це сприяє дуже високій швидкості нагріву або охолодження (до 1000 К/хв), а отже, процес спікання зазвичай відбувається досить швидко (протягом кількох хвилин) [46]. Методом ППС отримано низку евтектичних композитів в працях Д. Демірського: SiC-NbV₂ [2], V₄C-VB₂ [47], V₄C-NbV₂ [3, 16], V₄C-TaV₂ [7, 8].

Нижче показана схема іскро-плазмового спікання (рис. 1.4).

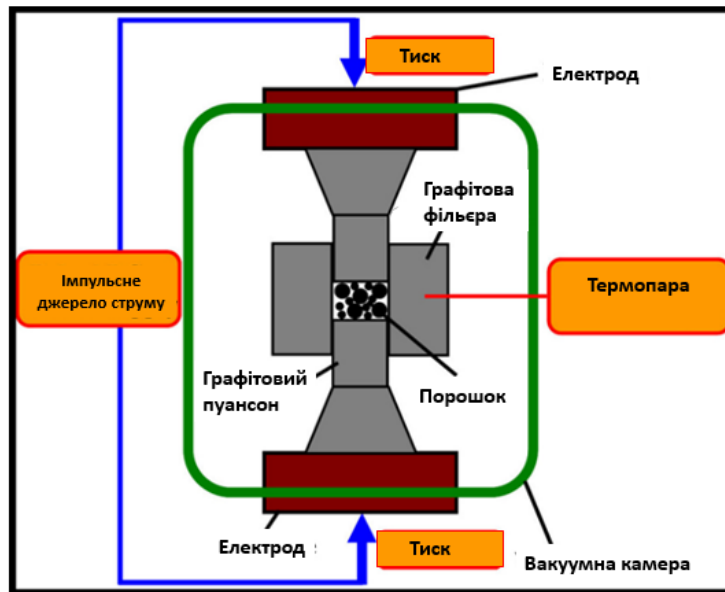


Рисунок 1.4 – Схема іскро-плазмового спікання [45]

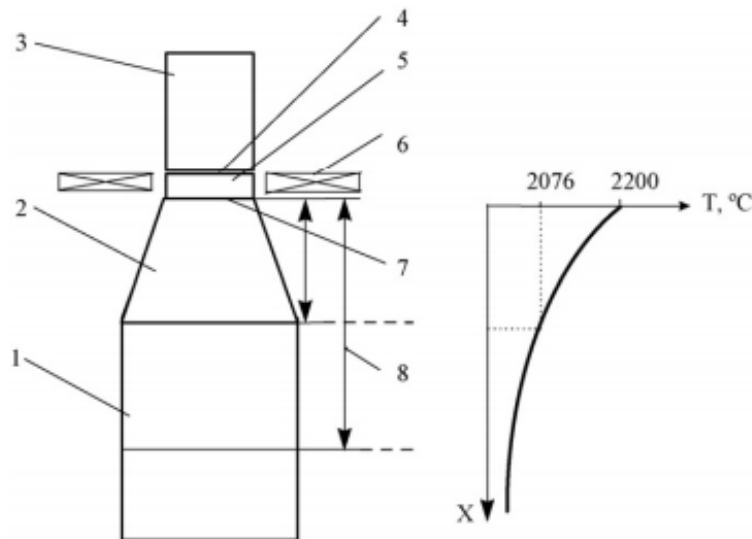
Достатньо новим методом отримання СЗЕС є лазерне нагрівання, що збільшує температурний градієнт до 10^4 К/см [48, 49]. Незважаючи на можливість отримання тонких мікроструктур за рахунок збільшення швидкості кристалізації, застосування лазерних методів, у випадку отримання карбідних чи боридних евтектик, може викликати значні термічні напруження всередині зразка за рахунок високих евтектичних температур [50].

Зонна плавка (zone melting) – метод очищення кристалів, у яких розплавляється вузька область кристала, область розплаву переміщується вздовж заготовки. При цьому наявні домішки концентруються на одному кінці заготовки [51].

Відносно новий метод зонної плавки був розроблений у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» під науковим керівництвом П.І. Лободи [52]. Він заснований на безтигельній зонній плавці ущільнених порошкових заготовок. Порошкову суміш пресують за кімнатної температури у вигляді гранул. Цей процес набагато простіший та швидший від традиційного високотемпературного спікання. До початкової порошкової суміші додають розчинник домішок. Під час плавки

розчинник домішок переміщується вздовж градієнта температури через пори в щільних порошкових заготовках. Ця дифузія дає можливість за одну стадію як отримати ущільнені зразки, так і здійснити очистку від домішок під час зонної плавки [53].

Цим методом успішно отримані евтектичні структури систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ [54] та $\text{V}_4\text{C-MeB}_2$ [55-57] (Me: Ti, Zr, Hf). На **рис. 1.5** зображена схема безтигельної зонної плавки.



- 1 – довговимірна заготовка; 2 – зона спікання; 3 – кристал;
 4 – фронт кристалізації; 5 – зона розплаву; 6 – індуктор;
 7 – фронт плавлення; 8 – зона термічного впливу

Рисунок 1.5 – Схема безтигельної зонної плавки порошкових пресовок [55]

1.3 Огляд евтектичних систем типу $\text{V}_4\text{C-MeB}_2$, $\text{SiC-V}_4\text{C}$ та SiC-MeB_2 та їх властивостей

Для отримання евтектичних сплавів необхідним є вивчення діаграм плавкості систем. Тому в цьому розділі ми розглядаємо діаграми плавкості подвійних систем: SiC-MeB_2 , $\text{V}_4\text{C-MeB}_2$, $\text{SiC-V}_4\text{C}$, та роботи, присвячені отриманню евтектичних сплавів цих систем.

Діаграми плавкості SiC-MeV₂ активно досліджувались С. Орданьяном з колегами [58]. Вони показали, що зростання таких параметрів, як температура плавлення та теплота утворення ΔH_{298} диборидів, приводить до підвищення температур відповідних евтектик і зміщення їх складу в бік збагачення SiC. На **рис. 1.6** зображена діаграма плавкості систем SiC-Me^dV₂ у лінійній апроксимації.

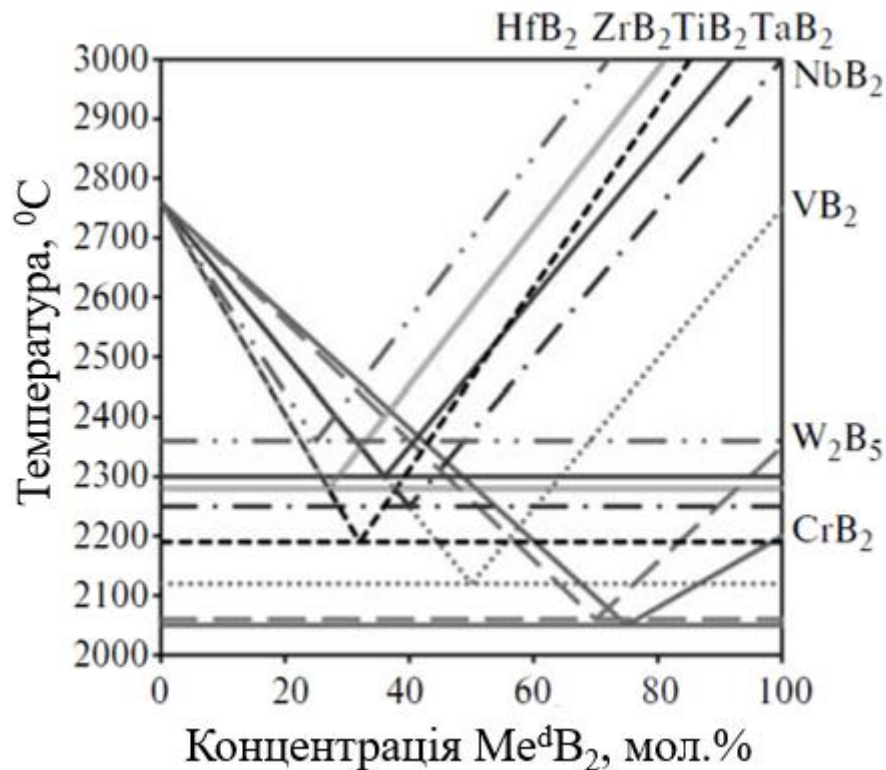


Рисунок 1.6 – Діаграма плавкості систем SiC-Me^dV₂ [58]

Евтектичний сплав SiC-TiV₂ досліджувався різними авторами. У роботі [5] методом дугової плавки було отримано евтектичний сплав складу 40TiV₂-60SiC (мол. %) з ламелярною структурою. Мікротвердість за Віккерсом отриманого сплаву становила 27 ГПа за навантаження 9,8 Н. У роботі [59] при дослідженні системи SiC-TiV₂ автори отримали евтектичний сплав 35TiV₂-65SiC (мол. %) зі значенням твердості за Віккерсом у межах 21–25 ГПа. Температура точки плавлення евтектики сягала 2190 ± 40 °С. Д. Закарян та ін. у своїй роботі [60] за допомогою методу псевдопотенціалів [61] розрахував евтектичну температуру та концентрацію компонентів у сплавах V₄C-TiV₂, TiV₂-SiC та V₄C-SiC. Відповідно,

розраховані значення евтектичного складу $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ становлять $36\text{TiB}_2\text{-64SiC}$ (мол. %) з температурою евтектики 2490 K . Отримані таким чином теоретичні значення підтверджуються експериментальними. На **рис. 1.7** наведена діаграма стану SiC-TiB_2 .

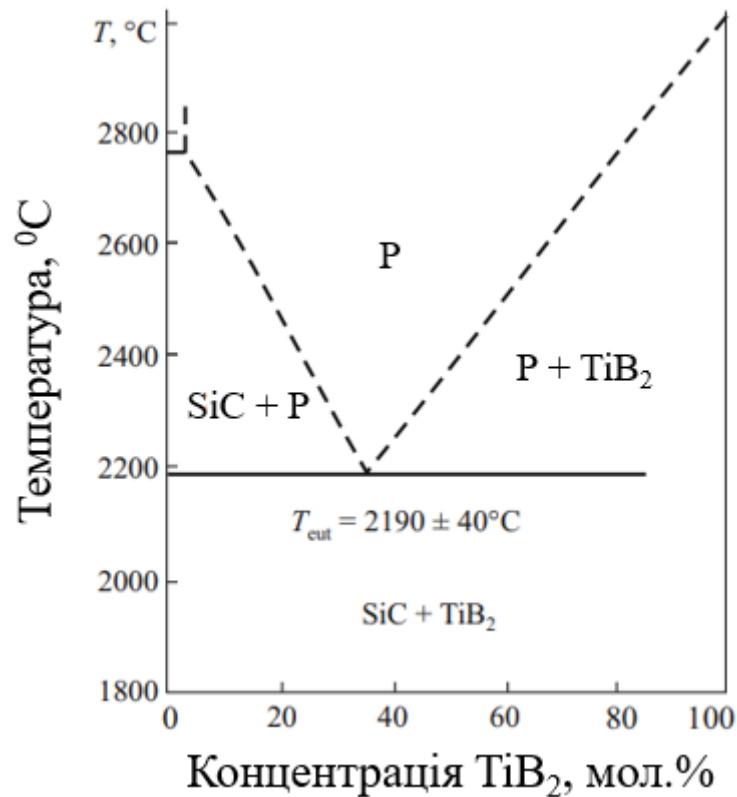


Рисунок 1.7 – Діаграма стану SiC-TiB_2 [62]

Система SiC-ZrB_2 була детально досліджена в роботі [1]. Композит був виготовлений за допомогою дугової плавки порошків ZrB_2 та $\beta\text{-SiC}$. За допомогою електронно-зондового аналізу, при збільшенні розміру електронного пучка до 25×25 мкм, був визначений евтектичний склад композита – $\text{ZrB}_2\text{-(}58,5 \pm 3\text{)SiC}$ (мол. %). Температура евтектики при цьому становила 2570 K . У роботі С. Орданьяна [63] евтектична температура славу була в межах $2543 \pm 30\text{ K}$, причому евтектичний склад композита – $\text{ZrB}_2\text{-}77,4\text{SiC}$ (мол.%) – значно відрізнявся від наведеного в праці [1]. Це пояснюється значним випаровуванням SiC у процесі дослідження. Структури різних за складом композитів $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ наведені на **рис. 1.8**.

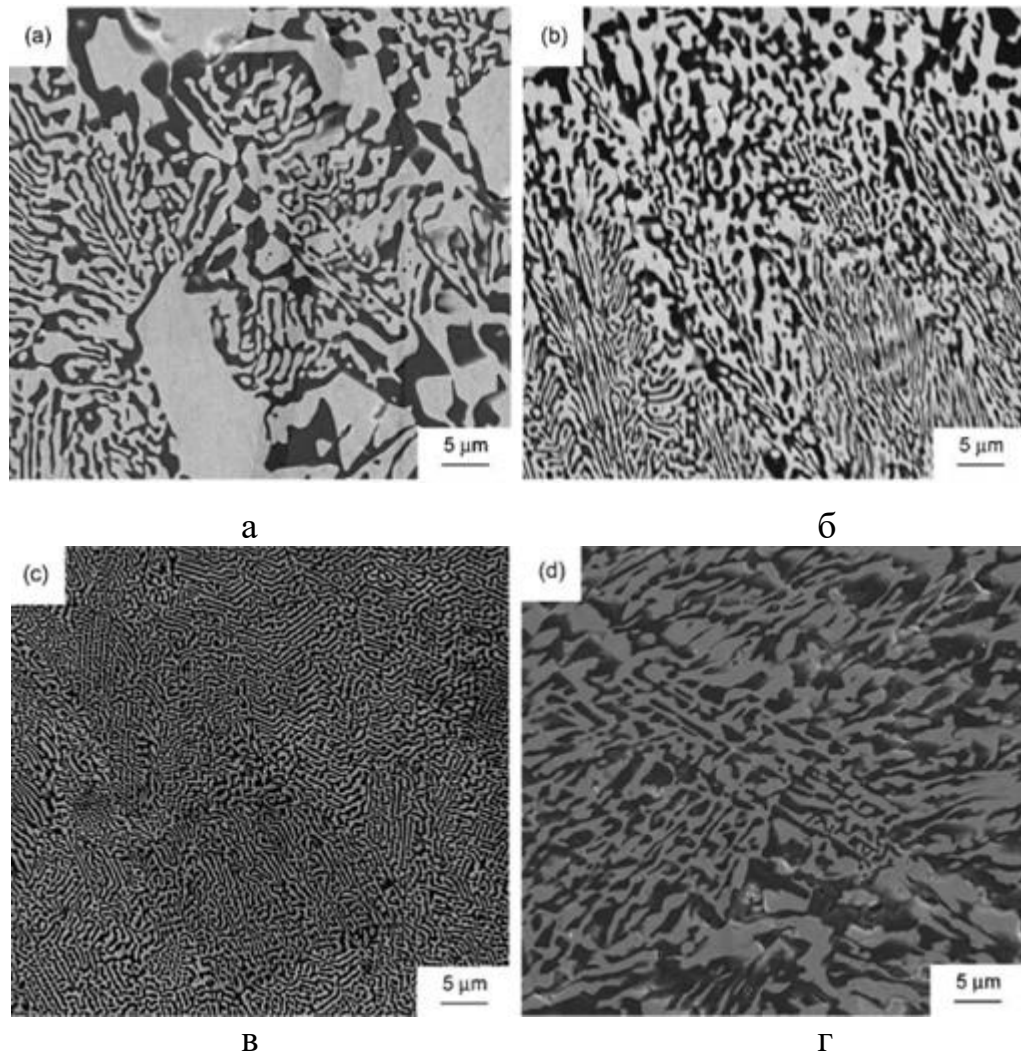


Рисунок 1.8 – Мікроструктури ZrB_2 -SiC композитів: а – ZrB_2 -40SiC мол. %; б – ZrB_2 -50SiC мол. %; в – ZrB_2 -60SiC мол. %; г – ZrB_2 -SiC мол. % [1]

Також у роботі було отримано значення мікротвердості (24 ГПа) евтектичного композита та виміряно його тріщиностійкість ($6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Питома електропровідність композита зменшується з $3,2\cdot 10^4 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ за кімнатної температури до $5,0\cdot 10^6 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ з підвищенням температури. Теплопровідність становить $70\text{-}95 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ і зменшується з підвищенням температури.

У роботах [64, 65] досліджувалась окисність композита $ZrB_2-60SiC$ (мол. %) за температур 1573–1873 К. Отриманий оксидний шар складається з шару аморфного SiO_2 , евтектичного шару ZrO_2-SiO_2 та шару, збіднілого на Si.

Система $SiC-HfB_2$ стала об'єктом досліджень у багатьох роботах [66–71] насамперед завдяки високій окисній стійкості за підвищених температур. С.Орданьян наводить у [10] такий евтектичний склад: $SiC-24HfB_2$ (мол. %) з температурою евтектики 2360 °С. Л. Кауфаном у роботі [72] розрахував діаграму стану квазібінарної системи $SiC-HfB_2$ (рис. 1.9) і температура евтектики (2620 К).

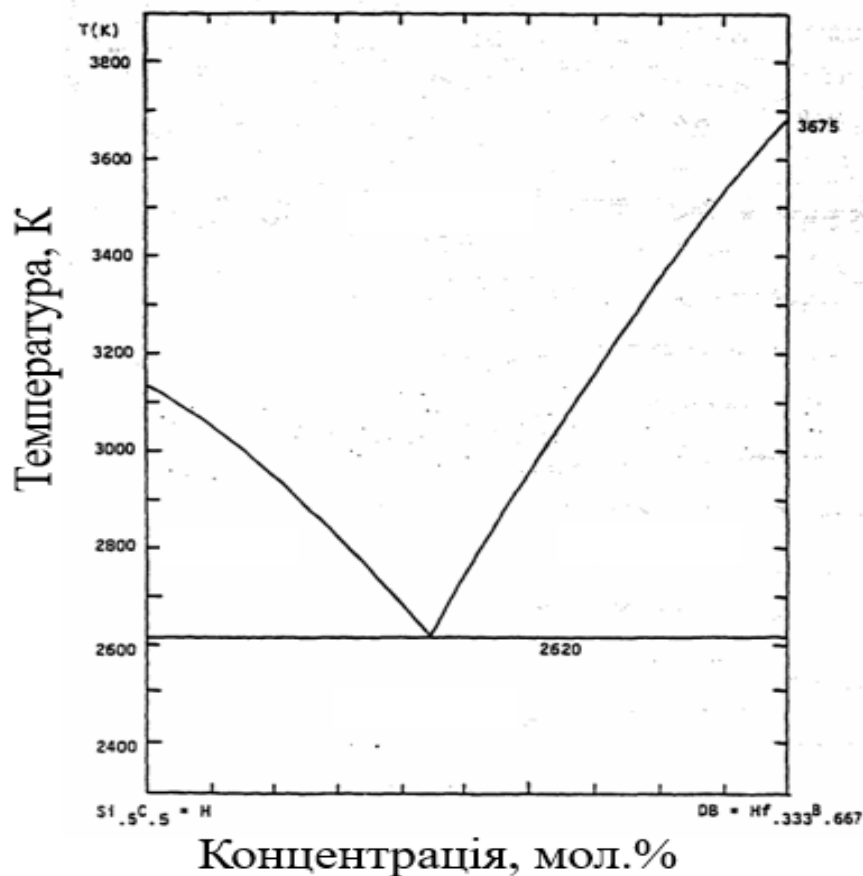


Рисунок 1.9 – Розрахована квазібінарна система $Si_5C_5-Hf_{333}B_{667}$ [72]

Система $SiC-NbB_2$ була досліджена Д. Демірським у роботі [2]. Композит був отриманий за допомогою ІПС за температур 1950–2100 °С. Евтектичний сплав має лабіринчасту структуру з вмістом NbB_2 37–39 об. %. Виміряна мікротвердість за навантаження 9,8 Н на індентор становить 31 ГПа. Значення тріщиностійкості евтектичного складу знаходиться в межах 3,5–4,1 МПа·м^{1/2}. Випробування на

міцність SiC-NbV_2 евтектичного композита за кімнатної температури та за $1600\text{ }^\circ\text{C}$ показали незмінні значення 610 ± 25 МПа. Подальші випробування за вищих температур (до $1900\text{ }^\circ\text{C}$) продемонстрували невелике зменшення міцності, що спричинено збільшенням внеску пластичної деформації в механізм руйнування.

Становлять інтерес роботи з отримання евтектичних композитів $\text{V}_4\text{C-TiV}_2$ за допомогою лазерної обробки поверхні CO_2 -лазером [73] та Nd:YAG-лазером [74]. Авторами показано, що міжламелярна відстань є функцією оберненою до квадрата кореня швидкості кристалізації. У роботі [74] було виміряна мікротвердість (32 ГПа) за Віккерсом за навантаження 9,8 Н з міжламелярною відстанню 180 нм. У роботах [9, 75] евтектичний склад системи $\text{V}_4\text{C-TiV}_2$ (рис. 1.10) був отриманий за допомогою зонної плавки з вмістом 25 мол. % TiV_2 . Фаза TiV_2 мала стрижневу структуру, яка безперервно розподілена в матриці V_4C . Діаметр стрижнів TiV_2 зменшувався зі збільшенням швидкості кристалізації. С-осі для фаз TiV_2 і V_4C нахилені під кутом $20\text{--}22^\circ$ до напрямку росту. Анізотропію електро- та теплопровідності в отриманих зразках автори пояснюють правилом сумішей.

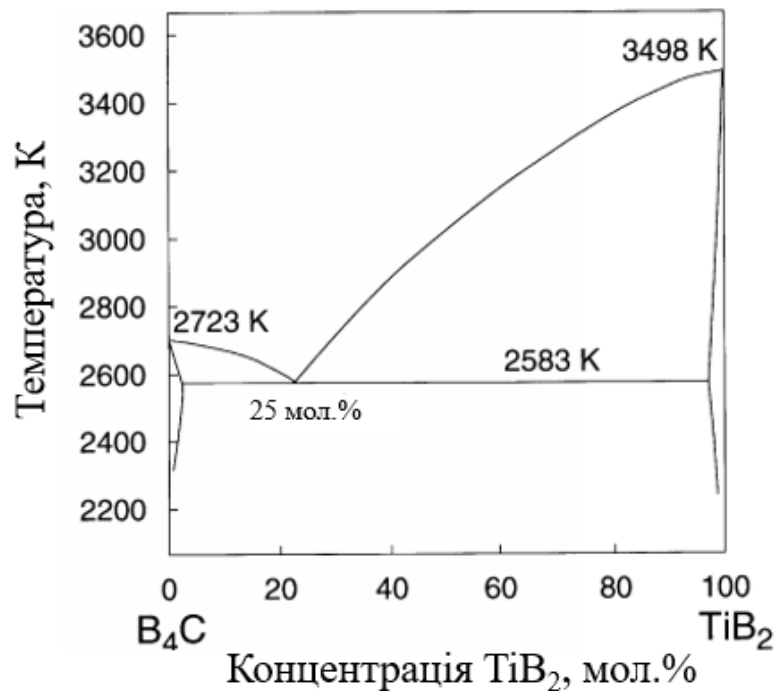


Рисунок 1.10 – Діаграма плавкості $\text{V}_4\text{C-TiV}_2$ [75]

І. Богомол та ін. у роботах [55–57] методом безтигельної зонної плавки не спечених порошкових пресовках отримали евтектичний склад системи V_4C-TiB_2 . В отриманому композиті волокна TiB_2 рівномірно розподіляються в матриці V_4C і цим самим зменшують її крихкість (рис. 1.11). Було досліджено міцність на згин за температур 25–1600 °С. При цьому значення міцності за 800 °С зменшується до 120 МПа, а в проміжку 1000–1400 °С збільшується до 230 МПа. Автори вважають, що міцність на згин для композита V_4C-TiB_2 в основному залежить від КТР і від пластичності волокон TiB_2 і матриці V_4C .

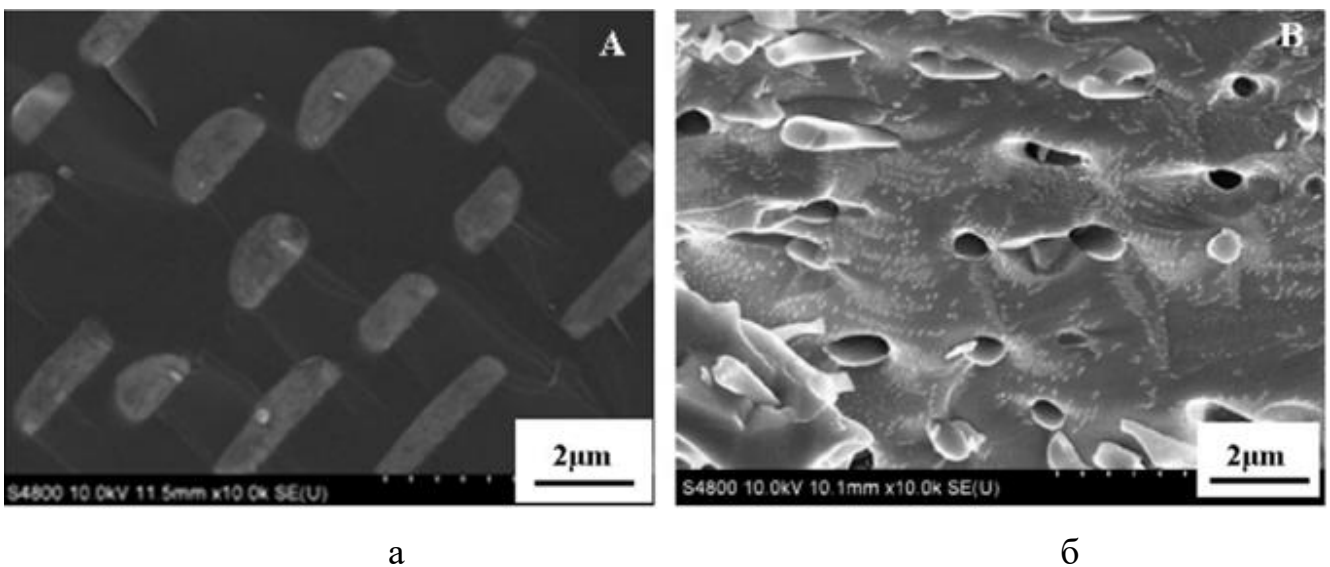


Рисунок 1.11 – Поперечні зрізи композитів V_4C-TiB_2 (а) і LaB_6-TiB_2 (б) після випробувань на згин за 1400 °С [55]

У роботі [57] евтектичний композит V_4C-TiB_2 був отриманий безтигельною зонною плавкою з додаванням до 3 об. % Si. Збільшення кількості Si у композиті призводило до подрібнення мікроструктури, вона ставала більш орієнтованою з тонкими волокнами TiB_2 . Зразок з 3 об. % Si показав високі значення мікротвердості ($H_v = 45,2$ ГПа) і тріщиностійкості ($7,04$ МПа·м^{1/2}), а міцність на згин (за кімнатної температури 460 МПа та за 1600 °С – 487 МПа) майже в два рази більшу, ніж для зразка без Si.

Система V_4C-ZrV_2 була досліджена О. Ковальовим у роботах [76, 77]. Зразки були отримані зонною плавкою на установці Kristall-106. Автори в провели хімічний аналіз зразків, вирізаних із кінців злитків, де спостерігається рівномірна евтектична структура. Аналіз показав евтектичний вміст компонентів (мас. %) 36Zr, 51,6V та 12,2C, що відповідає евтектичному складу (мол. %) $71,5V_4C-28,5ZrV_2$. Визначена евтектична температура становила близько 2200 °С, а значення мікротвердості для евтектичних ділянок – $31-33 \pm 075$ ГПа.

Сплав системи V_4C-HfV_2 отримували різними методами: гарячим пресуванням [78], реактивним гарячим пресуванням [21, 79], спіканням без тиску [80]. У цих роботах досліджено механічні властивості сплаву, проте електричним і тепловим властивостям приділено досить мало уваги. С. Орданьян та ін. у роботі [81] отримали евтектичний композит V_4C-HfV_2 складу $V_4C-22HfV_2$ (мол. %) з температурою евтектики 2380 ± 30 °С.

У роботі [6] автори отримали евтектичний композит V_4C-HfV_2 за допомогою методу дугової плавки. Евтектичний композит $70V_4C-30HfV_2$ (мол. %) має ламелярну мікроструктуру (рис. 1.12). Ламелярна евтектична структура складається з HfV_2 товщиною близько 1 мкм, який рівномірно розподілений у матриці V_4C . Значення розрахованої евтектичної температури, яка становила 2425 К, відрізняється від значення, розрахованого в роботі [81], що дорівнює, відповідно, 2653 ± 30 К. Причому автори роботи [6] стверджують, що отримане нами значення температури може бути більш близьким до реальної точки евтектики, оскільки евтектична мікроструктура була значною мірою дрібнозерниста й однорідна. Евтектичний композит показав найвищі значення мікротвердості 31,2 ГПа серед інших досліджуваних композитів V_4C-HfV_2 , а його тріщиностійкість становила $5,98 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Як електропровідність, так і теплопровідність композитів V_4C-HfV_2 збільшуються з підвищенням концентрації HfV_2 і зменшуються майже одночасно з підвищенням температури.

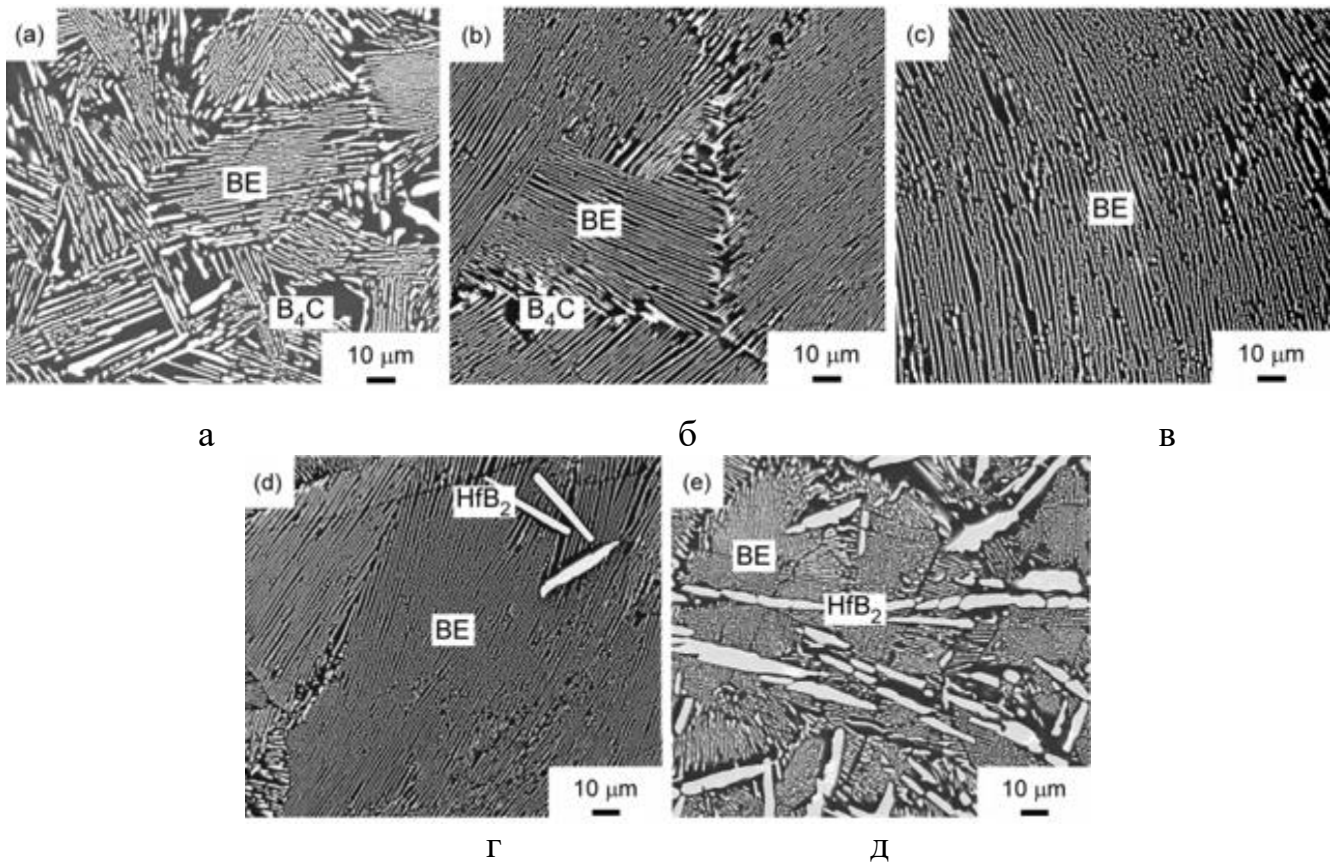


Рисунок 1.12 – Мікроструктура сплавів системи V_4C-HfB_2 за різного вмісту компонентів: а – $78V_4C-22HfB_2$; б – $75V_4C-25HfB_2$; в – $70V_4C-30HfB_2$; г – $65V_4C-35HfB_2$; д – $50V_4C-50HfB_2$ (мол. %); BE – подвійна евтектика [6]

Електропровідність (рис. 1.13) евтектичного композиту V_4C-HfB_2 становить $7,43 \cdot 10^4 - 8,94 \cdot 10^4$ См·м⁻¹ в інтервалі температур від 298 до 973 К. Коефіцієнт теплового розширення для композитів V_4C-HfB_2 становив $6,2 \times 10^{-6} - 7,1 \times 10^{-6}$ К⁻¹ в інтервалі температур від 293 до 1273 К і його найвище значення мав евтектичний композит.

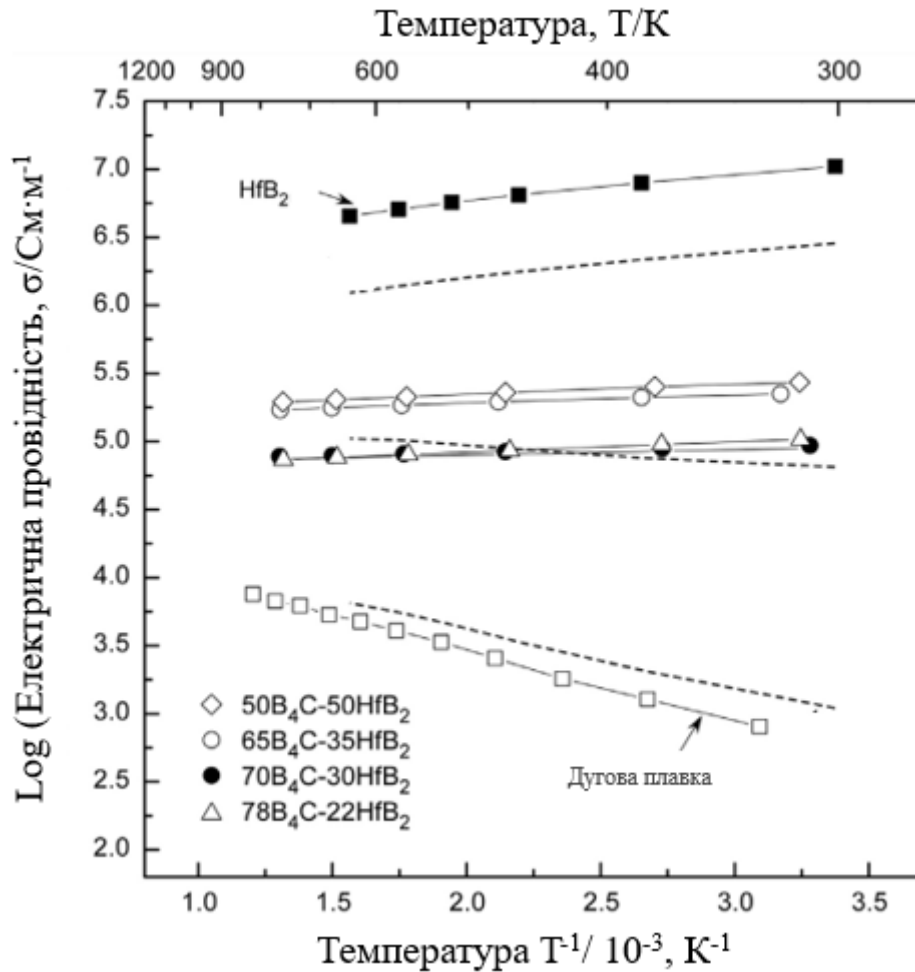


Рисунок 1.13 – Температурна залежність електропровідності компонентів V₄C-HfB₂ [6]

Система V₄C-VB₂ була досліджена в роботі [82]. На основі експериментальних досліджень вдалось отримати діаграму плавкості цієї системи (рис. 1.14). Склад евтектичного композита і його температура становили V₄C-(45-48)VB₂ (мол. %) та 2170 ± 30 °С відповідно. Д. Демірський та ін. у роботі [47] за допомогою ІПС (2150 °С) виготовили композити складу V₄C-45-48VB₂ (мол. %) з евтектичною структурою. Отримані композити мають стержнеподібну мікроструктуру з міжламелярними відстанями 0,9–1,2 мкм. Мікроструктура, близька до ідеальної стрижнеподібної, спостерігалась для композита з 48VB₂ (мол. %). Формування такої структури сприяло помірній тріщиностійкості (3,9–4,3

МПа·м^{1/2}). Незважаючи на різні мікроструктури, евтектичні композити мають аналогічні показники твердості 21,7–23,5 ГПа.

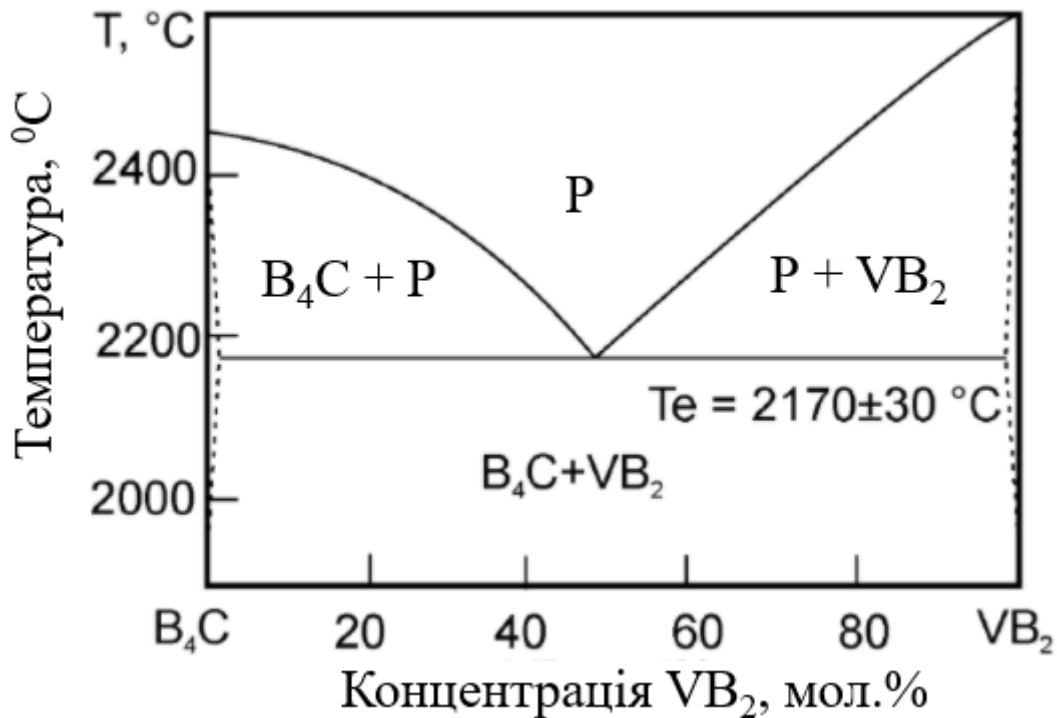


Рисунок 1.14 – Діаграма плавкості системи V₄C-VB₂ [82]

Діаграма плавкості V₄C-NbV₂ була отримана в дослідженні [82]. Відповідно до цієї роботи, евтектичний склад має містити 35-37NbV₂ (мол. %) з температурою евтектики 2250 °C. В. Падерно та ін. у роботі [16] отримали евтектичний композит складу 33NbV₂ (мол. %) за допомогою зонної плавки. В роботі було показано, що цей композит має стержнеподібну евтектичну структуру, причому зразки, отримані за низької швидкості кристалізації, мають більш грубу структуру і, відповідно, твердість на рівні 46 ГПа (навантаження 150 г). Д. Демірський та ін. [17] отримали евтектичний композит V₄C-NbV₂ (35 мол. % NbV₂) методом ІПС. Діаграма стану цієї системи зображена на **рис. 1.15**. У роботі показано, що тиск може використовуватися як засіб контролю евтектичної структури на рівні з температурою. Отримані композити демонструють високі значення мікротвердості за Віккерсом 26–27 ГПа і тріщиностійкості 6 МПа·м^{1/2} з діаметром включень 1,1 ± 0,1 мкм. У роботі [3] авторами був отриманий евтектичний композит 30–35 мол. %

NbB_2 . Показано, що тиск під час ІПС дає змогу контролювати розміри евтектичних колоній, а в разі «гіперевтектичних» композитів приводить до зменшення розміру зерна NbB_2 . Оптимальними значеннями тиску, що були застосовані при отриманні композиту складали 5-20 МПа. Отриманий композит мав високі значення мікротвердості (26–27 ГПа) і тріщиностійкості (близько $7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) з міжламелярною відстанню $0,8 \pm 0,4 \text{ мкм}$.

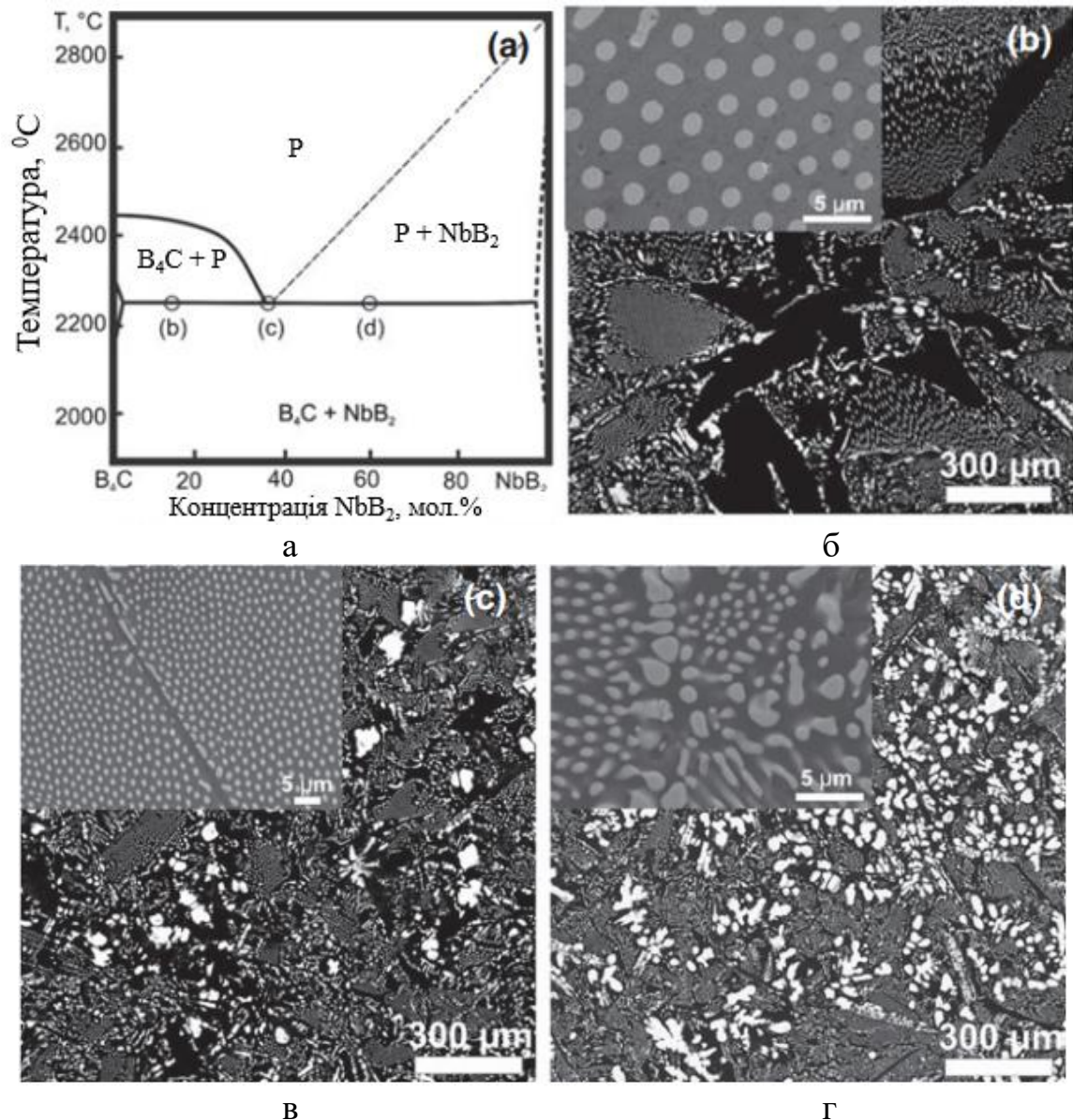


Рисунок 1.15 – Рівноважна діаграма плавкості системи $\text{V}_4\text{C}-\text{NbB}_2$ (а), де зображення б, в, г відповідають композитам з 15, 35 і 60 мол. % NbB_2 після (SPS 2200 $^{\circ}\text{C}$) відповідно [17]

Евтектичний композит системи V_4C-TaV_2 складу 30–35 мол. % TaV_2 досліджувався в роботі [8]. Автори отримали композит за допомогою ІПС за температури спікання 2350 °С. Було визначено максимальне значення тріщиностійкості близько 4,5 МПа·м^{1/2} для евтектичних композитів із міжламелярною відстанню 0,9 та 1,1 мкм. Значення мікротвердості за Віккерсом за навантаження 9,8 Н для евтектичних композитів досягло 28 ГПа, а поведінка композита при навантаженні була характерною для крихкої кераміки. Досліджений композит із вмістом 40 мол. % TaV_2 демонстрував менші значення мікротвердості (25–26 ГПа), проте його тріщиностійкість становила близько 4,9 МПа·м^{1/2}. У роботі [7] досліджувались міцність на згин і мікроструктура керамічних композитів V_4C-TaV_2 , які мають евтектичну структуру, з метою оцінки впливу підвищеної температури на характер руйнування таких композитів. Евтектичні композити V_4C-TaV_2 були виготовлені методом ІПС і продемонстрували міцність на згин 483 ± 17 і 525 ± 12 МПа за температур 1600–1800 °С відповідно, що більше ніж значення міцності, отримане за кімнатної температури (430 ± 25 МПа). Фрактографічні аналізи показали, що процес руйнування відбувається так само, як і за кімнатної температури, через численні мікро- та макротріщини, що мають відмінне відхилення поширення тріщини. Вищі значення міцності в температурному діапазоні 1800–2000 °С пояснюються збільшенням вкладу пластичності волокон дибориду та матриці карбиду бору. Значення міцності за температури 2000 °С для евтектичного композиту становить 511 ± 16 МПа. С. Орданьян у роботі [82] на основі експериментальних даних отримав евтектичний склад із вмістом 31–33 мол. % TaV_2 з евтектичною температурою 2250 ± 30 °С.

1.4 Потрійні евтектичні системи V_4C - Me^dV_2 - SiC

Вважаючи, що в системах V_4C - Me^dV_2 , V_4C - SiC та SiC - Me^dV_2 спостерігається взаємодія евтектичного типу між усіма фазовими компонентами, можна прогнозувати наявність потрійних евтектичних систем V_4C - Me^dV_2 - SiC . С. Орданьян та ін. в роботі [10] на основі отриманих експериментальних даних про склад і температури плавлення евтектик у квазібінарних системах V_4C - Me^dV_2 , SiC - Me^dV_2 проводили моделювання поверхні ліквідусу в квазіпотрійних системах V_4C - Me^dV_2 - SiC у наближених до регулярних розчинах за допомогою програми Diatris 1.2. За результатами моделювання були розраховані евтектичні склади потрійних систем і розраховані евтектичні температури (рис. 1.16).

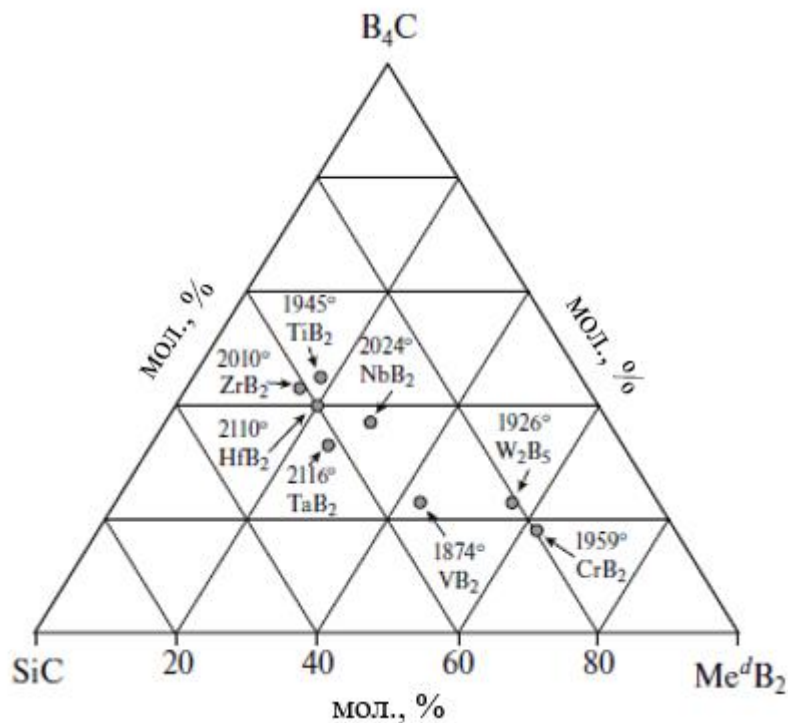


Рисунок 1.16 – Розрахункові склади (мол. %) і температури плавлення ($^{\circ}C$) потрійних евтектик на узагальненій фазовій діаграмі систем V_4C - Me^dV_2 - SiC [10]

Експериментальне дослідженням систем V_4C - Me^dV_2 - SiC та отримання практичних результатів займається досить вузьке коло науковців. Це пов'язано

насамперед зі складністю визначення евтектичного складу композитів. Водночас уперше отримати потрібну евтектику вдалося для системи V_4C-TiB_2-SiC методом зонної плавки [12]. Евтектичний композит має склад $51,2V_4C-8,1TiB_2-40,7SiC$ (мол. %) і типову ламелярну структуру. Мікротвердість за Віккерсом для евтектичного композита становить 32 ГПа, що обумовлено наявністю в складі V_4C . Електрична провідність композитів системи V_4C-TiB_2-SiC підвищується зі збільшенням вмісту TiB_2 . Теплопровідність евтектичного композита була в межах від 35 до 45 $Вт \cdot м^{-1} K^{-1}$, а електрична провідність від 6 до 9×10^4 $См \cdot м^{-1}$ спостерігалась у температурному діапазоні 298–1073 К.

Потрібну систему V_4C-ZrB_2-SiC досліджували різні наукові групи. У роботі [11] був отриманий евтектичний композит $39V_4C-25ZrB_2-36SiC$ (мол. %) з ламелярною структурою. Тріщиностійкість і твердість за Віккерсом становили $4,5$ $МПа \cdot м^{1/2}$ і 28 МПа відповідно. У роботі [13] за допомогою дугової плавки був отриманий евтектичний композит системи V_4C-ZrB_2-SiC , проте його фазовий склад є дещо відмінним від такого в дослідженні [11] і становить $40V_4C-20ZrB_2-40SiC$. Структура отриманого матеріалу – ламелярна; вона складається з рівномірно розміщених по всьому об'єму зерен ZrB_2 і SiC товщиною близько 1 мкм у матриці V_4C . Сприятливий напрямок росту евтектичного композита був перпендикулярний площинам ZrB_2 (100) і V_4C (003). Тріщиностійкість і твердість за Віккерсом становили $4,2$ $МПа \cdot м^{1/2}$ і 30 МПа відповідно. Найкращі мікромеханічні характеристики були отримані для потрібної системи V_4C-HfB_2-SiC [14]. Евтектичний композит $45V_4C-15HfB_2-40SiC$ (мол. %) має ламелярну структуру з розміром фаз V_4C і SiC близько 500 і 700 нм відповідно (рис. 1.17). Твердість за Віккерсом і тріщиностійкість становили 35,7 ГПа та $4,6$ $МПа \cdot м^{1/2}$ відповідно, а температура плавлення евтектики – 2182 К.

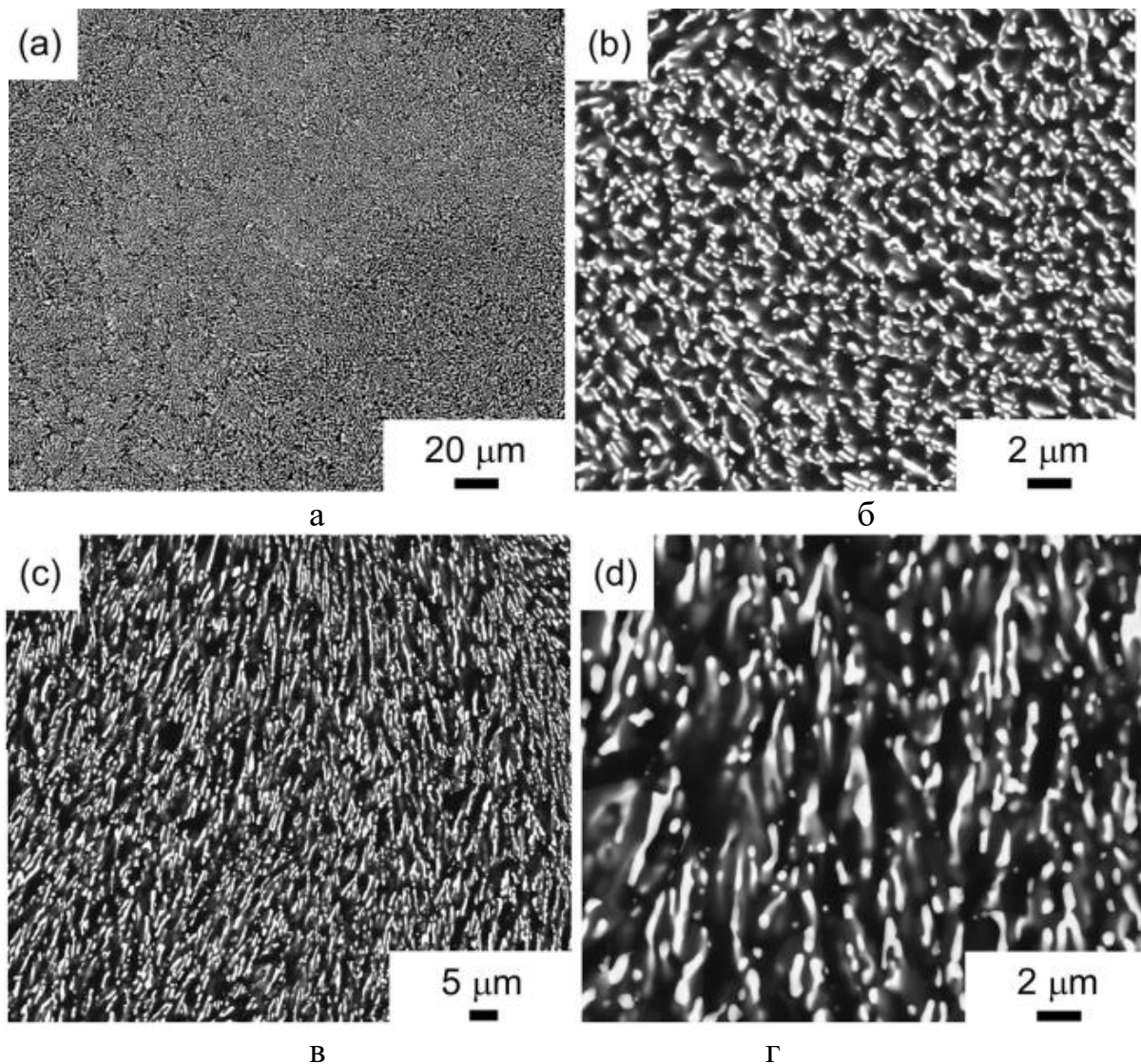


Рисунок 1.17 – Мікроструктура евтектичного композита $45B_4C-15HfB_2-40SiC$ (мол. %) у поперечному (а, б) та поздовжньому (в, г) до напрямку росту композита перерізі [14]

1.5 Особливості структуроутворення в евтектичних системах

Характерною особливістю кристалізації для евтектичних структур є одночасний ріст двох або більше фаз із розплаву [39–41], це обумовлено характером діаграм стану. Типова діаграма для подвійної евтектики показана на **рис. 1.18** і включає такі величини: евтектична температура T_E , температура кристалізації T_0 , евтектичний склад C_E та фази α і β . Якщо $T_0 < T_E$

(переохолодження), то відбувається зменшення вільної енергії розплаву при C_E , що є рушійною силою для одночасного росту фаз α і β , тоді як тверді фази з концентрацією C_α^s та C_β^s перебувають у рівновазі з розплавом за температури кристалізації T_0 [41].

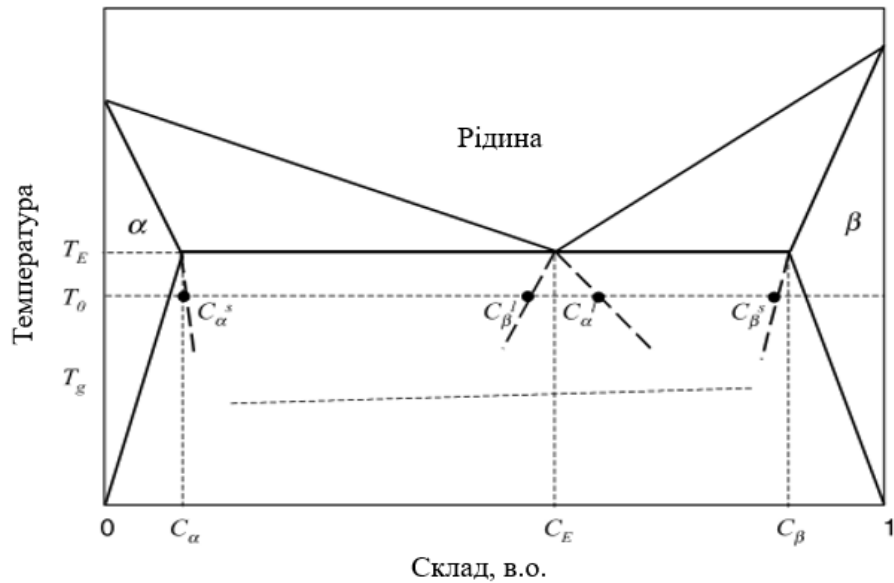


Рисунок 1.18 – Типова подвійна діаграма з евтектичною кристалізацією [41]

Градiєнт концентрації ΔC_c , еквівалентний градiєнту температури відповідно до фазової діаграми, задається для фази i (α або β) як [41]

$$\Delta T_c = -m_i \Delta C_c, \quad (1.1)$$

де m_i – це нахил лінії ліквідусу (рис.1.19).

Температура на границі розділу також залежить від таких факторів, як кривизна поверхні розділу ΔT_σ та кінетичне переохолодження ΔT_k .

ΔT_σ розраховується за рівнянням Гіббса–Томсона:

$$\Delta T_\sigma = \frac{2\gamma}{r\Delta S_m}, \quad (1.2)$$

де r – радіус сфери;

γ – поверхнева енергія на границі розділу тверде тіло–рідина;

ΔS_m – ентропія плавлення на одиницю об'єму.

Позитивне переохолодження (зниження температури плавлення) створює опуклу до рідкої фази поверхню. Принцип Гіббса–Томсона стверджує, що зі

збільшенням радіуса кривизни на границі розділу тверде тіло–рідина зменшується концентрація розчиненої речовини в рідкій фазі в рівновазі. Кінетичне переохолодження збільшується з підвищенням швидкості росту і, як правило, є незначним порівняно з іншими факторами для більшості металів; водночас воно може мати велике значення у системах із високою ентропією плавлення, навіть за низьких швидкостей росту [41].

Отже, загальне переохолодження ΔT_0 отримується додаванням трьох внесків:

$$\Delta T_0 = T_E - T_0 = \Delta T_c + \Delta T_\sigma + \Delta T_K. \quad (1.3)$$

Воно може бути постійним уздовж границі розділу тверде тіло–рідина, проте кривизна цих границь у кожній фазі змінюється по їх довжині для компенсації кінетичного переохолодження ΔT_K (рис. 1.19) [41].

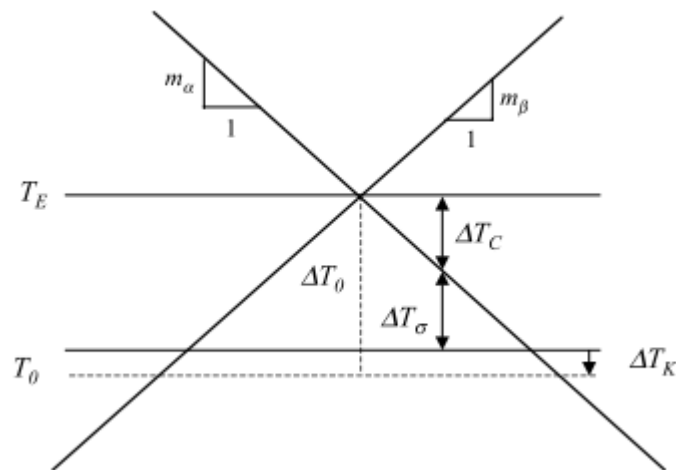


Рисунок 1.19 – Внесок ΔT_c і ΔT_σ у загальне переохолодження ΔT_0 [41]

У випадку бінарної евтектики утворюються дві фази, які розташовані у вигляді ламелей, пластин або волокон у матриці. У випадку потрійної евтектики утворюються три фази. В результаті виникає можливість утворення великої кількості конфігурацій структури. Д. Льюїс та ін. [83] опублікували ескіз із зображенням п'яти типів потрійної евтектики, перерахованих раніше М. Руджеро і Дж. Руттером [84], як поєднання волокнистої та пластинчастої фаз. Можна мати три пластинчасті фази; дві пластинчасті фази та одну стрижнеподібну фазу; дві стрижнеподібні фази та одну пластинчасту фазу; дві стрижнеподібні фази в матриці

або ж три стрижнеподібні фази (рис. 1.20). Структура залежить від швидкості кристалізації та міжфазових енергій, а також від об'єму кожної фази, що міститься в композиті. Однак насправді потрібні евтектики набагато складніші, і їх структури, як правило, не можуть бути описані простими геометричними підходами [85–88].

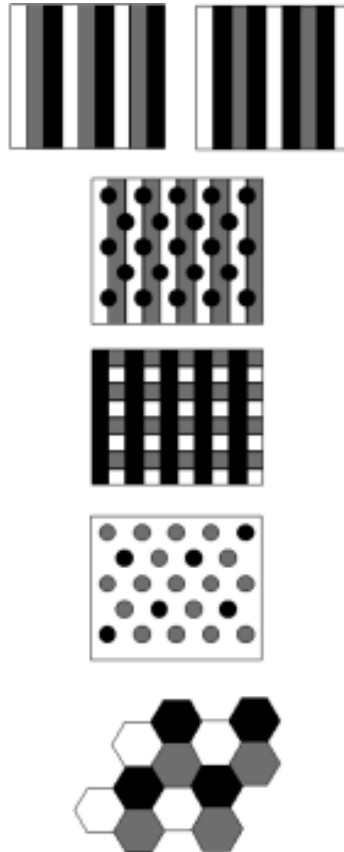


Рисунок 1.20 – П'ять типів потрібної евтектики, відповідно до М. Руджеро і Дж. Руттером [83]

Для прикладу різноманітності трифазових евтектичних структур у роботі [89] автори керуванням під час плавки такими параметрами, як швидкість кристалізації та градієнт температури, отримали різні евтектичні мікроструктури (рис. 1.21).

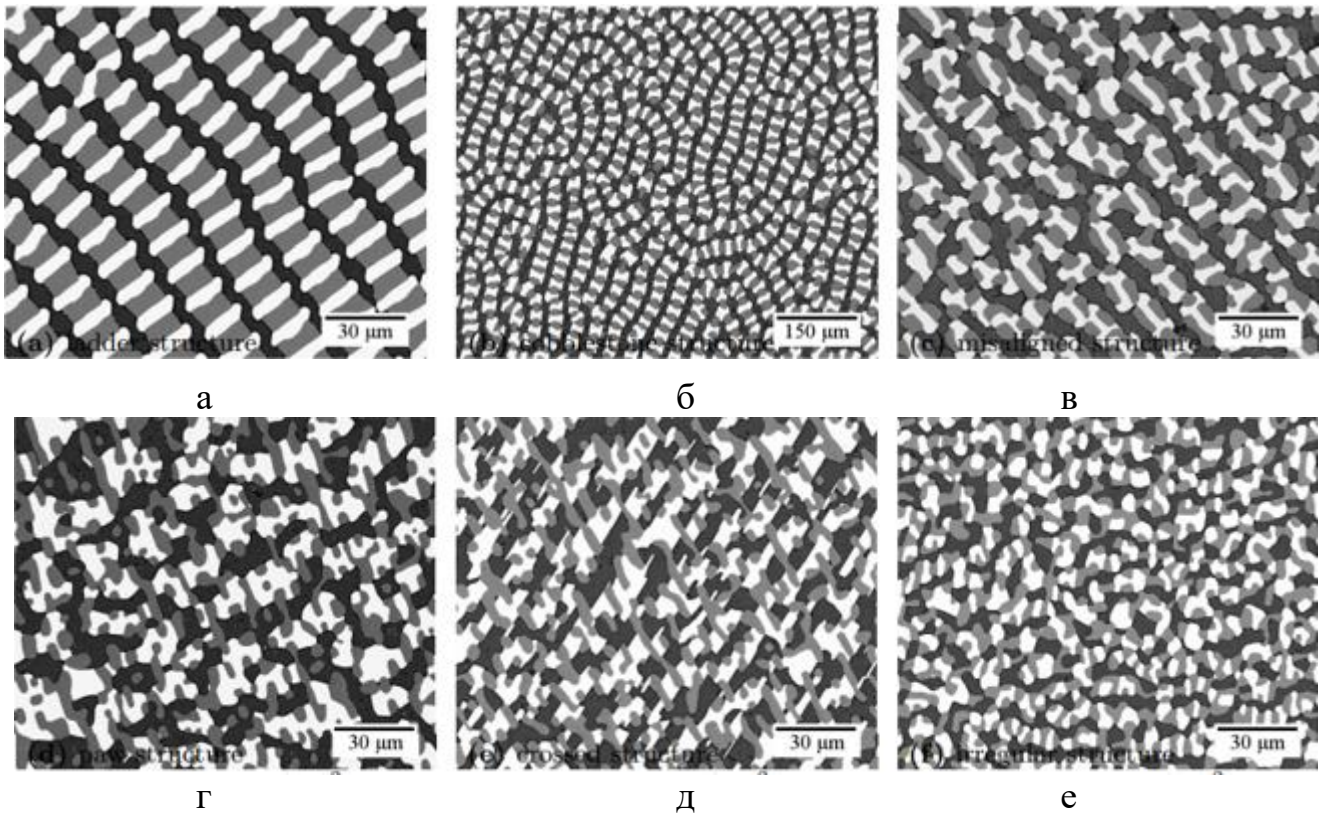


Рисунок 1.21 – Зображення структур Ag-Al-Cu сплаву, отриманого за різних параметрів швидкості кристалізації та градієнта температури: а – 0,39 мкм/с та 6,2 К/мм; б – 0,08 мкм/с та 2,2 К/мм; в – 0,72 мкм/с та 3,3 К/мм; г, д, е – 1,9 мкм/с та 3,2 К/мм [89]

На рис. 1.21 біла фаза відповідає Ag_2Al , сіра фаза – Al_2Cu , чорна фаза – Al. Структура на **рис. 1.21 (а)** авторами називається драбинковою або цегляною, вона спостерігається під час повільної кристалізації потрійного композита Ag-Al-Cu. У ній чергуються дві інтерметалідні фази Ag_2Al та Al_2Cu , і можна уявити їх як одну ламелю (пластину), що складається з двох субламелей. **Рис. 1.21 (б)** демонструє зігнуті α -Al ламелі, цю структуру автори назвали бруківкою. Наступна структура (**рис. 1.21 (в)**) за рахунок того, що інтерметалідні ламелі внутрішньо нерівні, отримала назву зміщеної структури. На **рис. 1.21 (г)** фаза Ag_2Al розташована між частинками Al_2Cu таким чином, що фаза α -Al все ще знаходиться в ламелях, і тому різні форми Ag_2Al іноді імітують H або подвоєну H. Така структура отримала назву лапової. На **рис. 1.21 (д)** показані не тільки подовжені частинки Al_2Cu , але й

подовжені частинки Ag_2Al . Ці подовження орієнтовані в різних напрямках і називаються схрещеною структурою. Структура на **рис. 1.21 (е)** отримала назву неправильної.

1.5.1 Формування ламелярної та стрижневої структур

Відповідно до Р. Елліота [90], переважна більшість евтектичних систем залежно від умов кристалізації мають або ламелярну, або стрижнеподібну структуру. У перетворенні ламелі чи стрижня вирішальну роль відіграє швидкість росту. За Г. Стін і А. Хеллауелл [91], деякі домішки також беруть участь у таких перетвореннях. Домішки змінюють питомі енергії вільної поверхні і, відповідно, механічну рівновагу в потрібній точці поверхні розділу тверде тіло–рідина. Теорія, розроблена К. Джексоном і Дж. Хантом [92], намагається передбачити порогову швидкість, за якої має відбутися трансформація.

Теорія заснована на описі поверхні розділу тверде тіло–рідина:

$$\frac{\left(\frac{a_{\alpha}^L}{m_{\alpha}} + \frac{a_{\beta}^L}{\xi \cdot m_{\beta}}\right)}{\left(\frac{a_{\alpha}^R}{m_{\alpha}} + \frac{a_{\beta}^R}{\xi \cdot m_{\beta}}\right)} > \frac{4M}{P} \cdot \frac{1}{(1+\xi)^{3/2}}, \quad (1.4)$$

де m_{α} , m_{β} – нахили ліній α та β ліквідусу;

a_{α}^L , a_{β}^L , a_{α}^R , a_{β}^R – значення, які залежать від температури і теплоти плавлення в одиниці об'єму відповідної фази, питомих вільних енергій границь розділу α та β рідини, а верхній індекс L чи R позначає пластинчастого чи стрижневий ріст відповідно;

ξ – константа;

M і P – розрахункові значення, які залежать від середнього складу рідини на границі розділу.

Проведений аналіз показав, що наведена вище нерівність дає змогу прогнозувати, яку структуру буде мати евтектичний сплав: ламелярну чи стрижнеподібну. Рівняння (1.4) дає результат, згідно з яким, якщо виконується

нерівність $1/(1 + \xi) < 1/\pi$ (для передбачуваної ізотропії), то стрижнеподібна структура є стабільною. За вищого об'ємного вмісту армуючої фази більш бажаною є ламелярна структура, оскільки вона сприяє меншій міжфазовій площі [40].

Вплив об'ємного вмісту армуючої фази на стрижнево-ламелярний перехід для евтектичних сплавів зображено на [рис. 1.22](#).

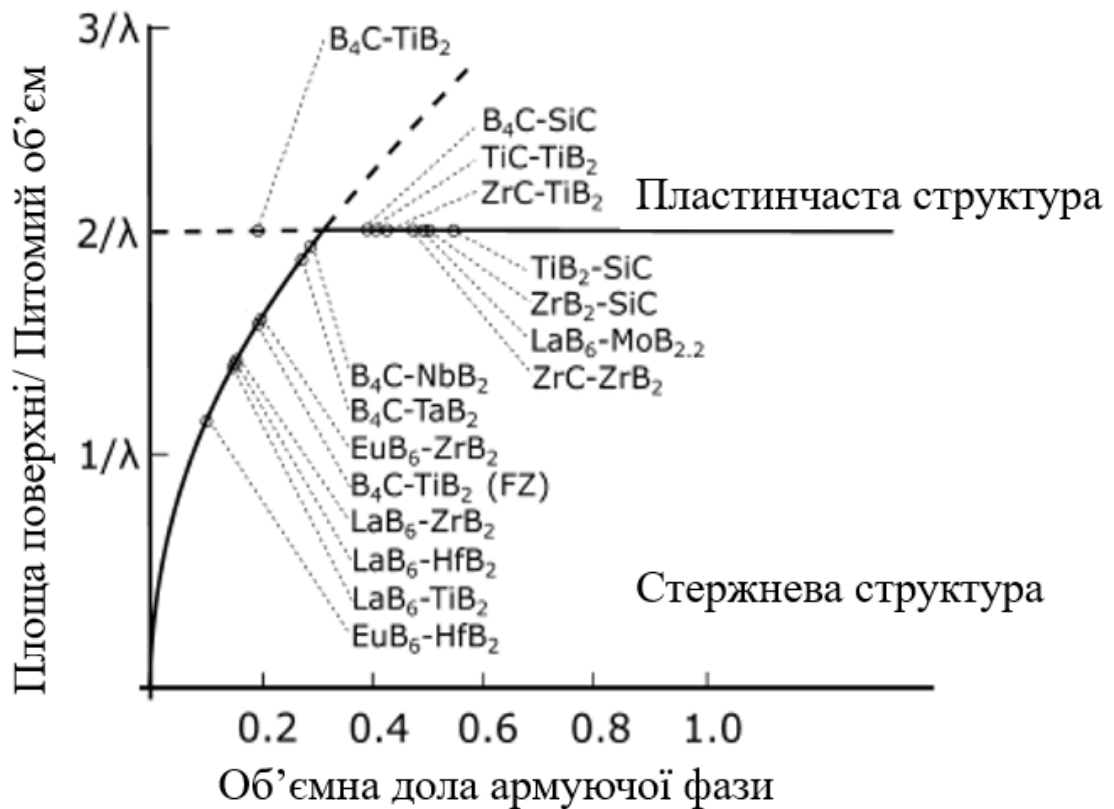


Рисунок 1.22 – Вплив об'ємного вмісту армуючої фази на стрижнево-ламелярний перехід для евтектичних сплавів [93]

1.5.2 Вплив швидкості кристалізації на структуру евтектичних сплавів

Однією з переваг спрямовано закристалізованих композитів є те, що розмір фазових складових у мікроструктурі можна контролювати за допомогою швидкості кристалізації [93]. Зміна цього параметра може впливати на кількість, розмір і відстань між ламелями або стрижнями в структурі. Відповідно, з підвищенням швидкості кристалізації час дифузії розчинених компонентів на фронті кристалізації повинен зменшуватися. Це своєю чергою приводить до зменшення відстані між включеннями. Взаємозв'язок між швидкістю кристалізації (V) та міжпластинчатою відстанню (λ) для евтектичних сплавів може бути представлений згідно з рівнянням Джексона–Ханта [92]:

$$\lambda^2 \times V = K, \quad (1.5)$$

де K – константа пропорційності, яка залежить від термодинамічних характеристик матеріалу та геометрії зразка.

Експериментально неодноразово була підтверджена відповідність рівняння Джексона–Ханта для таких бінарних систем, як V_4C-TiB_2 [73, 74], $ZrC-ZrB_2$ [94] тощо. У роботі [75] чітко проілюстровано зміну мікроструктури зі збільшенням швидкості кристалізації, що супроводжується збільшенням кількості армуючої фази та зменшенням відстані між волокнами (рис. 1.23).

У роботах [95–98] для досліджених евтектичних систем були визначені міжфазові відстані та визначена константа пропорційності K , причому у всіх випадках дані відповідали класичному закону Джексона–Ханта, за якого $\lambda^2 V = \text{const}$. Т. Хімеція і Т. Умеда [99] розширили критерії Джексона та Ханта для морфології трифазних систем, припускаючи утворення кожної фази в ламелю – так звана морфологія «стрижневого шестикутника», або «напіврегулярна цегляна структура». Отримані дані підтверджують, що, як і в двофазовій евтектиці, відстань між елементами структури має бути обернено пропорційною квадратному кореню швидкості кристалізації.

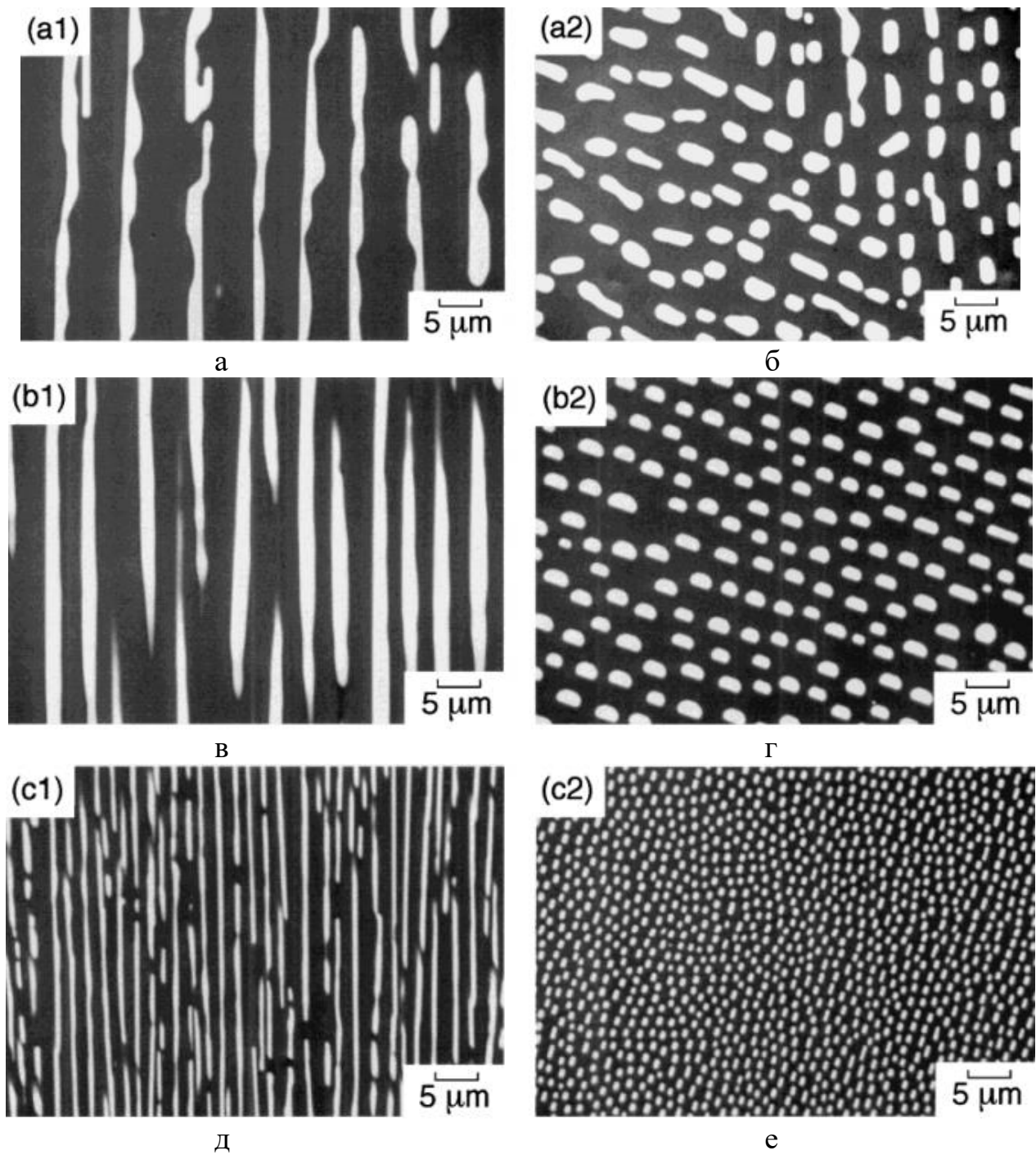


Рисунок 1.23 – Мікроструктура спрямовано закристалізованого композита V_4C-TiB_2 : а, б – швидкість кристалізації $2,8 \times 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; в, г – швидкість кристалізації $1,4 \times 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; д, е – швидкість кристалізації $5,6 \times 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ [75]

1.5.3 Вплив градієнта температури (концентраційного переохолодження) на структуру композитів

Орієнтовна композиційна мікроструктура, яка є бажаною для евтектичних сплавів, формується в процесі спрямованої кристалізації за умови плоского фронту фаз кристалізації [93]. Тобто в мікроскопічному масштабі поверхня розділу тверде тіло–рідина повинна просуватися або рости в розплаві як плоска поверхня, а дві і більше евтектичні фази мають рости з однаковою швидкістю [40].

Одним із найбільш важливих факторів, здатних порушити плоский фронт кристалізації спрямовано закристалізованої евтектики, є «концентраційне переохолодження». Теорія концентраційного переохолодження базується на припущенні, що в рідкій фазі перед фронтом кристалізації, який рухається зі швидкістю V , встановлюється розподіл концентрації [100]:

$$c = c_0 \left[1 + (1 - k) / (k \exp(-vx/D)) \right] \quad (1.6)$$

де c_0 – початкова концентрація сплаву;

k – коефіцієнт розподілу;

D – коефіцієнт дифузії;

v – лінійна швидкість просування фронту кристалізації;

x – відстань від фронту кристалізації до деякої точки в розплаві.

На **рис. 1.24** показано виникнення концентраційного переохолодження ΔT у розплаві перед рухомим фронтом кристалізації, де експоненціальна крива залежності температури ліквідусу T_L від концентрації іншого компонента поблизу фронту проходить вище, ніж крива фактичної температури розплаву, що обумовлено температурним градієнтом G у рідкій фазі. Це означає, що рідка фаза переохолоджена на величину ΔT відносно температури ліквідусу в цій точці на відстані « x » від фронту. Оскільки будь-який випадково утворений виступ на поверхні фронту кристалізації трохи випереджає своїх сусідів, то він, потрапляючи

в більш переохолоджений розплав, отримує сприятливіші умови для росту. Швидкість його просування в розплав збільшується, і він перетворюється в дендритну гілку першого порядку. Аналогічно, будь-який виступ на гілці першого порядку з цих же причин перетворюється в гілку другого порядку. Так формується система дендритних гілок при рості кристала в нерівноважних умовах [100].

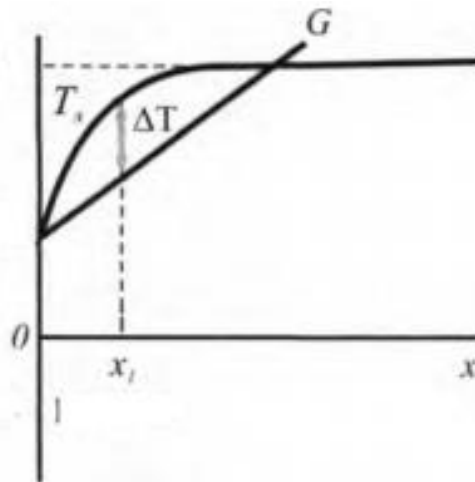


Рисунок 1.24 – Виникнення концентраційного переохолодження [100]

Як зазначалося вище, формування орієнтованої регулярної евтектичної структури можливе за умови плоского фронту росту фаз, тобто за відсутності концентраційного переохолодження. Ця умова забезпечується певним співвідношенням градієнта температури G у розплаві на фронті росту фаз та швидкості переміщення фронту R . Розроблене Ф. Моллардом і М. Флемінгсом [101] рівняння визначає критерії для проходження плоского фронту росту в бінарних системах, що містять евтектику, тобто відсутність концентраційного переохолодження:

$$G/R = -m(C_E - C_0)/D, \quad (1.7)$$

де m – нахил лінії ліквідусу;

C_E – концентрація за якою утворюється евтектичний композит;

C_0 – початкова концентрація;

D – коефіцієнт дифузії домішки в розплаві.

Рівняння (1.7) можна записати у вигляді [40]

$$G/R = k\Delta T, \quad (1.8)$$

де k – константа;

$\Delta T = T_L - T_S$; T_L, T_S – температури ліквідусу і солідусу розплаву.

Співвідношення G/R , за якого відбувається плоскофронтальний ріст, називається критичним. При відхиленні від евтектичного складу сплаву, де $C \neq C_E$, критичне значення G/R збільшується і регулярний ріст евтектики стає більш ускладненим, потребуючи більшого градієнта температури G або меншої швидкості фронту R [40].

Ф. Моллард і М. Флемігс [101] у результаті досліджень кристалізації сплаву Pb-Sn встановили утворення евтектичної структури в певному діапазоні сплавів. Проте конкретні межі цього діапазону оцінити важко. Утворення складної, подібної до евтектики структури можливе в межах складу по горизонталі евтектики за умови, що відношення G/R є достатньо великим для запобігання концентраційному переохолодженню. В іншому випадку евтектична границя є нестійкою відносно структури первинних дендритів. Виходячи з міркувань, зроблених для однофазової кристалізації, евтектична границя повинна бути нестійкою відносно структури дендритів та евтектики, тобто має підтверджуватися нерівність [102]

$$\frac{G}{R} < m(C_E - C_0)/D. \quad (1.9)$$

З рис. 1.25 видно, що утворення регулярної евтектичної структури у складах, близьких до C_E , досягається за малих значень G/R . При збільшенні різниці між C_E та C_0 для усунення концентраційного переохолодження вимагається збільшення відношення G/R , у результаті чого відбуватиметься орієнтований евтектичний ріст композита [102].

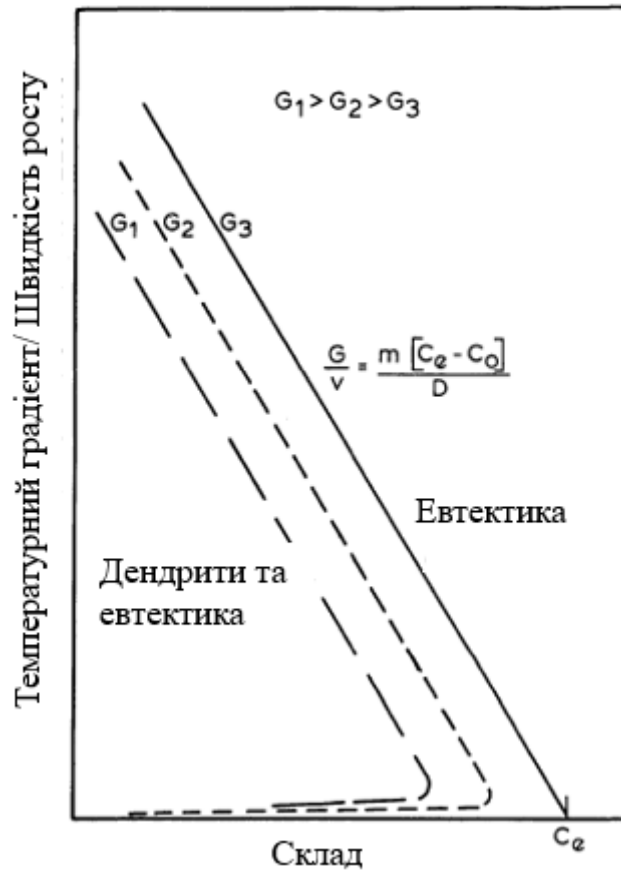


Рисунок 1.25 – Схематичне зображення дендритно-евтектичного переходу до регулярної евтектики як функція G/R [101]

Вплив збільшення значення G/R , а отже, і вплив концентраційного переохолодження, добре демонструється на **рис. 1.26** для випадку трифазового евтектичного композита [103]. З рисунка видно, що коли значення G/R є найменшим, відбувається утворення нерівновісної дендритної структури. Проте зі збільшенням значення G/R структура стає більш регулярною. З подальшим збільшенням G/R дендрити трансформуються, утворюючи коміркову структуру. Коли відношення G/R стає досить великим, усуваючи вплив концентраційного переохолодження, утворюється повністю регулярна структура. При цьому відбувається кристалізація за плоско-фронтальних умов.

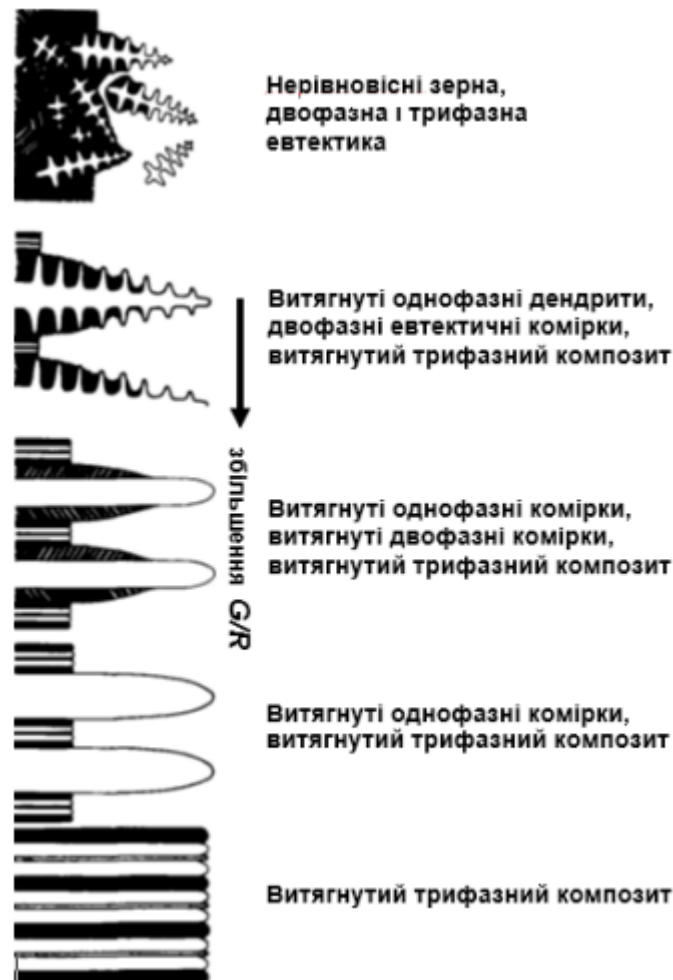


Рисунок 1.26 – Типи мікроструктури, одержані для трифазових сплавів за зміни співвідношення G/R [40]

1.6 Механічні властивості СЗЕС

Як зазначалося вище, швидкість кристалізації відіграє важливу роль у формуванні мікроструктури СЗЕС. Причому збільшення швидкості кристалізації, як правило, приводить до зменшення міжфазових відстаней. Як приклад, на **рис. 1.27** показано залежність зміни міжлямельної відстані від швидкості кристалізації в сплаві V_4C-TiB_2 , яка слідує **рівнянню (1.7)**.

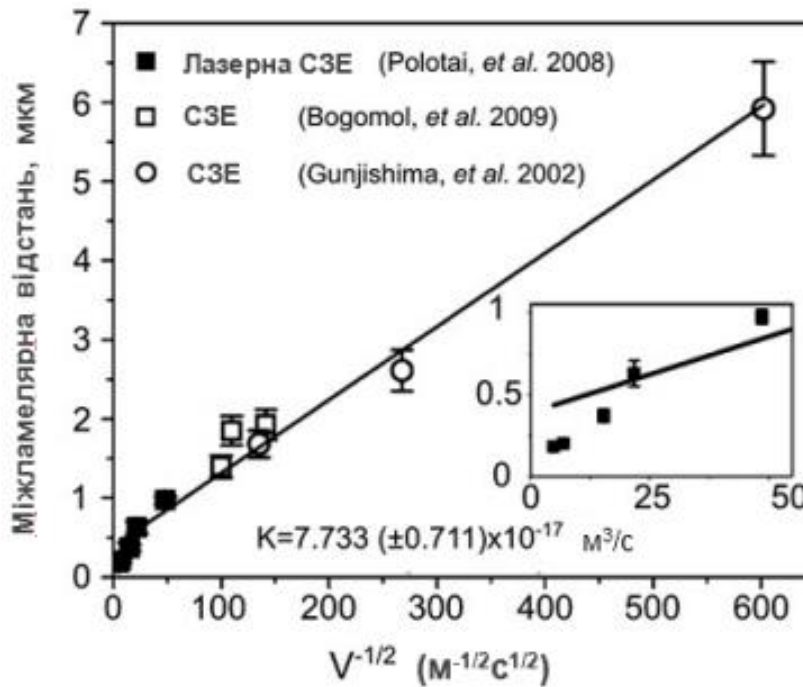


Рисунок 1.27 – Залежність зміни міжламелярної відстані від швидкості кристалізації для сплавів V_4C-TiB_2 [93]

Вплив міжламелярної (міжстрижневої) відстані на твердість вивчався багатьма дослідниками [74, 104–106]. Найбільш високі значення твердості мають боридні та карбідні СЗЕС [93]. Отримані дані свідчать про значне збільшення твердості зі зменшенням відстані між фазами. Тобто використання методу спрямованої кристалізації за рахунок коригування швидкості кристалізації дає можливість ефективно контролювати механічні характеристики композита (рис. 1.28).

Проте у деяких випадках спостерігається зменшення твердості з подрібненням мікроструктури матеріалів, що пояснюється нестабільним фронтом росту евтектики й утворенням позаевтектичних мікроструктур, таких як дендрити [106]. Наприклад, зменшення твердості СЗЕС $ZrC-ZrB_2$ спричинене викривленням мікроструктури, ймовірно, через появу дендритів, що було виявлено за міжфазових відстаней менше 1,85 мкм. Це свідчить про те, що не лише міжламелярна відстань, але й морфологія та, можливо, кристалографічні співвідношення є важливими факторами, які потрібно враховувати при визначенні твердості евтектики.

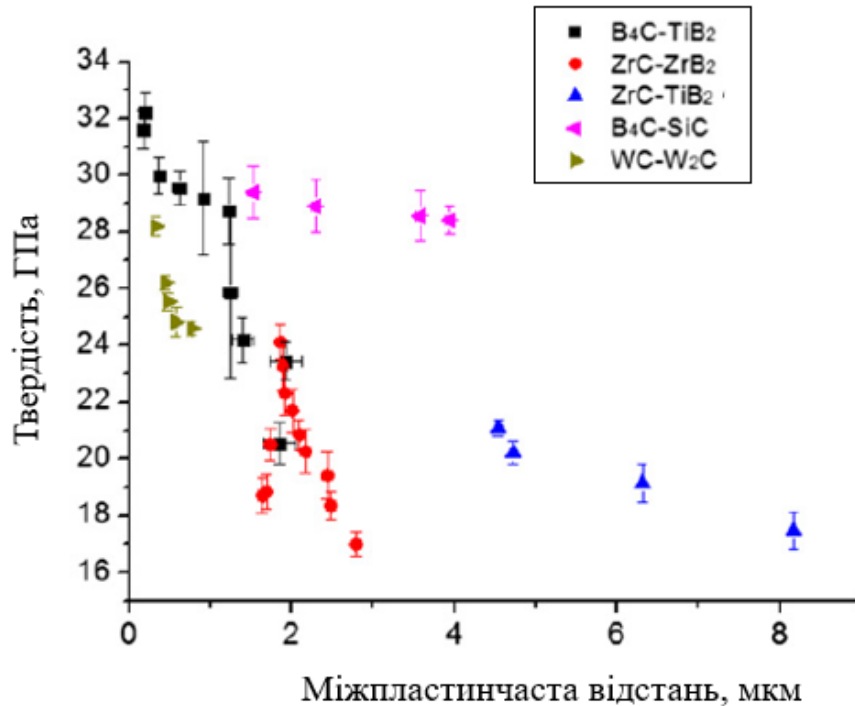


Рисунок 1.28 – Залежність твердості при індентуванні від розміру міжламелярної (міжстрижневої) відстані для деяких СЗЕС [93]

Як і твердість, міцність СЗЕС значною мірою залежить від швидкості кристалізації. В роботах [41, 107] показано, що важливим фактором впливу на міцність композита є розмір евтектичної області $\lambda^{-1/2}$. Причому збільшення міцності пов'язане з в'язкістю матеріалу та розміром дефектів, які характеризуються розміром евтектичної структури. Ще одним фактором подрібнення евтектичної структури автори вважають додавання третьої фази з подальшим утворенням трифазових евтектичних структур. На підтвердження автори наводять залежність зміни міцності на згин від міжфазової відстані (рис. 1.29), де значення міцності квазіпотрійного композита Al₂O₃-YAG-YSZ набагато вищі, ніж у композита Al₂O₃-YAG, отриманого за аналогічних умов [108, 109].

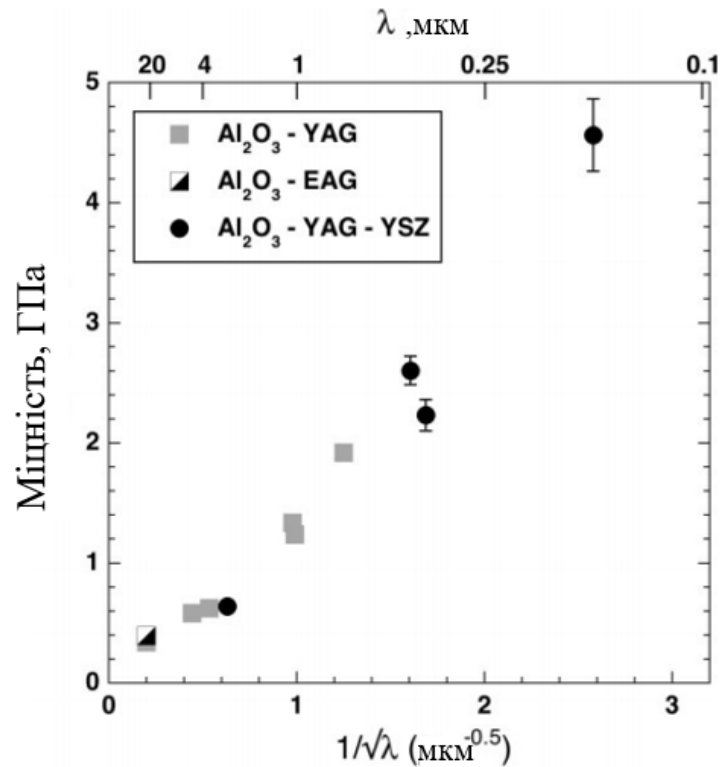


Рисунок 1.29 – Вплив середнього розміру евтектичної області λ на міцність на згин спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів оксидних систем [107]

Для деяких СЗЕС досліджувалася міцність на триточковий згин. Результати цих досліджень вказують на важливість залишкових напружень і анізотропії структури. У роботах І. Богомола [55, 57] була виміряна міцність на згин для евтектичного композита $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ без та з додатковим легуванням Si у температурному проміжку 25–1600 °С (рис. 1.30). Для нелегованих зразків міцність на згин становила 120–230 МПа з максимумом за температури 1400 °С. Залежність міцності на згин від температури, на думку авторів, обумовлена наявністю залишкових теплових напружень. Причому найвищі значення міцності на згин спостерігаються в температурному діапазоні, де коефіцієнти теплового розширення найбільш близькі для обох фаз [55]. Для системи $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ завдяки легуванню Si спостерігались більш рівномірна дрібнозерниста структура та чіткі бездефектні когерентні міжфазові границі. Висока міцність зв'язку між структурними компонентами значною мірою впливає на міцність міжфазової

границі на зсув, завдяки чому за вмісту 3 об. % Si міцність на згин для СЗЕС досягає 487 МПа за 1600 °С.

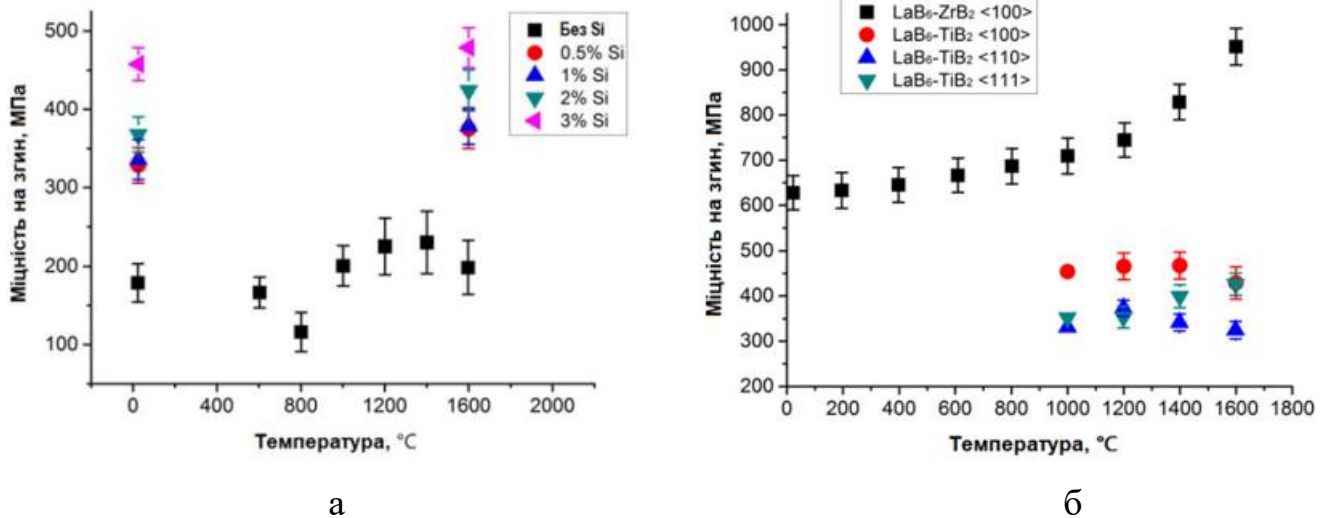


Рисунок 1.30 – Залежність міцності на згин від температури для СЗЕС: а – з легуванням та без Si для сплаву V₄C-TiB [55, 57]; б – для сплавів LaB₆-ZrB₂ і LaB₆-TiB₂ [54, 110]

І. Богомол у своїх дослідженнях [54, 110] показав можливість контролювати кристалографічну орієнтацію матричної фази LaB₆ в евтектичному композиті LaB₆-TiB₂, використовуючи орієнтовані затравочні кристали LaB₆ для евтектичної кристалізації, а також що орієнтація кристала впливає на міцність на згин. Анізотропія, яка утворюється, пояснюється вирівнюванням дислокаційних систем ковзання відносно прикладених напружень зсуву. Найбільші значення міцності на згин (близько 450 МПа) виявлені для СЗЕС LaB₆-TiB₂, вирощених у напрямку (100) матричної фази в діапазоні температур 1000–1600 °С (рис. 1.30 (б)). Для системи LaB₆-ZrB₂ у напрямку (100) спостерігається чітка залежність міцності на згин, яка досягає найвищого значення (950 МПа) за 1600 °С.

І. Богомол у роботі [111] досліджував міцність на згин для квазіпотрійного спрямовано закристалізованого сплаву V₄C-TiB₂-SiC. Була отримана залежність міцності на згин від швидкості кристалізації (рис. 1.31), яка показує, що незалежно

від швидкості кристалізації, середнє значення міцності становить 229 МПа, причому це значення близьке до отриманих раніше результатів для V_4C-TiB_2 [55].

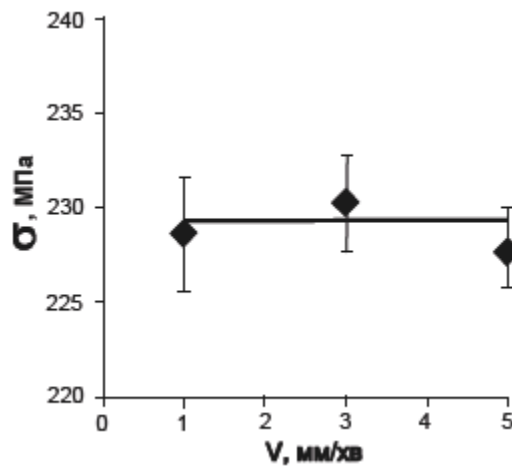


Рисунок 1.31 – Залежність міцності на згин від швидкості кристалізації спрямовано закристалізованого сплаву V_4C-TiB_2-SiC [111]

1.7 Стійкість до окиснення СЗЕС

Системи на основі карбідів і боридів відносяться до ультрависокотемпературних композитів завдяки високим температурам плавлення, проте їх хімічна стабільність, особливо в окисних середовищах досить низька. Високотемпературне окиснення карбідів і боридів – складне багаторівневе явище, на яке впливають температура, парціальний тиск кисню (P_{O_2}), вологість, термічні цикли та інші зовнішні фактори. Для високої термічної стійкості композитів необхідним є утворення захисного окисного шару з низькою проникною здатністю на поверхні, який слугує своєрідним бар'єром для подальшого окиснення [112]. Утворення захисних шарів SiO_2 забезпечує високу стійкість до окиснення в сполуках на основі Si, таких як SiC і Si_3N_4 . Для композитів ZrB_2-SiC або HfB_2-SiC окиснення приводить до утворення кристалічних оксидів і склоподібних фаз, причому перехідні метали можуть підвищувати в'язкість SiO_2 , що своєю чергою покращує його стійкість [64, 113, 114]. У роботі [64] повідомляється, що в процесі окиснення відбувається утворення ZrO_2 , B_2O_3 , SiO та SiO_2 . За високого

парціального тиску ($>0,13$ кПа) утворюються такі окисні шари: $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{ZrB}_2$, а в діапазоні температур $1300\text{--}1600$ °С утворюється лише шар ZrO_2 за низького значення P_{O_2} за рахунок леткого SiO (рис. 1.32).

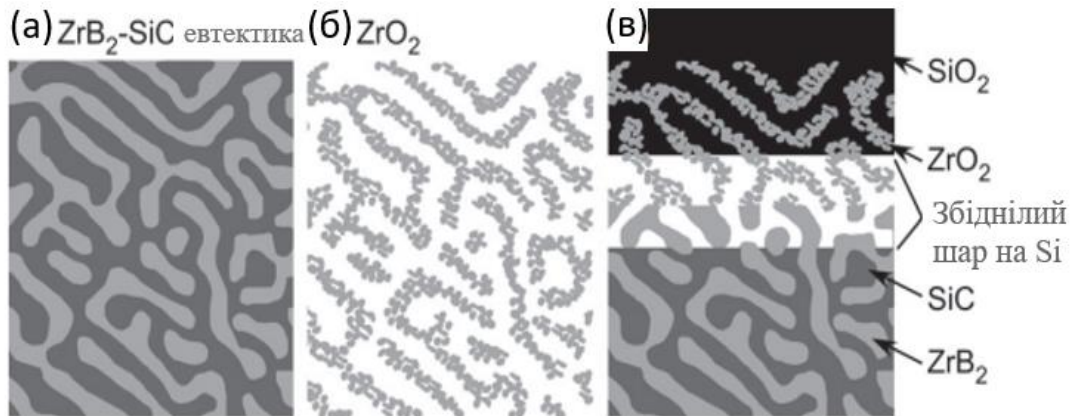


Рисунок 1.32 – Схема окиснення евтектичних композитів $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$: до окиснення (а), після окиснення за 1873 К, $P_{\text{O}_2} < 0,01$ кПа (б) та $P_{\text{O}_2} > 0,01$ кПа (в) [64]

Матеріали на основі SiC можуть успішно застосовуватись як у високотемпературному, так і у окисному середовищі [112], однак на сьогодні проблемі стійкості до окиснення евтектичних матеріалів присвячено мало робіт. Стійкість до окиснення СЗЕС $\text{B}_4\text{C-SiC}$ вивчалась за допомогою термогравіметричного аналізу за відносно невеликої температури (близько 750 °С) в атмосфері кисню. На рис. 1.33 показано приріст маси евтектики як проміжний результат між компонентами SiC та B_4C [4]. Кінетика окиснення є анізотропною внаслідок анізотропної мікроструктури. В роботі [115] квазіевтектичний композит $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, отриманий спрямованою кристалізацією, досліджувався за температури 1600 °С протягом 1 год. Отримані результати засвідчили наявність суцільного захисного шару на основі SiC , розмір якого досягав 205 мкм. Автори, обговорюючи механізм окиснення, вважають орієнтацію та ламелі SiC своєрідним ефективним бар'єром для внутрішнього поширення кисню, що своєю чергою впливає на ключову роль у сповільненні процесу окиснення [115].

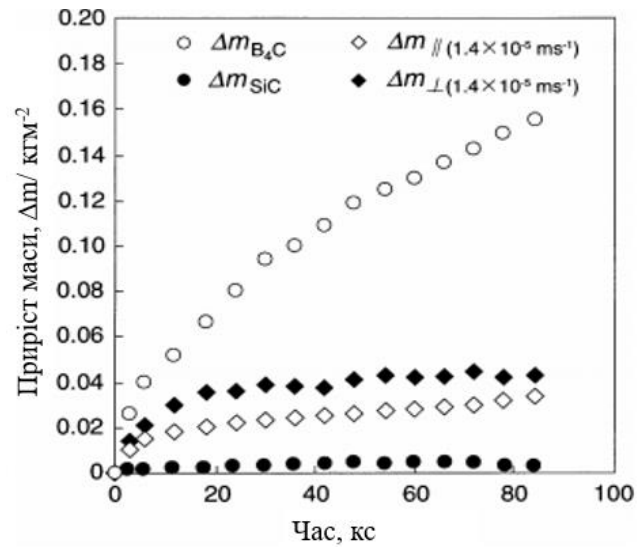


Рисунок 1.33 – Окисна стійкість $\text{B}_4\text{C-SiC}$ за температури $750\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері кисню [4]

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Розвиток науки і техніки ставить перед сучасним світом багато нових цілей і викликає багато нових потреб. Однією з цих потреб є вдосконалення сучасних матеріалів і пошук нових (особливо для аерокосмічної та авіаційної галузей), які можна було б застосовувати за надвисоких температур. Найбільш перспективним з точки зору механічних властивостей є матеріал, мікроструктура якого є дрібнозернистою, рівномірно розподіленою по всьому об'єму зразка. Така структура забезпечує додаткові механізми зміцнення, протидіє поширенню тріщин: зерна фаз стають своєрідним бар'єром на шляху тріщини, і чим більша їх кількість, тим важче тріщині їх долати. Така структура зазвичай є характерною для евтектичних сплавів, при використанні яких можна досягти найкращого балансу фізико-механічних властивостей. За високих температур у евтектичних композитах досягаються високі значення міцності завдяки високій структурній досконалості міжфазових границь.

Одним із методів, який дає можливість ефективно контролювати структуру матеріалів, є спрямована кристалізація. Завдяки зміні технологічних параметрів, таких як швидкість кристалізації та температурний градієнт, вдається отримувати різноманітні структури та впливати на їх розмір залежно від потреб.

Для протидії окисненню за високих температур матеріал повинен містити елементи чи фази, які в процесі окиснення мають утворювати захисні шари, протидіючи поширенню кисню вглиб матеріалу. Відмінні окисні властивості мають покриття SiO_2 , які утворюються під час окиснення фаз на основі кремнію, таких як SiC або Si_3N_4 .

Усебічний огляд властивостей композитів $\text{W}_4\text{C}-\text{MeB}_2$ дає можливість говорити про перспективність їх використання як високотемпературних конструкційних або функціональних матеріалів, при виготовленні різального інструменту або елементів захисту від ураження вогнепальною зброєю. Водночас властивості таких композитів ще досить обмежені, особливо в умовах високих

температур. Це обумовлює потребу в створенні нових композицій через комбінування властивостей таких фаз, як V_4C , MeB_2 та SiC , для отримання матеріалу, який мав би стабільні характеристики в умовах окисного середовища за підвищених температур. Наразі робіт, присвячених дослідженню потрібних систем на основі V_4C - MeB_2 - SiC , досить мало, насамперед через складність визначення композита зі структурою потрібної евтектики. Не проведено жодних досліджень і не отримано спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів у системах V_4C - NbB_2 - SiC та V_4C - TaB_2 - SiC .

Як свідчать дані літературних джерел, диборид танталу має підвищену високотемпературну твердість. У той же час евтектичні композити на основі NbB_2 характеризуються високими значеннями твердості, тріщиностійкості та високотемпературної міцності на згин. А тому NbB_2 і TaB_2 можуть бути ефективними кандидатами для армування матеріалів на основі карбіду бору. Підсумовуючи сказане вище, можна говорити про те, що евтектичні композити систем V_4C - NbB_2 - SiC і V_4C - TaB_2 - SiC є перспективними для застосування як високотемпературна кераміка.

Метою дисертаційної роботи була розробка фізико-хімічних основ одержання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем V_4C - NbB_2 - SiC і V_4C - TaB_2 - SiC та дослідження їхніх фізико-механічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети було сформульовано **такі задачі дослідження:**

- експериментально підтвердити евтектичний характер кристалізації компонентів систем V_4C - NbB_2 - SiC і V_4C - TaB_2 - SiC ;
- вивчити закономірності формування структури, фазовий склад і механічні властивості спрямовано закристалізованих композитів систем V_4C - NbB_2 - SiC і V_4C - TaB_2 - SiC ;
- дослідити механізм кристалізації трифазової евтектики системи V_4C - MeB_2 - SiC ;
- дослідити вплив кінетичних параметрів зонної плавки на

структурування та фізико-механічні властивості отриманих спрямовано закристиалізованих композитів;

- визначити склади потрібних евтектик систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC та отримати методом спрямованої кристалізації композити з рівномірною структурою по об'єму кристалу;
- дослідити фізико-механічні властивості евтектичних композитів у інтервалі температур від кімнатної до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ та проаналізувати механізми їх зміцнення.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика проведення експерименту

2.1.1 Технологія отримання спрямовано закристалізованих сплавів

Процес виготовлення спрямовано закристалізованих сплавів включає в себе дозування порошків, приготування суміші відповідного складу, пресування стрижнів і безтигельну зонну плавку на установці «Кристал 206». Технологічна схема виготовлення спрямовано закристалізованих сплавів систем V_4C-NbV_2-SiC і V_4C-TaV_2-SiC показана на **рис. 2.1**.

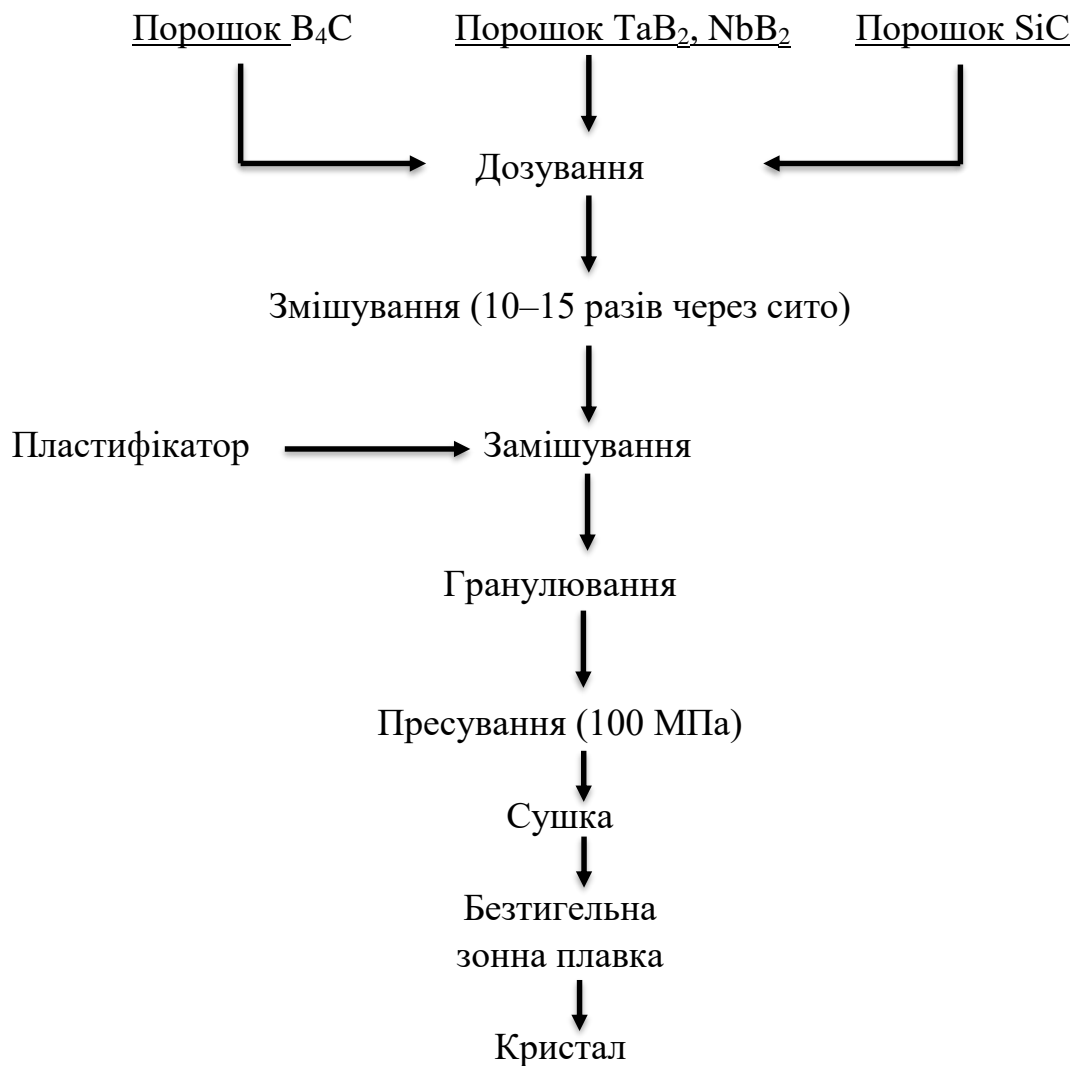


Рисунок 2.1 – Технологічна схема одержання спрямовано закристалізованих сплавів

2.1.2 Вихідні матеріали

Для отримання спрямовано закристалізованих композитів використовувались порошки B_4C , SiC , NbV_2 , TaV_2 з чистотою 98 % із розміром фракцій 1–5 мкм Донецького заводу хімічних реактивів (рис. 2.2).

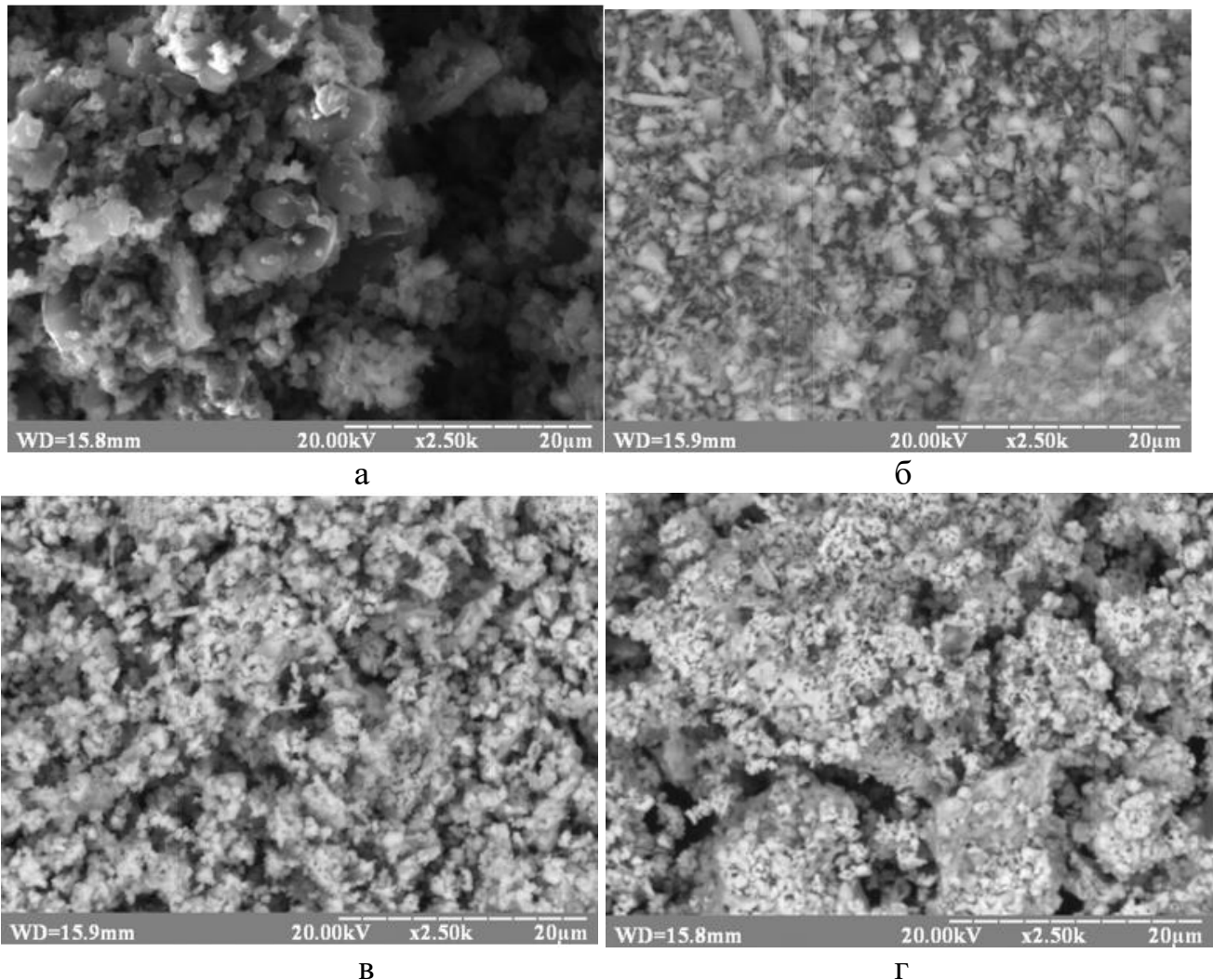


Рисунок 2.2 – Фото вихідних порошків: а – B_4C ; б – SiC ; в – NbV_2 ; г – TaV_2

2.1.3 Пресування стрижнів

Пресування циліндричних стрижнів довжиною 145 мм і діаметром 10 мм проводилось за допомогою гідравлічного преса в розбірній прес-формі, спроектованій на кафедрі ВТМ та ПМ інженерно-фізичного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського спеціально для пресування довговимірних стрижнів для зонної

плавки. Пресування відбувалося за тиску 100 МПа і з витримкою 10 с. У результаті отримані стрижні мали в середньому пористість близько 40–50 %.

2.1.4 Сушка

Після пресування отримані стрижні є маломіцними. Для видалення вологи та підвищення міцності стрижнів проводилась сушка зразків у вакуумній сушильній шафі СНВС 80/350. Сушка за температури близько 100 °С тривала 10 год.

2.1.5 Безтигельна зонна плавка

Отримання циліндричних кристалів здійснювалося за допомогою методу безтигельної зонної плавки в установці «Кристал-206».

Одержані стрижні закріплювалися в затискач верхнього штока установки «Кристал 206» у робочій камері пічного блока, а в аналогічний затискач нижнього рухомого штока закріплювалася затравка. Після закріплення штоки приводилися в дію з метою підведення затравки до стрижня на мінімальну можливу відстань. Обидва затискачі мають цангову конструкцію і виконуються з нержавкої сталі. Зображення робочої камери установки наведено на [рис. 2.3](#).

Після закріплення стрижня камера герметизується і вакуумується до 10^{-3} Па. Плавку проводять в атмосфері інертного газу (гелію) з надлишковим тиском 1 атм, що перешкоджає інтенсивному випаровуванню сплаву під час плавки.

Після появи розплавленої зони зразок приводиться в рух, що відбувається зі встановленою швидкістю відносно індуктора. Температура кристалізації контролювалась за допомогою пірометра «Промінь». Швидкість кристалізації була контрольованою і становила 1–3 мм/хв.

Одержані спрямовано закристалізовані композити діаметром 8 мм і довжиною 80–120 мм розрізали на електроерозійних станках (мод. 4531) та EDM CUT E600 (Netherlands) на зразки заданих розмірів.

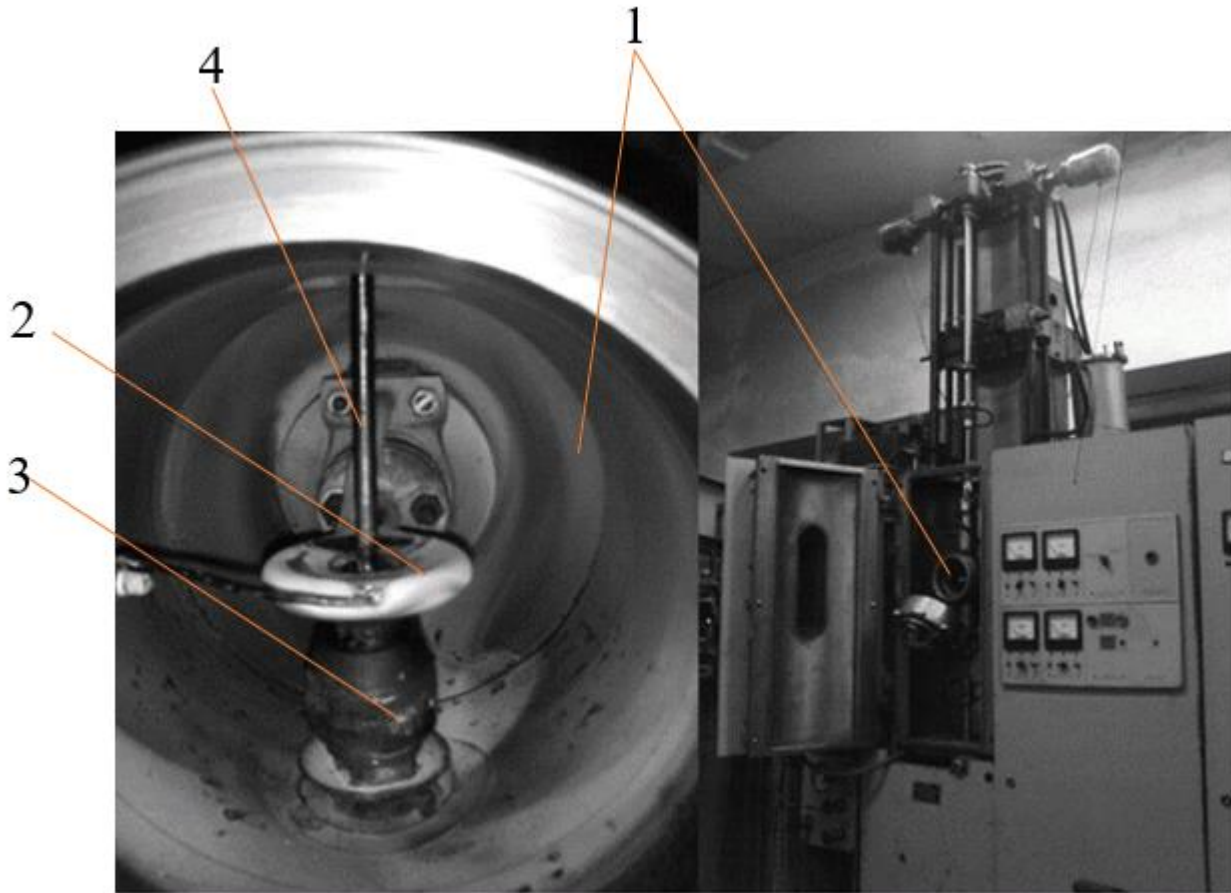


Рисунок 2.3 – Установка «Кристал 206»: 1 - камера установки; 2 затискач; 3 - індуктор; 4 - виплавлений зразок

2.1.6 Визначення евтектичного складу систем

Для визначення евтектичного складу використано таку методику:

- 1) отримано серію зразків досліджуваних систем;
- 2) проведено дослідження структури зразків за допомогою скануючої електронної мікроскопії;
- 3) відібрано фото евтектичних ділянок;
- 4) за допомогою програмного забезпечення Seo Image Lab 2.0 обчислено площу кожної фази в евтектичних ділянках;

5) отримані значення площі наближено відповідають об'ємному вмісту компонентів у евтектичній системі;

6) після опрацювання всіх евтектичних ділянок отримано концентраційний діапазон, у якому можливе утворення евтектичних композитів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC ;

7) на основі отриманих даних виплавлено зразки, структура яких складалася з потрібної евтектики по всьому об'єму, що підтверджує цю методику.

У процесі виконання дисертаційної роботи були отримані сплави систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC методом безтигельної зонної плавки (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Склади отриманих систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC

Склад систем V_4C-NbB_2-SiC у мол. %				$\gamma_{ад}$	Склад систем V_4C-TaB_2-SiC у мол. %				$\gamma_{ад}$
№	V_4C	NbB_2	SiC	г/см ³	№	V_4C	TaB_2	SiC	г/см ³
1	50	20	30	3,48	1	54	6	40	3,25
2	50	15	35	3,31	2	52	8	40	3,43
3	49	18	33	3,42	3	53	7	40	3,34
4	46	27	27	3,75	4	50	20	30	4,41
5	45	20	35	3,53	5	50	15	35	4,01
6	45	15	40	3,35	6	50	10	40	3,61
7	40	27	33	3,82	7	50	8	42	3,45
8	40	29	31	3,89	8	48	12	40	3,80
9	38	35	27	4,12	9	45	15	40	4,08
10	37	29	34	3,93	10	27	26	47	5,03
11	32	30	38	4,03					
12	31	35	34	4,22					

2.2 Металографічні дослідження та фазовий аналіз

Для проведення металографічних досліджень зразки були запресовані у бакелітову зв'язку за допомогою установки SimpleMet1000 (Buehler) (рис. 2.4 (а)). Після цього зразки шліфувалися за допомогою шліфувального паперу зернистістю P180, P320, P600, P800, P1200, P2500 на установці Beta Grinder-Polisher (Buehler) (рис. 2.4 (б)). Завершальним етапом було полірування зразків діамантовою суспензією.



а



б

Рисунок 2.4 – Обладнання для приготування шліфів: а – SimpleMet1000; б – Beta Grinder-Polisher

Мікроструктура спрямовано закристалізованих сплавів досліджувалась за допомогою оптичного мікроскопа Neophot 21 (рис. 2.5) і растрових електронних мікроскопів: Selmi РЭМ 106 на базі Інженерно-фізичного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського та TESCAN VEGA 3 на базі Католицького університету м. Льовен (рис. 2.6) на полірованих мікрошліфах, які в окремих випадках оброблювали методом електролітичного травлення в 30 %-вому водному розчині NaOH (напруга 2-3 В, струм 4-5 А, витримка 15 хв).



Рисунок 2.5 – Оптичний мікроскоп Neophot 21



Рисунок 2.6 – Растрові електронні мікроскопи: а – Selmi РЭМ 106; б – TESCAN VEGA 3

Мікроструктура спрямовано закристалізованих сплавів досліджувалася в площині поперечного і поздовжнього перерізів відносно напрямку кристалізації стрижнів.

Елементний аналіз проводився методом дисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі (англ. Wavelength dispersive X-ray spectroscopy WDS) для ділянки композита та рентгеноспектрального аналізу (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) для окремих фаз. Дослідження проводилось за

допомогою рентгеноспектрального мікроаналізатора (Electron probe microanalysis JXA-8530F, Jeol, Japan) на базі Католицького університету м. Льовен (рис. 2.7).

Для дослідження фазового складу сплавів і визначення текстурованості було проведено рентгеноструктурний аналіз як у поперечному, так і в поздовжньому напрямках кристалізації стрижнів. Поверхня зразків була попередньо вирівняна на алмазному крузі. Дослідження фазового складу сплавів проводились на установці Rigaku Ultima IV в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінюванні. Установка Rigaku Ultima IV зображена на рис. 2.8.



Рисунок 2.7 – Рентгеноспектральний мікроаналізатор JXA-8530F



Рисунок 2.8 – Установка Rigaku Ultima IV

2.3 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості

Дослідження мікротвердості проводилось за методом Віккерса за допомогою мікротвердоміра MHV-1000 (рис. 2.9 (а)) за навантаження 9,8 Н із витримкою 10 с і мікротвердоміра FV-700 (рис. 2.9 (б)) за навантаження 30 Н із витримкою 10 с. При випробуванні на мікротвердість числовим значенням результатів вимірювань є відношення навантаження P на бокову поверхню F відбитка з розрахунку, що кути відбитка такі ж, як і в самої піраміди:

$$H_{\mu} = \frac{P}{F} = \frac{P \cdot \sin \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1.854 \cdot P}{d^2}, \quad (2.1)$$

де α – кут при вершині алмазної піраміди (136°);

d – діагональ відбитка піраміди.



Рисунок 2.9 – Мікротвердоміри: а – MHV-1000; б – FV-700

Тріщиностійкість вимірювали з урахуванням поширення тріщини. За навантаження індентора 30 Н спостерігалось поширення тріщини, при якому виконується умова (*penny-like cracks*) $c/a \geq 2,5$ (рис. 2.10 (а)). Для цього випадку тріщиностійкість розраховували за формулою Анстіса [116]:

$$K_{1c} = 0.016 \cdot \left(\frac{E}{H_v}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right), \quad (2.2)$$

де E – модуль пружності, ГПа;

H_v – твердість за Віккерсом, МПа;

P – навантаження на індентор, Н;

c – половина діагоналі відбитка індентора з тріщиною, мкм.

За навантаження індентора 9,8 Н спостерігалось поширення тріщини за схемою Палмквіста (*Palmqvist cracks*), коли виконується нерівність $0,25 \leq l/a \leq 2,5$

(рис. 2.10 (б)). Розрахунок тріщиностійкості проводився за формулою Ніяхари [117]:

$$K_{1c} = 9.052 \cdot H_v^{\frac{3}{5}} \cdot E^{\frac{2}{5}} \cdot d \cdot l^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.3)$$

де d – діагональ відбитка індентора, $d = 2a$;

l – довжина тріщини, мкм.

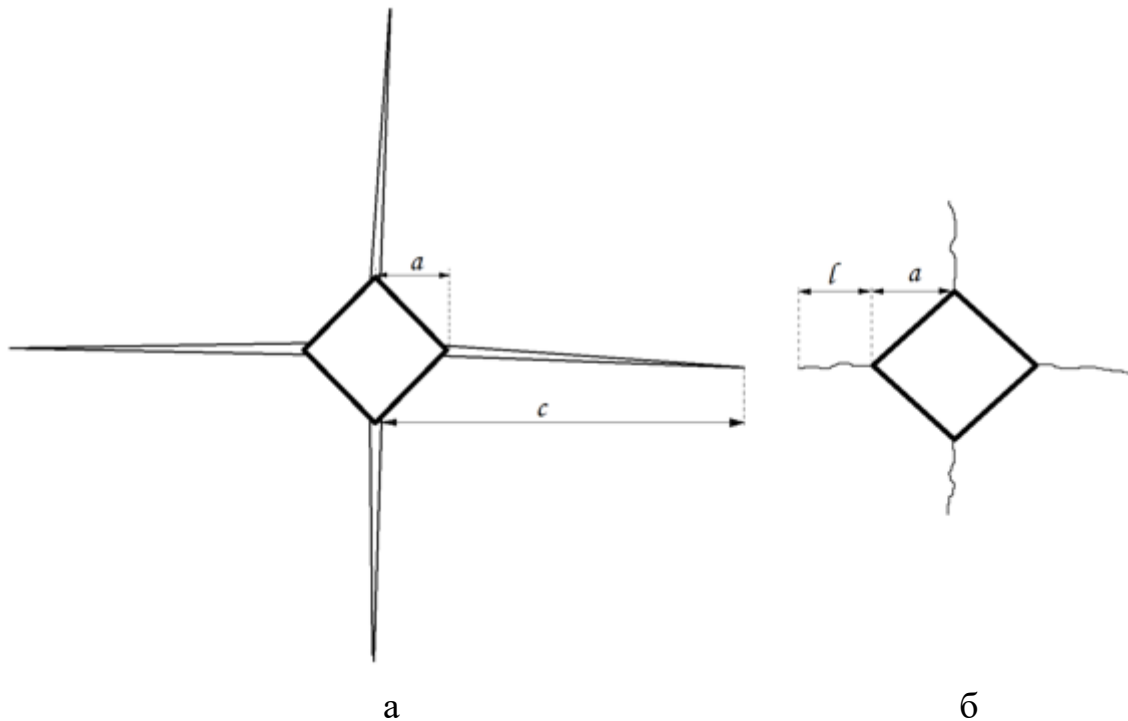


Рисунок 2.10 – Схеми поширення тріщини після індентування: а – $c/a \geq 2,5$ (penny-like cracks); б – $0,25 \leq l/a \leq 2,5$ (тріщини Палмквіста)

2.4 Визначення модуля пружності

Дослідження модуля пружності (E) проводилося методом імпульсного збудження з використанням установки IMCE RFDA SYSTEM 24 на базі Католицького університету м. Льовен (рис. 2.11). Він являє собою неруйнівний метод визначення пружних характеристик матеріалу. Для обчислення модуля Юнга проводиться вимірювання резонансних частот, маси та розмірів зразка відповідно

до стандарту ASTM E1876-15. Модуль пружності для прямокутного зразка розраховувався за формулою [118]

$$E = 0.9465 \cdot \left(\frac{m \cdot f_f^2}{w} \right) \cdot \left(\frac{L^3}{t^3} \right) \cdot T, \quad (2.4)$$

де f_f – частота вигину, Hz;

m – вага зразка, грамм;

L – довжина зразка, мм;

w – ширина зразка, мм;

t – товщина зразка, мм;

T – поправковий коефіцієнт.



Рисунок 2.11 – Загальний вигляд установки IMCE RFDA SYSTEM 24

2.5 Визначення електропровідності

Вимірювання електропровідності проводилося за допомогою приладу Resistomat model 2302 на базі Католицького університету м. Льовен (рис. 2.12). Для вимірювання використовувались прямокутні зразки розміром $25 \times 2,5 \times 2$ мм, які закріплювалися в затискачі між двома кронштейнами. До зразків підключали

електроди і встановлювали струм 100 мкА. Показання приладу відповідало значенню електричного опору зразків. Питомий опір розраховувався за формулою

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L}, \quad (2.5)$$

де R – електричний опір досліджуваних зразків, Ом;

S – площа поперечного перерізу зразків, мм²;

L – відстань між затискачами на кронштейнах.

Питома провідність – величина, обернена до питомого опору, тому:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (2.6)$$



Рисунок 2.12 – Загальний вигляд установки Resistomat model 2302

2.6 Визначення текстурованості

Оцінка текстурованості спрямовано закристалізованих зразків проводилась через розрахунок фактора Лотгеринга (f). В основі методу лежить порівняння найбільш інтенсивних піків фаз рентгенограм для досліджуваних композитів з інтенсивністю піків чистих порошків чи їх значень, узятих з бази даних. Якщо значення коефіцієнта f близьке до 1, то структура повністю орієнтована в одному напрямку, тоді як значення $f = 0$ відповідає матеріалу без анізотропії. Величина f розглядається як міра ступеня орієнтації і покладається як фактор якості. Коефіцієнт Лотгеринга f визначався за формулою [119]

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0}, \quad (2.7)$$

$$P = \frac{I_{hkl}^{max}}{\Sigma I(hkl)}, \quad (2.8)$$

де I_{hkl}^{max} – максимальна інтенсивність для кращої кристалографічної фазової орієнтації досліджуваного композита;

P_0 – розраховується за формулою (2.10) з використанням значення інтенсивності для чистого порошку.

$\Sigma I(hkl)$ – сума пікових інтенсивностей відбитків hkl у діапазоні 2Θ 20° – 60° .

2.7 Випробування міцності на згин

Для дослідження міцності на згин застосовували метод триточкового згину з використанням установки Deben Microtester (Велика Британія) з відстанню між опорами 15 мм і максимальним навантаженням 500 Н. Експеримент проводився на повітрі за кімнатної температури зі швидкістю навантаження 0,5 мм/хв із попереднім навантаженням 2 Н. Для експерименту вирізали прямокутні зразки розміром $2,5 \times 2 \times 20$ мм електроерозійним методом. Поверхню зразків шліфували для зменшення концентрації напружень. Міцність на згин визначали за допомогою рівняння

$$\sigma_u = \frac{3 \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (2.9)$$

де P – осьове навантаження;

l – довжина між опорами;

b – ширина зразка;

h – товщина зразка.

2.8 Визначення коефіцієнта термічного розширення

Теплове розширення досліджуваних композитів проводилось за допомогою дилатометра DIL 402C/7 (Німеччина) (рис. 2.13). Нагрівання здійснювалось в інтервалі температур 20–1650 °С зі швидкістю 5 град/хв протягом 10 год. Вимірювання проводилось у захисній атмосфері аргону. Для експерименту використовувалися циліндричні зразки довжиною 12 мм. Коефіцієнт лінійного термічного розширення визначався за формулою

$$\alpha_L = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T}, \quad (2.10)$$

де l_0 – початкова довжина зразка;

Δl – збільшення довжини зразка зі збільшенням температури на ΔT .



Рисунок 2.13 – Дилатометр DIL 402C/7

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВОУТВОРЕННЯ У КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ V_4C-NbB_2-SiC ТА V_4C-TaB_2-SiC

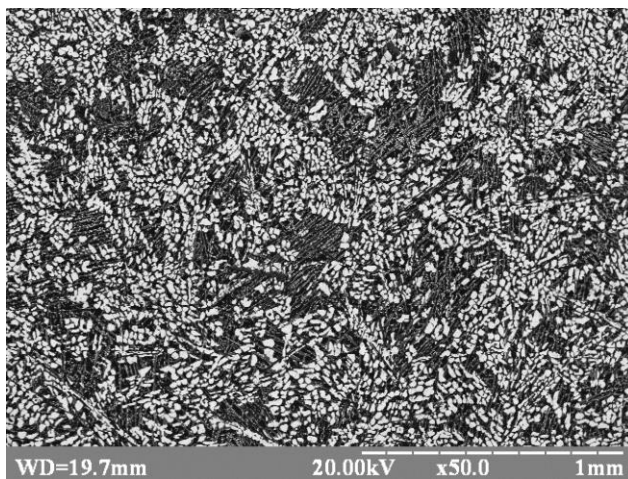
Проведений аналіз літератури засвідчив можливість отримання потрійних евтектичних композитів системи V_4C-MeB_2-SiC . Авторами робіт [11–14] було отримано евтектичні сплави систем V_4C-TiB_2-SiC , V_4C-ZrB_2-SiC , V_4C-HfB_2-SiC і показано, що завдяки рівномірному розподілу та малому розміру структурних складових ці композити можуть мати високі фізико-механічні характеристики. С. Орданян зі співавторами в роботі [10] на основі раніше отриманих даних щодо складу і температури плавлення евтектик у квазібінарних системах $SiC-MeB_2$ та V_4C-MeB_2 провели моделювання поверхні ліквідусу для системи V_4C-MeB_2-SiC і розрахували орієнтовний склад трифазових евтектик у ній. Було встановлено, що для систем V_4C-NbB_2-SiC та V_4C-TaB_2-SiC орієнтовний склад евтектик становить $V_4C-30NbB_2-38SiC$ та $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$ (мол. %) відповідно. Проте жодних даних про експериментальне підтвердження результатів для спрямовано закристалізованих сплавів цих систем не наведено. Тому на основі цих даних [10] методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок були вирощені спрямовано закристалізовані сплави $V_4C-30NbB_2-38SiC$ та $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$ (мол. %).

3.1 Дослідження системи V_4C-NbB_2-SiC

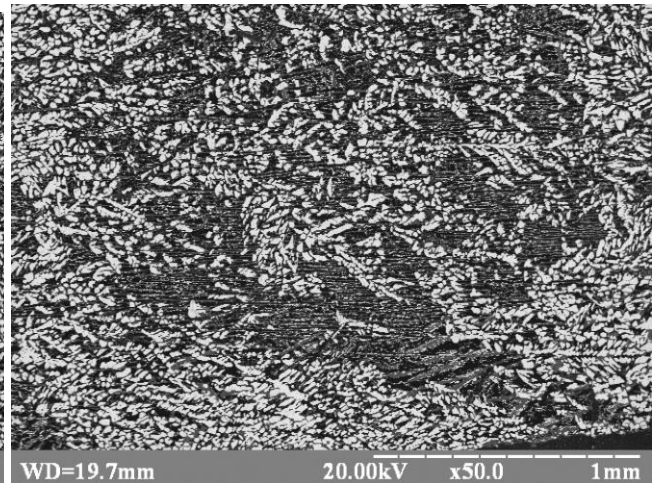
3.1.1 Аналіз мікроструктури сплаву $V_4C-30NbB_2-38SiC$

З метою визначення закономірностей формування мікроструктури було вирощено спрямовано закристалізований сплав $V_4C-30NbB_2-38SiC$ за швидкостей кристалізації 1, 2 і 3 мм/хв. На рис. 3.1 зображено мікроструктури композита в поздовжньому та поперечному до вирощування напрямках за різних швидкостей кристалізації. Дослідження структури виявили наявність структури грубого конгломерату фаз (NbB_2-SiC) – (BE1), тонко диференційованої трифазової

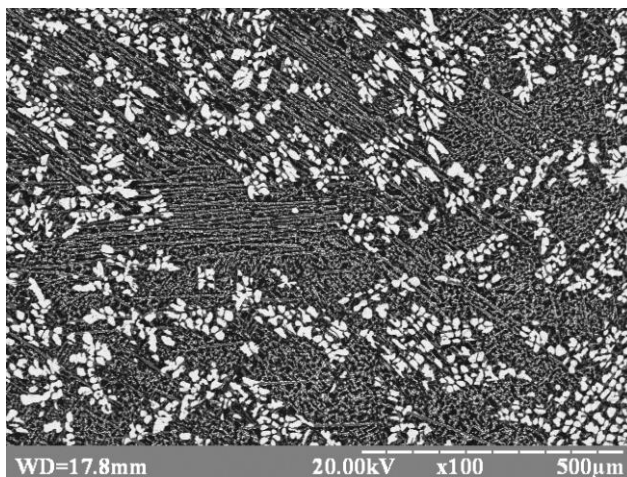
евтектики (**ТЕ**) V_4C-NbB_2-SiC і первинних дендритів NbB_2 . На мікроструктурах темно-сірі фази відповідають карбїду бору, сірі – карбїду кремнію, а світлі – дибориду ніобію. Структура композита, отриманого за швидкості кристалізації 1 мм/хв (рис. 3.1 (а, б)), характеризується наявністю великої кількості структури грубого конгломерату NbB_2-SiC , у проміжках якої знаходиться невелика кількість тонко диференційованої трифазової евтектики **ТЕ**. Структура композита, отриманого за швидкості кристалізації 2 мм/хв (рис. 3.1 (в, г)), має у своєму складі також грубий конгломерат (NbB_2-SiC), при чому його кількість значно менша, спостерігається збільшення кількості тонко диференційованої трифазової евтектики **ТЕ** і виділяються первинні дендрити NbB_2 [120].



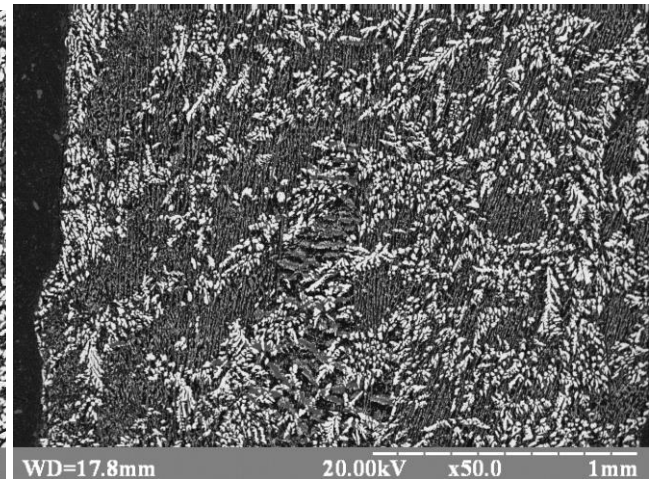
а



б



в



г

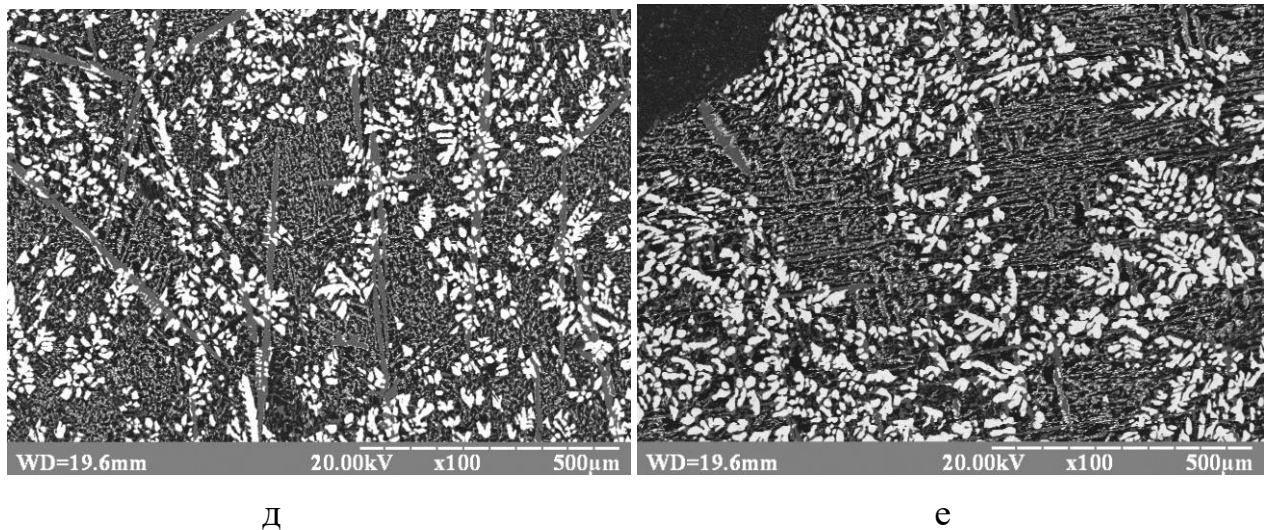


Рисунок 3.1 – Структура композита $V_4C-30NbB_2-38SiC$, отриманого за різних швидкостей кристалізації (а, б – 1 мм/хв; в, г – 2 мм/хв; д, е – 3 мм/хв) у поздовжньому (б, г, е) та поперечному (а, в, д) напрямках

Структура композита, отриманого за швидкості кристалізації 3 мм/хв (рис. 3.1 (д, е)), загалом подібна до структури композита, отриманого за 2 мм/хв, за винятком наявності чітко видних гілок первинних дендритів SiC. Відповідно до морфології отриманих сплавів і температури плавлення їх складових компонентів спочатку починають кристалізуватися первинні дендрити NbB_2 , потім – двофазова складова грубого конгломерату фаз (NbB_2-SiC), і останньою – трифазова евтектика (V_4C-NbB_2-SiC). Причому підвищення швидкості кристалізації від 1 до 3 мм/хв приводить до збільшення площі ділянок трифазової евтектики, що можна пояснити підвищенням ступеня переохолодження на фронті кристалізації і, як наслідок, розширенням області сумісного росту компонентів трифазової евтектики (V_4C-NbB_2-SiC) [120].

З метою підтвердження такого характеру процесу плавки було отримано швидкозакристалізовану ділянку, сформовану перегріванням зони розплаву і, як наслідок, її «зривом» і швидкою кристалізацією на поверхні кристала.

Встановлено, що мікроструктура такої «краплі» (рис. 3.2) являє собою тонко диференційовану трифазову евтектику ТЕ з нечисленними включеннями крупних фаз NbB_2 і SiC . Причому найбільш рівномірна евтектична структура (рис. 3.2 б) спостерігається навколо пори в центрі зразка (рис. 3.2 а), що, вірогідно, стало можливим завдяки високій швидкості кристалізації [120].

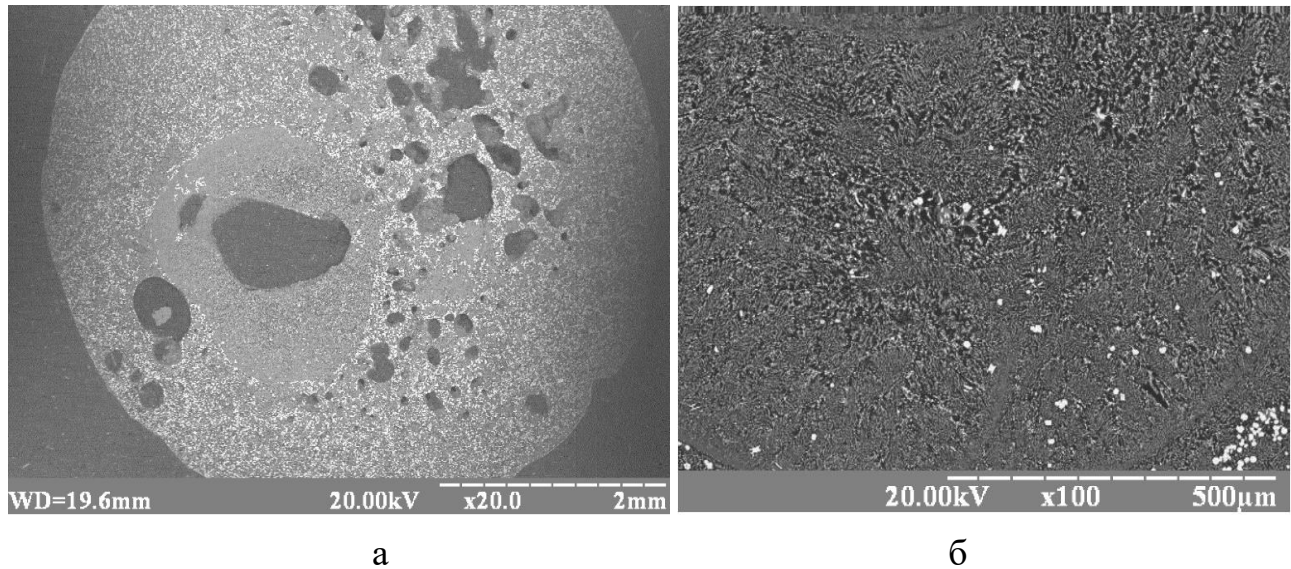


Рисунок 3.2 – Структура композита $\text{V}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$, отриманого при зриві «краплі» під час зонної плавки: а – макровигляд зразка; б – мікроструктура ділянки потрійної евтектики

Рентгенофазовий аналіз спрямовано закристалізованого композита $\text{V}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ (рис. 3.3), одержаного за швидкості кристалізації 2 мм/хв, показав наявність тільки фаз вихідних матеріалів композита: карбиду кремнію (SiC), карбиду бору (B_4C) і дибориду ніобію (NbB_2); інших фаз виявлено не було.

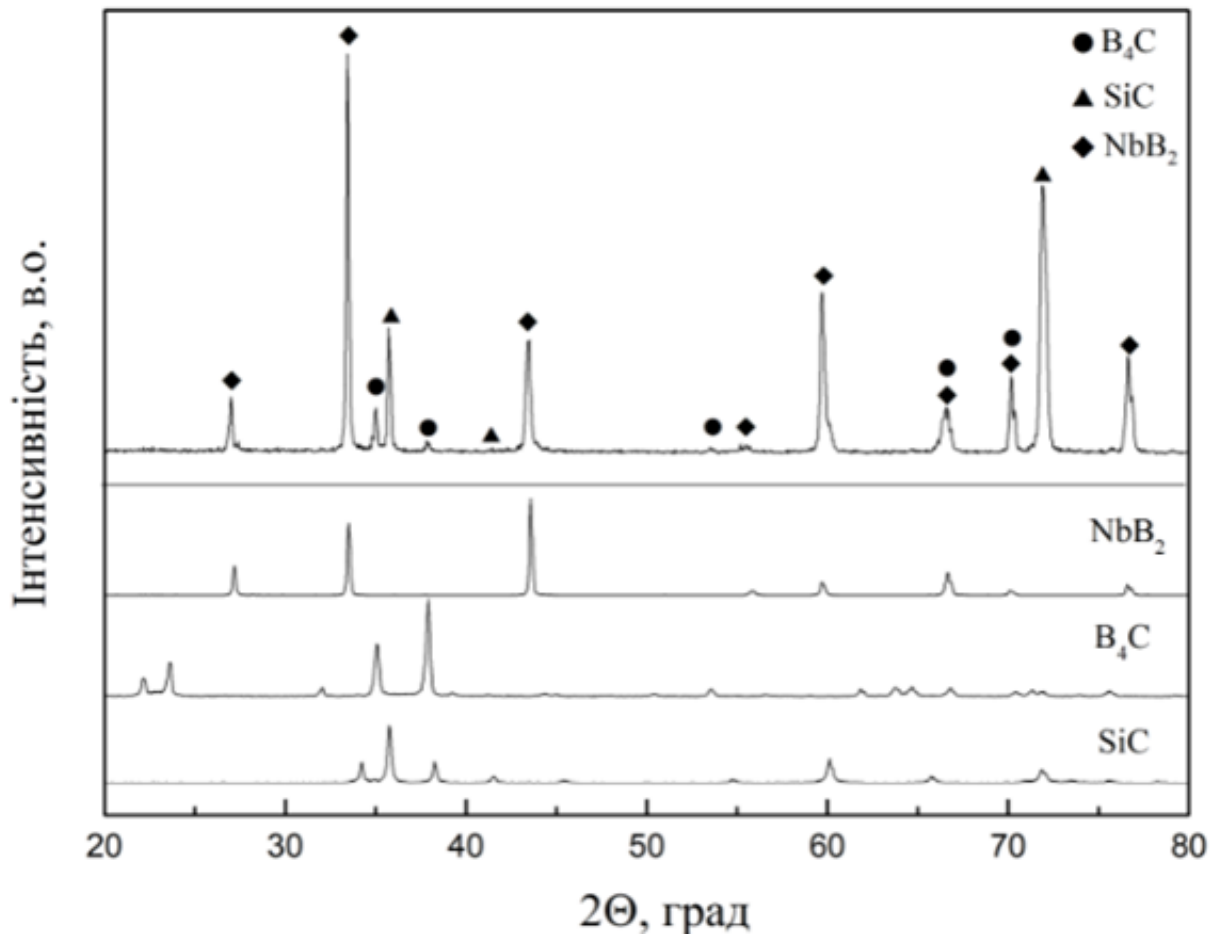
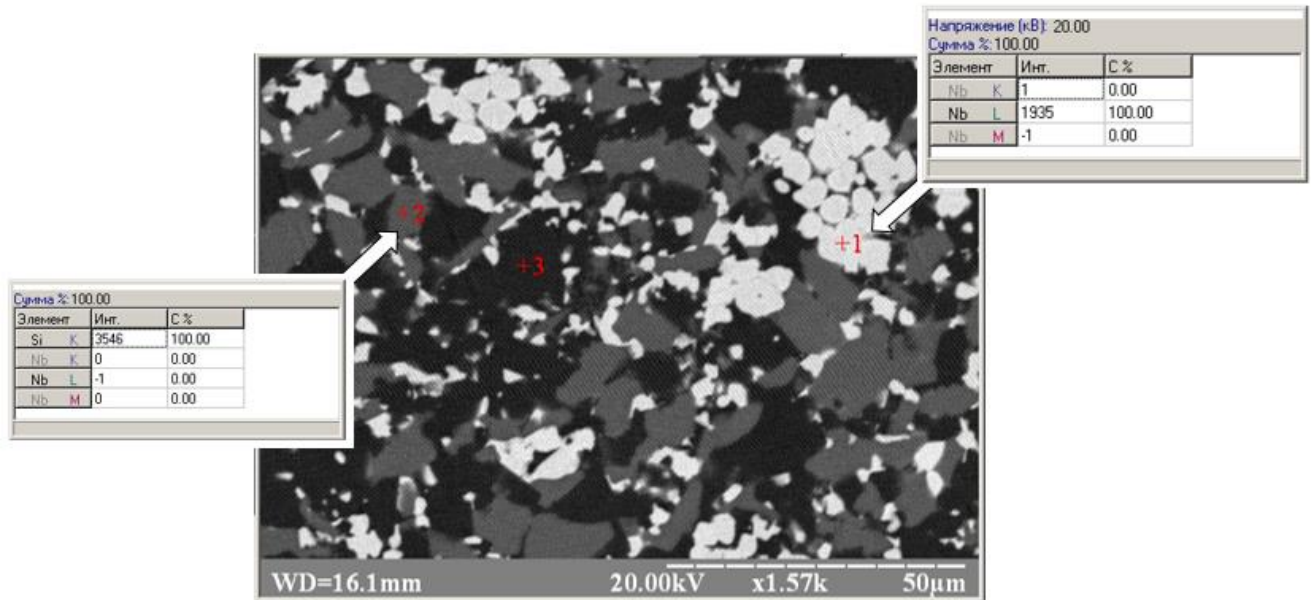


Рисунок 3.3 – Дифрактограма композита 32B₄C-30NbB₂-38SiC, отриманого за швидкості кристалізації 2 мм/хв, і порошоків вихідних компонентів [120]

Для перевірки результатів мікроструктурного та рентгенофазового аналізу було визначено хімічний склад фаз за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3.4). Слід зазначити, що прилад, на якому проводилось дослідження, не є чутливим до бору та вуглецю. Для фази 1 (білий колір) було підтверджено наявність Nb (ніобію), а для фази 2 (сірий колір) – наявність Si (кремнію), що узгоджується з отриманими раніше результатами.



1 – фаза NbB₂; 2 – фаза SiC; 3 – фаза B₄C

Рисунок 3.4 – Мікрорентгеноспектральний аналіз фаз композита 32B₄C-30NbB₂-38SiC

Таким чином, за результатами дослідження було вперше експериментально отримано спрямовано закристалізований сплав B₄C-30NbB₂-38SiC. Встановлено, що система B₄C-NbB₂-SiC має евтектичний характер взаємодії компонентів. Структура отриманого композита має чіткий заевтектичний характер, оскільки до його складу входять як трифазова евтектика, так і значна кількість первинних дендритів NbB₂. Експериментально підтверджено наявність потрібної евтектики в системі B₄C-NbB₂-SiC, структура якої являє собою матричну фазу карбиду бору, спрямовано армовану пластинчастими та ламелярними включеннями карбиду кремнію та дибориду ніобію.

Відомо, що максимально високі механічні властивості у евтектичних композитах спостерігаються за наявності рівномірної та тонко диференційованої мікроструктури [40, 41]. Тому подальші дослідження були спрямовані на визначення точного евтектичного складу, який дасть можливість отримати бажану мікроструктуру і, як наслідок, покращені механічні властивості.

3.1.2 Визначення евтектичного складу системи V_4C-NbB_2-SiC

З метою визначення точного евтектичного складу системи V_4C-NbB_2-SiC було виготовлено серію зразків методом плавлення циліндричних пресовок в індукційній установці «Кристалл 206» ($H = 10$ мм, $d = 10$ мм) такого складу, в мол. % (рис. 3.5):

- а – $46V_4C-27NbB_2-27SiC$; б – $40V_4C-27NbB_2-33SiC$;
 в – $40V_4C-29NbB_2-31SiC$; г – $37V_4C-29NbB_2-34SiC$;
 д – $38V_4C-35NbB_2-27SiC$; е – $31V_4C-35NbB_2-34SiC$;
 ж – $50V_4C-20NbB_2-30SiC$; з – $45V_4C-20NbB_2-35SiC$.

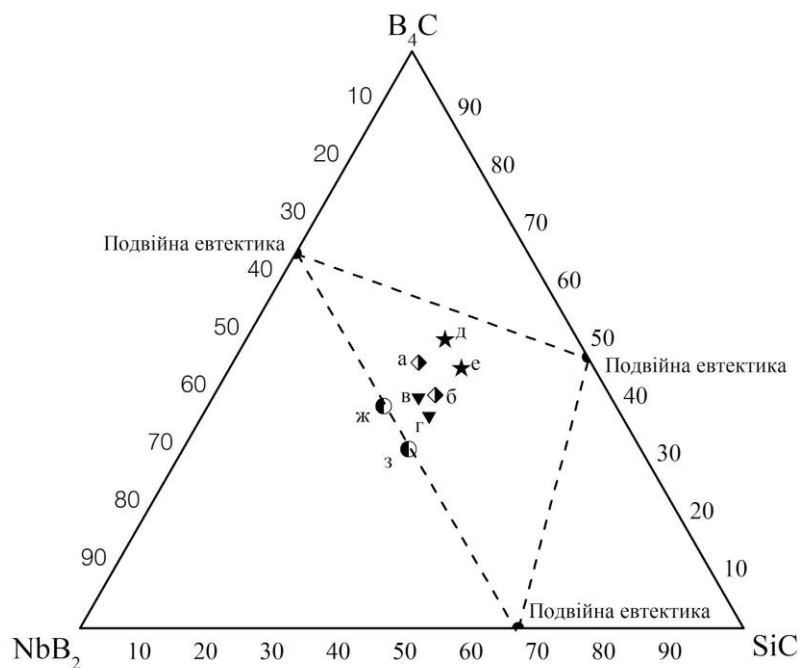


Рисунок 3.5 – Схематичний розріз фазової діаграми системи V_4C-NbB_2-SiC

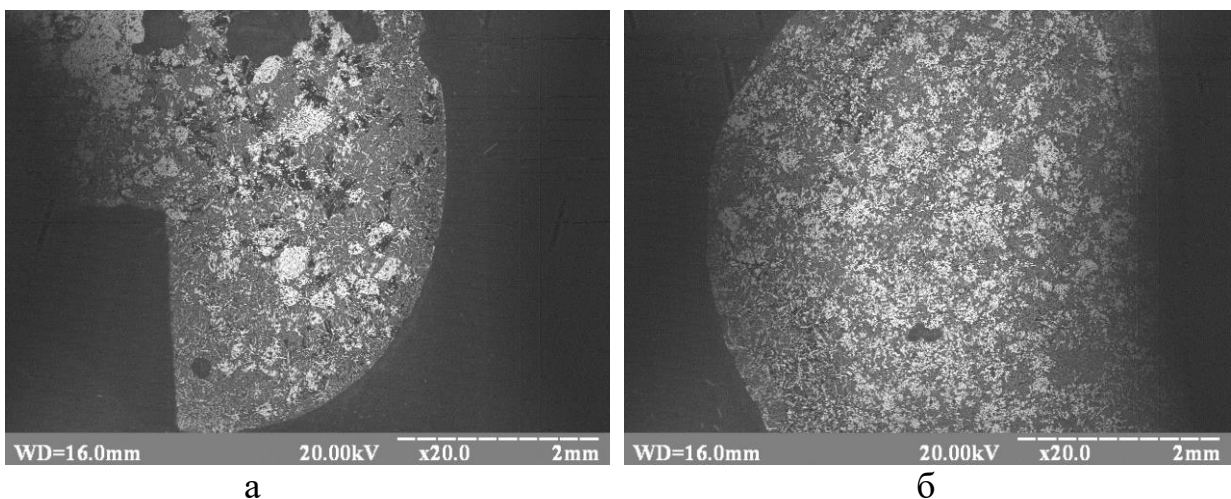
Структура отриманих зразків показана на рис. 3.6. Дослідження структури зразка «а» виявило наявність великої кількості трифазової евтектики (ТЕ), в якій рівномірно розташовуються груба конгломерація фаз (NbB_2-SiC) у значній кількості та наявні окремі великі скупчення фаз NbB_2 , здебільшого навколо утворених пор (рис. 3.6 (а)). Зразок «б» має меншу кількість ділянок ТЕ, причому вагома частка з них розміщені навколо периферії зразка, що може бути зумовлено

більшою швидкістю кристалізації на цих ділянках. Области ТЕ пронизані дендритами VE1 , проте їх кількість значно більша порівняно зі зразком «а», великі скупчення фаз NbV_2 також присутні (рис. 3.6 (б)).

Структура зразка «в» характеризується наявністю рівномірно розподілених ділянок ТЕ, навколо яких розташовуються дендрити VE1 у значній кількості (рис. 3.6 (в)). Для зразка «г» (рис. 3.6 (г)) характерний достатньо нерівномірний розподіл мікроструктури, причому в правій частині спостерігається значна кількість ділянок потрійної евтектики, пронизаних первинними дендритами NbV_2 . Проте в центральній частині здебільшого розміщені фази дибориду ніобію.

Для зразка «д» (рис. 3.6 (д)) характерна наявність великої кількості первинних дендритів NbV_2 по всьому об'єму зразка. Наявність ділянок ТЕ і первинних дендритів NbV_2 спостерігається частково по периферії зразка. Структура зразка «е» характеризується рівномірно розподіленими по всьому об'єму фазами NbV_2 , навколо яких у невеликій кількості розташована ТЕ (рис. 3.6 (е)). Для зразків «д» та «е» вміст NbV_2 завищений.

Зразок «ж» має велику кількість ділянок ТЕ, пронизаних первинними дендритами NbV_2 . Проте також є невеликі ділянки скупчення фаз NbV_2 (рис. 3.6 (ж)). Для зразка «з» (рис. 3.6 (д)) спостерігається велика область ТЕ ближче до периферії. Наявні дендрити NbV_2 у невеликій кількості, а також великі скупчення фаз NbV_2 .



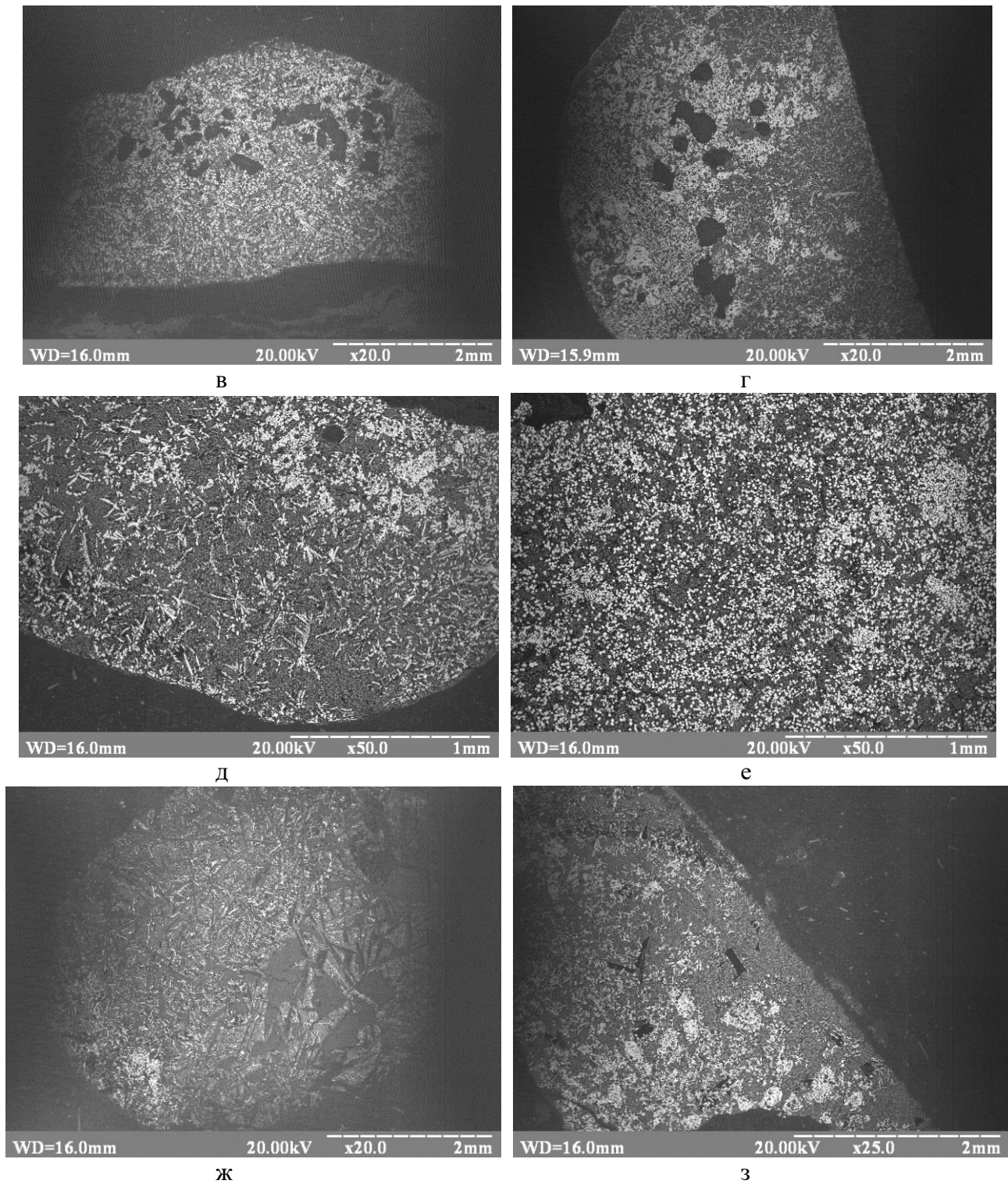
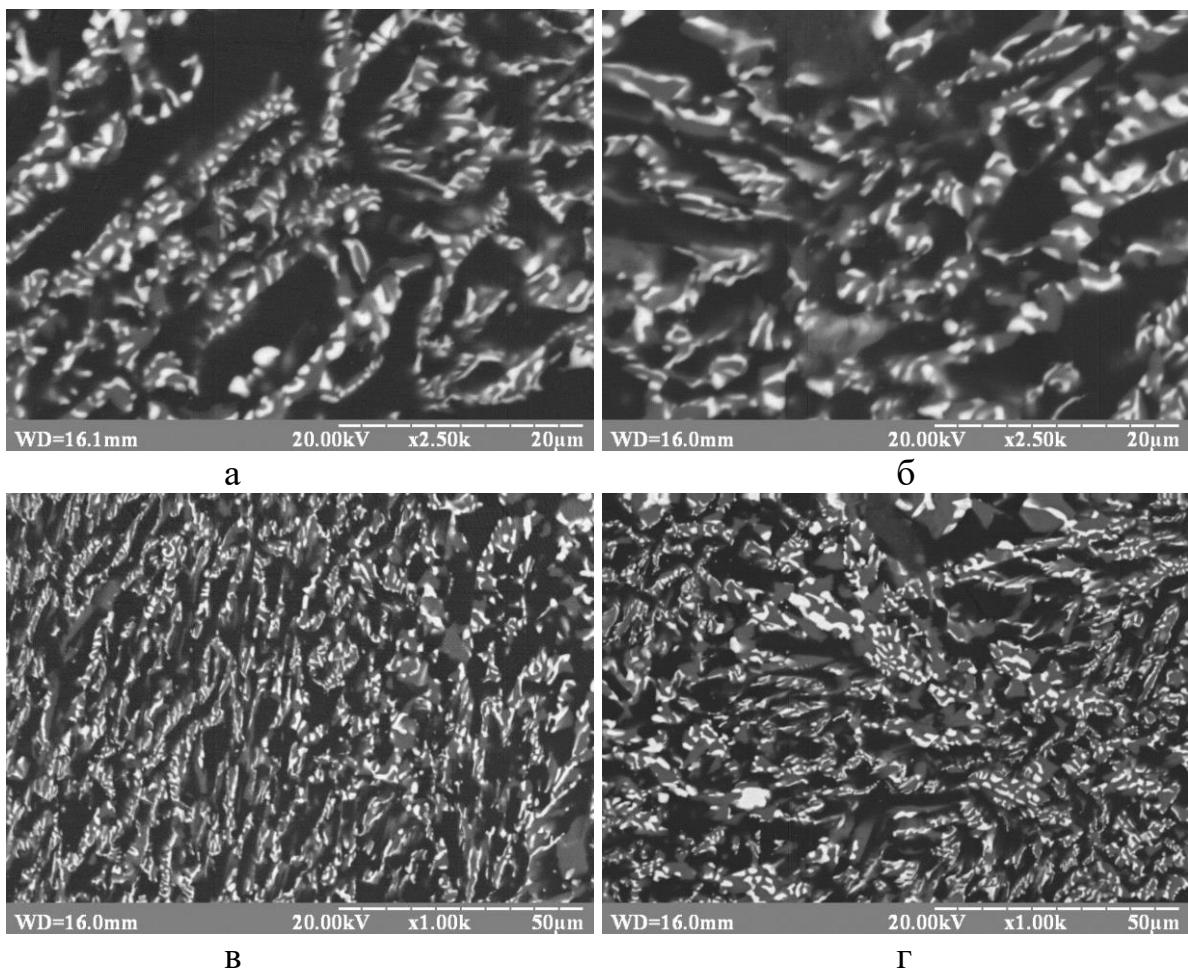


Рисунок 3.6 – Структури композитів системи B_4C-NbB_2-SiC , мол. %: а – $46B_4C-27NbB_2-27SiC$; б – $40B_4C-27NbB_2-33SiC$; в – $40B_4C-29NbB_2-31SiC$; г – $37B_4C-29NbB_2-34SiC$; д – $38B_4C-35NbB_2-27SiC$; е – $31B_4C-35NbB_2-34SiC$; з – $50B_4C-20NbB_2-30SiC$; ж – $45B_4C-20NbB_2-35SiC$

З метою визначення точного евтектичного складу в системі V_4C-NbB_2-SiC були відібрані ділянки досліджуваних композитів із рівномірною мікроструктурою потрійної евтектики (рис. 3.7). Структура евтектичних ділянок усіх досліджуваних зразків складається з матриці V_4C (темна фаза) з рівномірно розподіленими по всьому об'єму включеннями карбіду кремнію SiC (сіра фаза) та дибориду ніобію NbB_2 (світла фаза). Методом кількісного металографічного аналізу евтектичних ділянок був виявлений вірогідний евтектичний склад, який лежить у межах $V_4C-(15-20)NbB_2-(33-40)SiC$ (мол. %).



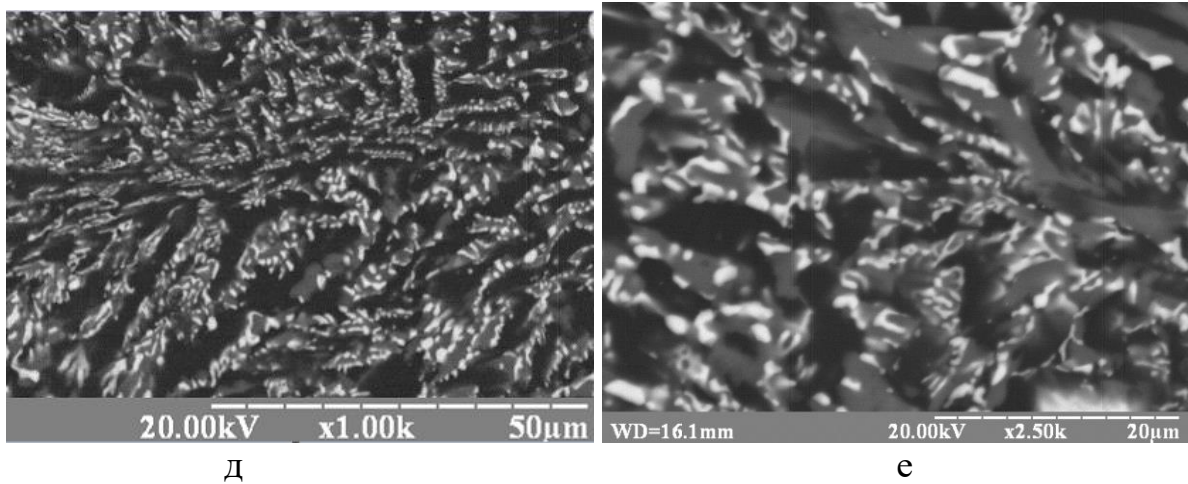


Рисунок 3.7 – Структури евтектичних ділянок композитів системи B_4C-NbB_2-SiC , мол. %: а – $46B_4C-27NbB_2-27SiC$; б – $40B_4C-27NbB_2-33SiC$; в – $45B_4C-20NbB_2-35SiC$; г – $37B_4C-29NbB_2-34SiC$; д – $38B_4C-35NbB_2-27SiC$; е – $31B_4C-35NbB_2-34SiC$

Таким чином, було досліджено структуру вибраних сплавів у близькій до евтектичної області системи B_4C-NbB_2-SiC . Методом кількісного металографічного аналізу мікроструктури встановлено вірогідний концентраційний діапазон існування потрібної евтектики: $B_4C-(15-20)NbB_2-(33-40)SiC$ (мол. %).

3.2 Дослідження системи V_4C-TaB_2-SiC

3.2.1 Аналіз мікроструктури сплаву $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$

З метою визначення закономірностей формування мікроструктури сплавів системи V_4C-TaB_2-SiC спрямовано закристалізований сплав $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$ був вирощений за швидкостей кристалізації 1, 2 і 3 мм/хв. Мікроструктури композитів у поздовжньому та поперечному до вирощування напрямках наведені на **рис. 3.8**. На мікроструктурах темні фази відповідають карбїду бору (V_4C), сірі – карбїду кремнію (SiC), а світлі – дибориду танталу (TaB_2). Структура композита, отриманого за швидкості кристалізації 1 мм/хв (**рис. 3.8 (а, б)**), характеризується наявністю великої кількості структури грубого конгломерату фаз TaB_2-SiC (BE_2), пронизаної первинними дендритами карбїду кремнію SiC , та невеликої кількості тонко диференційованої трифазової евтектики V_4C-TaB_2-SiC (TE_2). Структура композита, отриманого за швидкості кристалізації 2 мм/хв (**рис. 3.8 (в, г)**), має у своєму складі також велику кількість BE_2 , первинні гілки дендритів карбїду кремнію SiC та евтектику TE_2 , кількість якої збільшується з підвищенням швидкості кристалізації. На периферії зразка мікроструктура переважно представлена у вигляді BE_2 . Структура композита, отриманого за швидкості кристалізації 3 мм/хв (**рис. 3.8 (д, е)**), має у своєму складі великі ділянки евтектики TE_2 , значну кількість BE_2 і первинні дендрити карбїду кремнію SiC . Дослідження показали, що підвищення швидкості кристалізації приводить до збільшення площі ділянок трифазової евтектики TE_2 у мікроструктурі отриманих композитів. Загалом встановлено, що структура композита $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$ подібна до структури композита $V_4C-30NbB_2-38SiC$, вирощеного за аналогічних швидкостей кристалізації. Значна кількість первинних дендритів карбїду кремнію свідчить про надмірну кількість фази SiC у композиті [121].

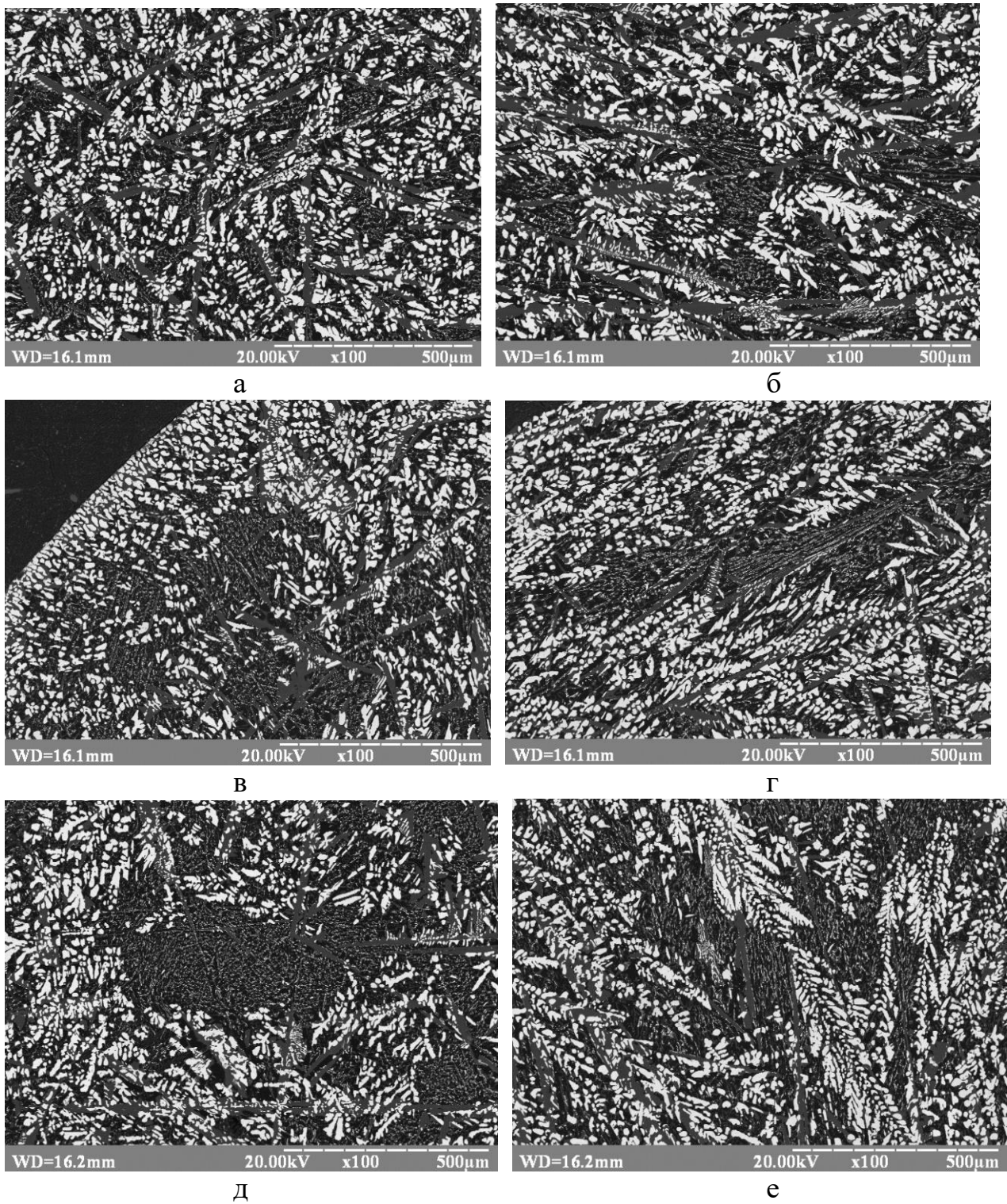


Рисунок 3.8 – Структура композита $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$ отриманого за різних швидкостей кристалізації (а, б – 1 мм/хв; в, г – 2 мм/хв; д, е – 3 мм/хв) у поздовжньому (б, г, е) та поперечному до вирощування напрямках (а, в, д)

Подібно до композита $V_4C-30NbV_2-38SiC$, у зразка $V_4C-25,5TaV_2-47,5SiC$, отриманого при зриві «краплі», спостерігається рівномірний розподіл трифазової евтектики TE2, BE2 та гранних кристалів SiC (рис. 3.9). На рис. 3.9 (б) зображена ділянка трифазової евтектики TE2, навколо якої розміщені первинні дендрити NbV_2 і кристал SiC правильної трикутної форми.

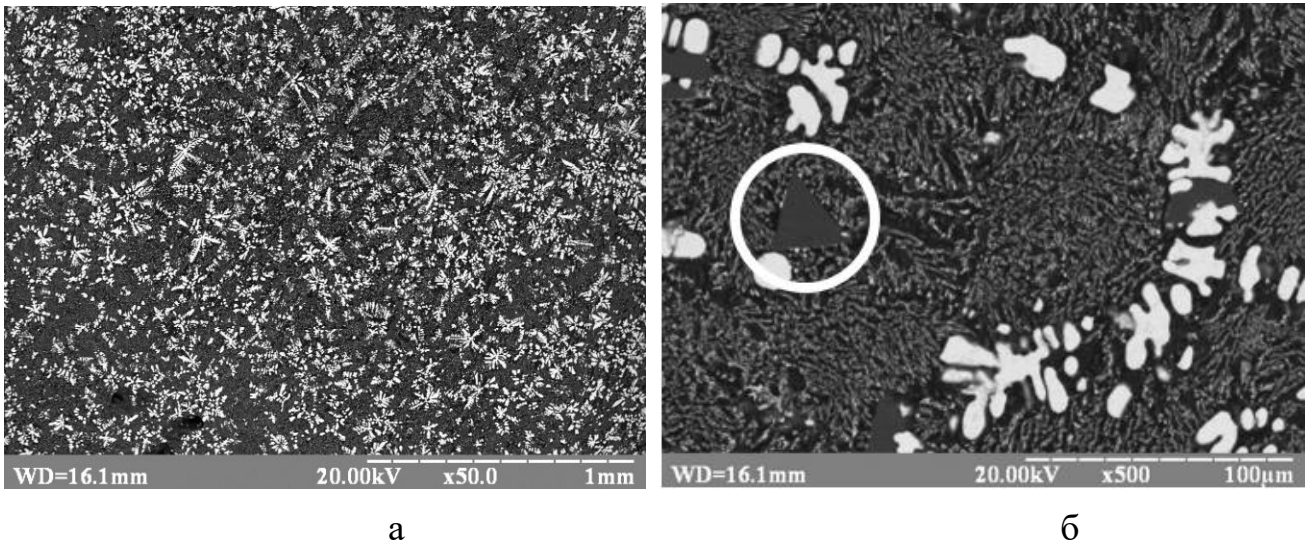


Рисунок 3.9 – Структура композита $V_4C-25,5TaV_2-47,5SiC$, отриманого при зриві «краплі» під час зонної плавки: (а) макроструктура зразка; (б) мікроструктура зразка

Рентгенофазовий аналіз композита $V_4C-25,5TaV_2-47,5SiC$, одержаного за швидкості кристалізації 2 мм/хв, виявив наявність таких фаз: карбіду кремнію (SiC), карбіду бору (V_4C) та дибориду танталу (TaV_2); інших фаз виявлено не було (рис. 3.10). Слід відзначити текстурування TaV_2 у напрямках (100) та (110), що підтверджується численними дослідженнями композитів системи V_4C-MeV_2-SiC [11-14].

Мікрорентгеноспектральний аналіз по площині виявив наявність у композиті танталу та кремнію (рис. 3.11), що підтверджує отримані результати.

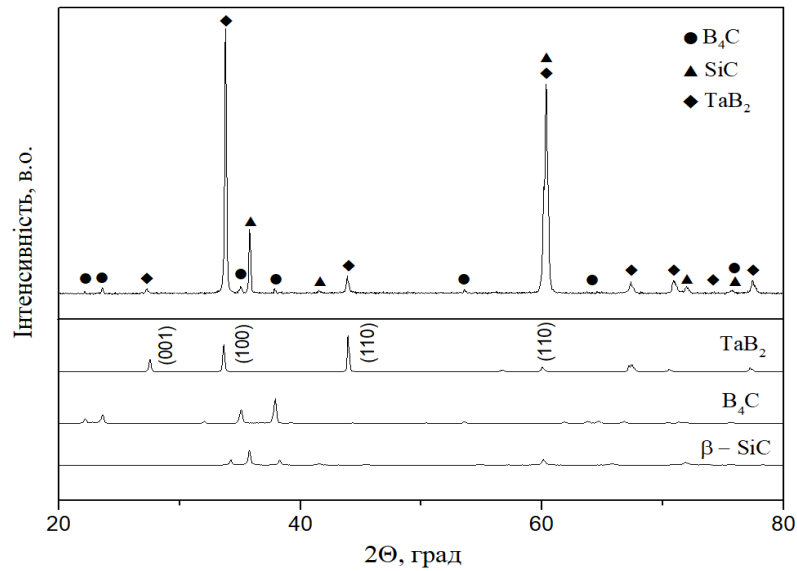


Рисунок 3.10 – Дифрактограма композита $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$, вирощеного за швидкості кристалізації 2 мм/хв, і порошоків вихідних компонентів [121]

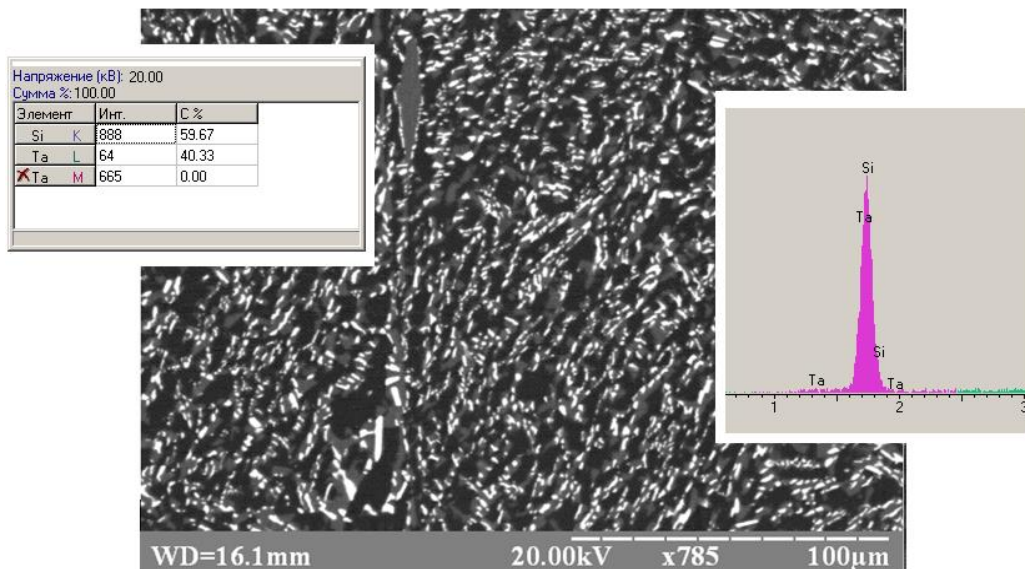


Рисунок 3.11 – Мікрорентгеноспектральний аналіз по площині композита $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$

Таким чином, за результатами дослідження було вперше експериментально отримано спрямовано закристалізований сплав системи V_4C-TaB_2-SiC та встановлено евтектичний характер взаємодії її компонентів. Структура отриманого композита $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$ має чіткий заевтектичний характер і складається

з великої кількості структури грубого конгломерату фаз TaB_2-SiC , первинних дендритів SiC і ділянок трифазової евтектики. Експериментально підтверджено наявність потрійної евтектики в системі V_4C-TaB_2-SiC , структура якої являє собою матричну фазу карбіду бору, спрямовано армовану пластинчастими та ламелярними включеннями карбіду кремнію та дибориду танталу.

Оскільки саме наявність рівномірної евтектичної структури дає можливість отримати композити з покращеними механічними характеристиками [40–41], подальші дослідження були спрямовані на визначення евтектичного складу, який дасть можливість отримати бажану мікроструктуру.

3.2.2 Визначення евтектичного складу системи V_4C-TaB_2-SiC

З метою визначення точного евтектичного складу системи V_4C-TaB_2-SiC було виготовлено зразки методом плавлення в індукційній установці «Кристалл 206» такого складу (мол. %): $V_4C-20TaB_2-30SiC$; $V_4C-15TaB_2-35SiC$; $V_4C-15TaB_2-40SiC$.

Структура отриманих зразків у поздовжньому та поперечному напрямках зображена на **рис. 3.12**. Структура композита $V_4C-20TaB_2-30SiC$ являє собою рівномірно розподілені по всьому об'єму зразка первинні дендрити TaB_2 і тонко диференційовану трифазову евтектику TE2 (**рис. 3.12 (а, б)**). Структура композита $V_4C-15TaB_2-35SiC$ також включає первинні дендрити TaB_2 і трифазову евтектику TE2 (**рис. 3.12 (в, г)**). Дендрити TaB_2 розподілені по об'єму зразка нерівномірно. Також спостерігаються великі ділянки TE2. Для композита $V_4C-15TaB_2-40SiC$ характерний рівномірний розподіл по об'єму структурних складових: первинних дендритів TaB_2 та евтектики TE2 (**рис. 3.12 (д, е)**). Структура зразка на периферії складається виключно з евтектики TE2.

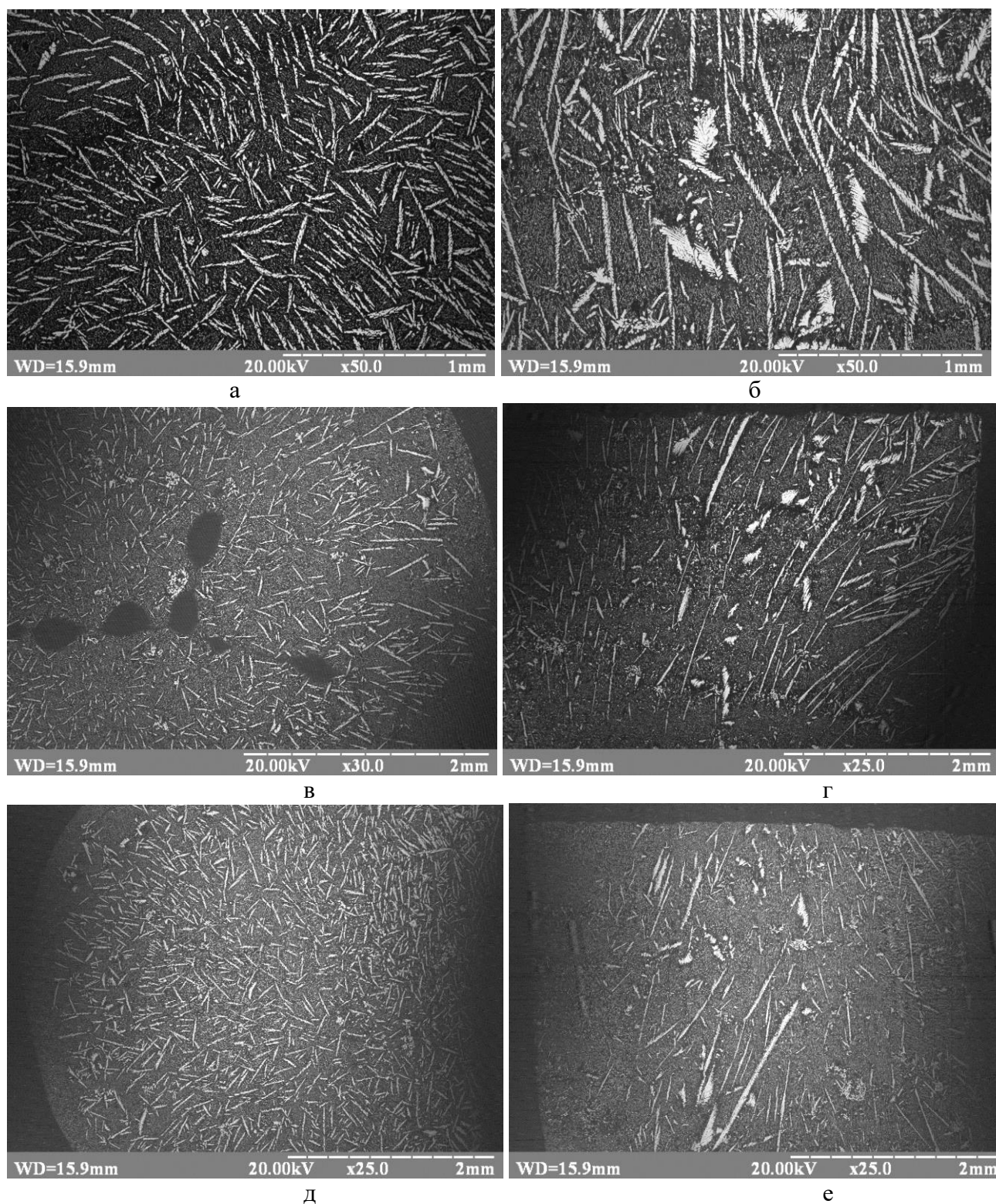
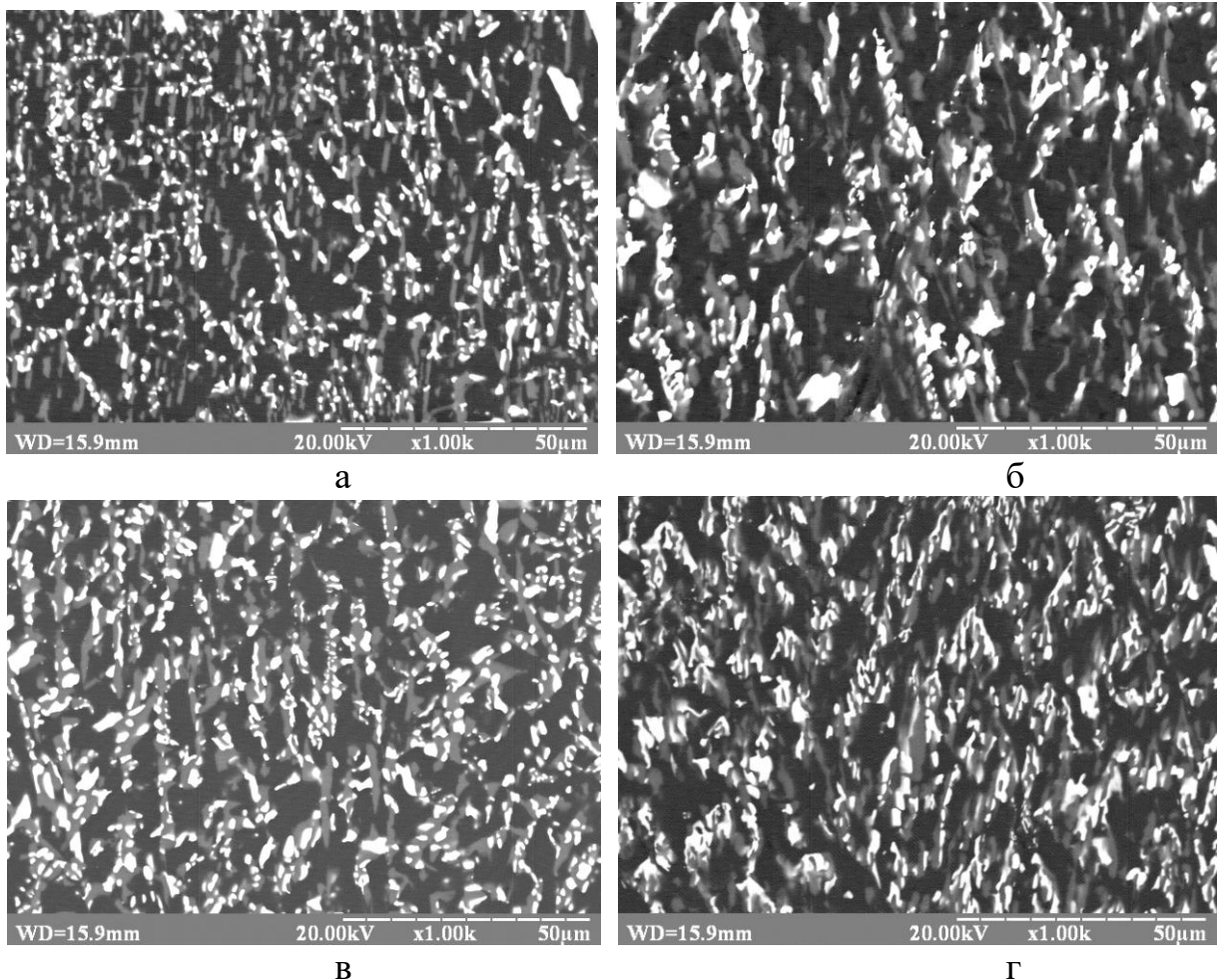


Рисунок 3.12 – Структура композита B_4C-TaB_2-SiC у поздовжньому (б, г, е) та поперечному напрямках (а, в, д): а, б – $B_4C-20TaB_2-30SiC$; в, г – $B_4C-15TaB_2-35SiC$; д, е – $B_4C-15TaB_2-40SiC$

За результатами аналізу отриманих структур можна зробити висновок, що надмірний вміст TaV_2 призводить до утворення великої кількості первинних дендритів TaV_2 , що може в цілому негативно вплинути на фізико-механічні характеристики композита. Для вирішення цієї проблеми потрібно визначити евтектичний склад композита системи V_4C-TaV_2-SiC .

Для визначення евтектичного складу системи V_4C-TaV_2-SiC були відібрані евтектичні ділянки досліджуваних композитів (рис. 3.13). Структура евтектичних ділянок усіх досліджуваних зразків складається з матриці V_4C (темна фаза) з рівномірно розподіленими по всьому об'єму включеннями карбіду кремнію SiC (сіра фаза) та дибориду танталу TaV_2 (світла фаза). Методом кількісного металографічного аналізу евтектичних ділянок був виявлений вірогідний евтектичний склад, який лежить у діапазоні концентрацій $V_4C-(8-12)TaV_2-(38-42)SiC$ (мол. %).



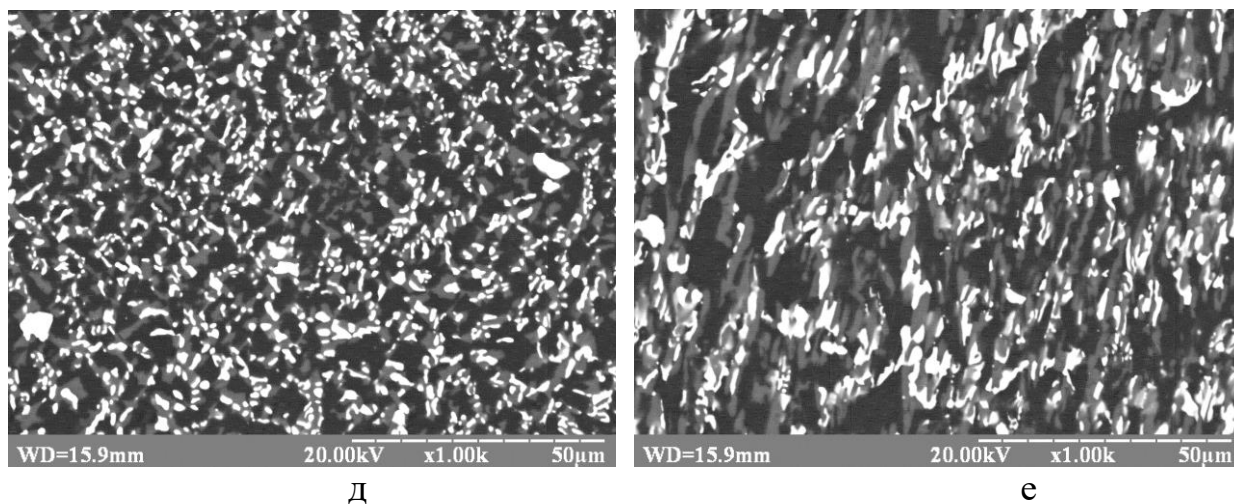


Рисунок 3.13 – Структури евтектичних ділянок композитів системи V_4C-TaB_2-SiC у поздовжньому (б, г, е) та поперечному напрямках (а, в, д): а, б – $V_4C-20TaB_2-30SiC$; в, г – $V_4C-15TaB_2-35SiC$; д, е – $V_4C-15TaB_2-40SiC$

3.3 Дослідження структури та фазового складу трифазових евтектичних композитів системи V_4C-NbV_2-SiC

З метою отримання евтектичного складу системи V_4C-NbV_2-SiC методом БЗП були виготовлені композити такого складу (мол. %):

А – $V_4C-20NbV_2-30SiC$;

Б – $V_4C-18NbV_2-33SiC$;

С – $V_4C-15NbV_2-35SiC$;

Д – $V_4C-15NbV_2-40SiC$.

Дослідження структури композита А виявили наявність рівномірно розподілених по всьому об'єму зразка первинних дендритів NbV_2 і тонко диференційованої трифазової евтектики ТЕ (рис. 3.14 (а, б)). До мікроструктури композита Б входять великі площі ТЕ, причому первинні дендрити NbV_2 розташовані переважно в центральній зоні зразків і ближче до периферії. Для композитів $V_4C-20NbV_2-30SiC$ в $V_4C-18NbV_2-33SiC$ першою кристалізується фаза NbV_2 (поле первинної кристалізації фази NbV_2), яка з'являється при охолодженні. Потім кристалізуються три фази (V_4C , NbV_2 , SiC), що осаджуються як ТЕ (рис. 3.14 (в, г)) [122].

Для композитів С і Д була отримана структура, яка повністю складається з трифазової евтектики (V_4C-NbV_2-SiC), рівномірно розподіленої по всьому об'єму зразка (рис. 3.15). Спостерігаються також невеликі включення фаз NbV_2 , проте їх кількість занадто мізерна, щоб чинити вплив на загальні характеристики композитів [122].

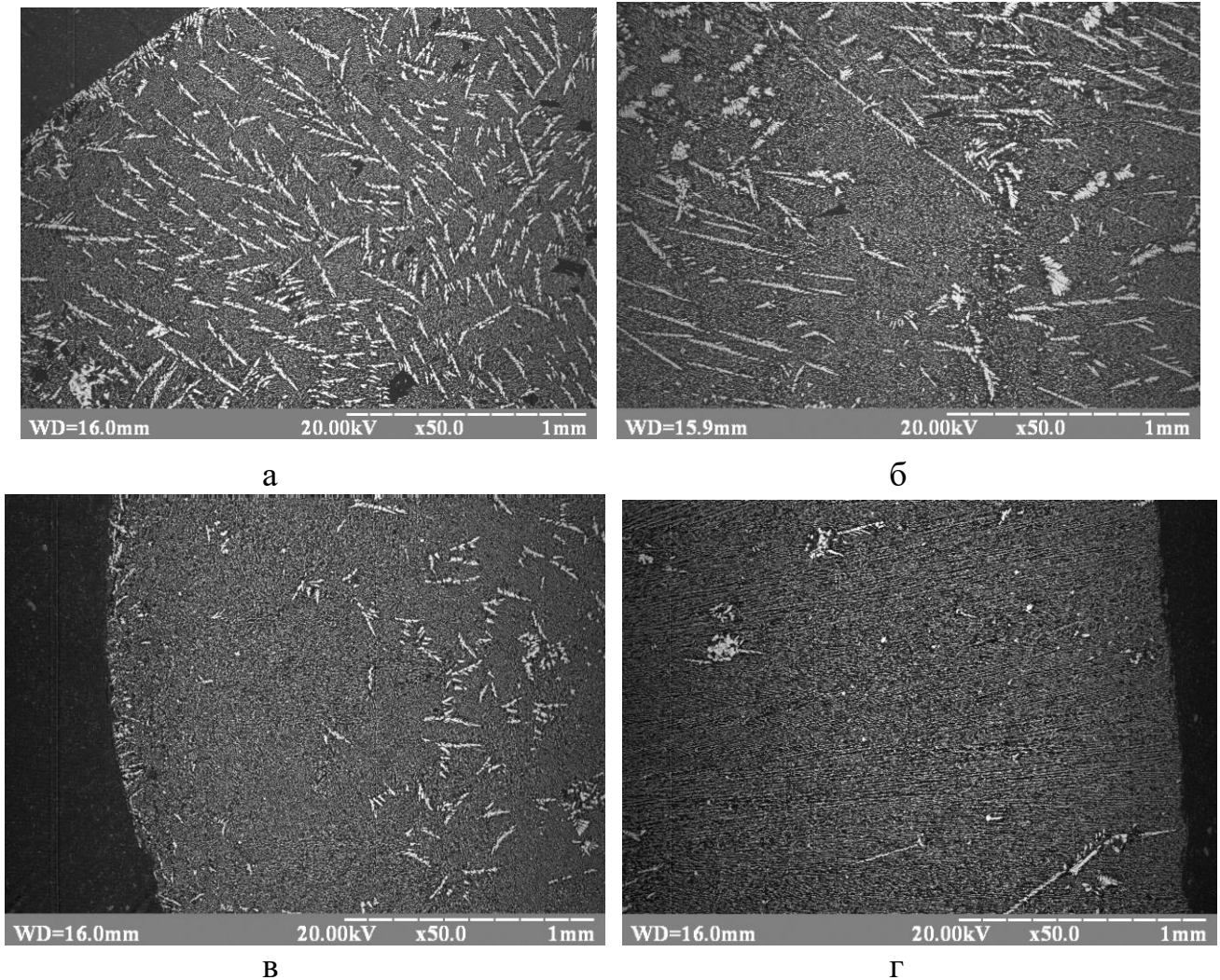


Рисунок 3.14 – Структури композитів системи B_4C-NbB_2-SiC у поздовжньому (б, г) та поперечному напрямках (а, в): а, б - $B_4C-20NbB_2-30SiC$; в, г - $B_4C-18NbB_2-33SiC$

Трифазова евтектика (B_4C-NbB_2-SiC) має ламелярну структуру, в якій карбід бору (B_4C – темна фаза) виступає як матриця з рівномірно розподіленими по всьому об’єму включеннями карбіду кремнію (SiC – світло-сіра фаза) та дибориду ніобію (NbB_2 – світла фаза). Причому включення дибориду ніобію формуються, як правило, на фазах карбіду кремнію (рис. 3.16 (а, б)). Для зразків у поздовжньому напрямку чітко спостерігається зменшення диференціювання евтектичних фаз від

центра зразка до периферії (рис. 3.16 (в, г)). Така структура свідчить про нерівномірність тепловідводу під час кристалізації зразка [122].

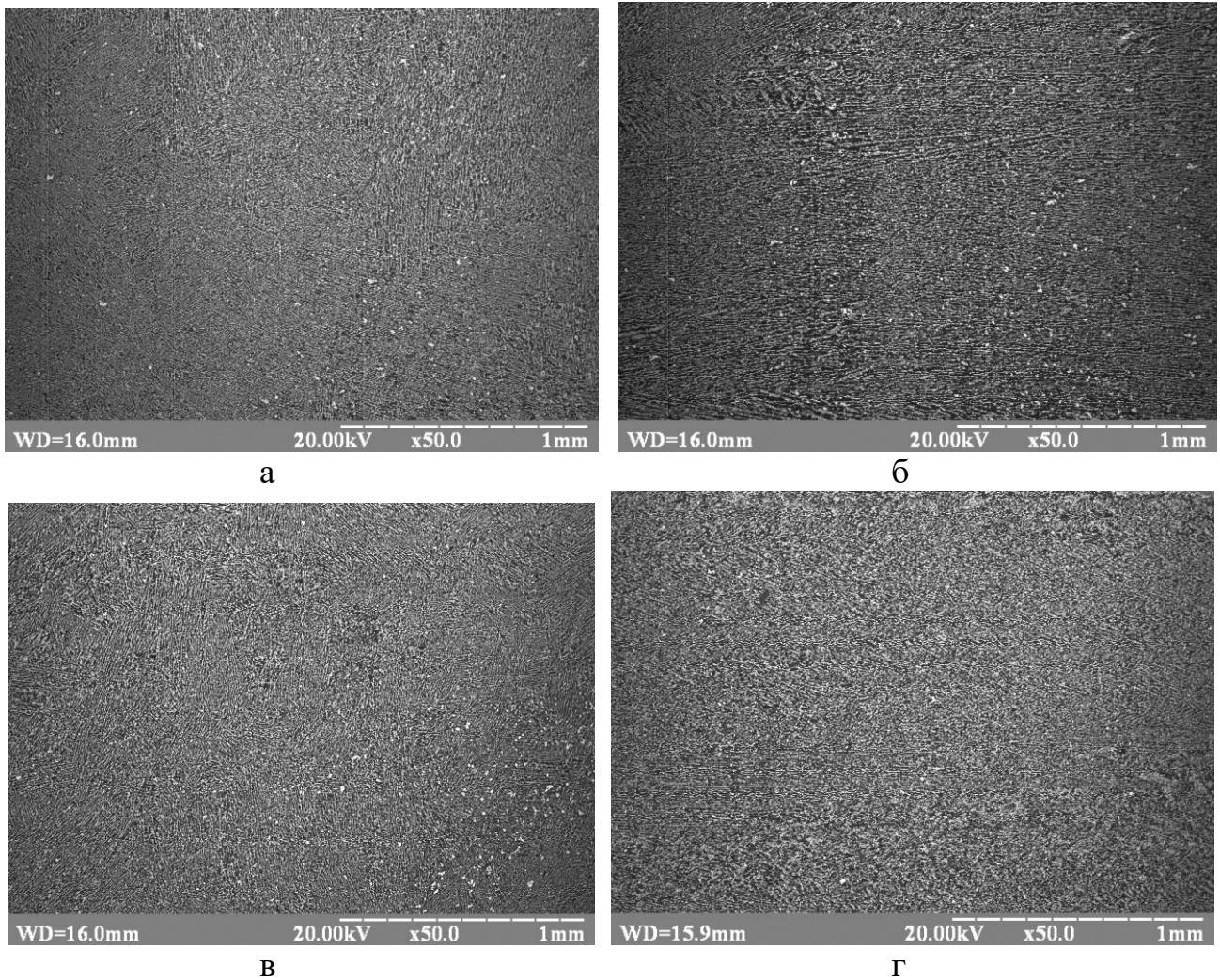


Рисунок 3.15 – Макроструктури евтектичних композитів системи B_4C-NbB_2-SiC у поздовжньому (б, г) та поперечному напрямках (а, в): а, б – $B_4C-15NbB_2-35SiC$; в, г – $B_4C-15NbB_2-40SiC$

Результати рентгенофазового аналізу композитів А і Б показано на рис. 3.17. Було підтверджено наявність тільки фаз вихідних матеріалів композита: карбіду кремнію (SiC), карбіду бору (B_4C) та дибориду ніобію (NbB_2); інших фаз виявлено не було. Найбільш інтенсивні піки спостерігалися для NbB_2 у напрямках (100) і (101), для SiC – у напрямках (111) і (200), для B_4C – у напрямках (104) і (003), що свідчить про наявність текстурованості в досліджуваних зразках.

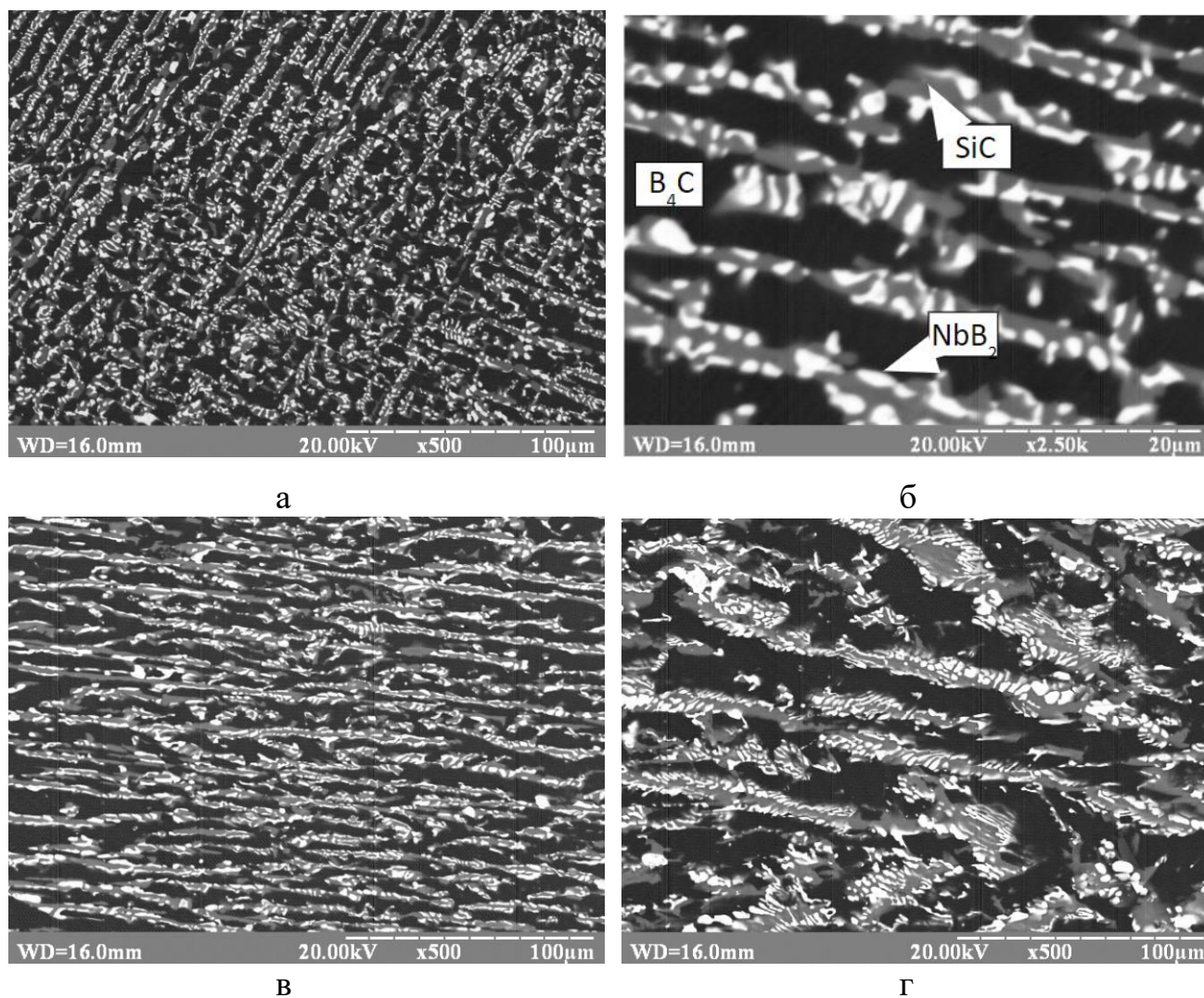


Рисунок 3.16 – Евтектичні структури композита $V_4C-15NbB_2-35SiC$: а, б – поперечний напрямок; в, г – поздовжній напрямок

Результати рентгенофазового аналізу композитів С і Д показано на **рис. 3.18**. Було підтверджено наявність тільки фаз вихідних матеріалів. Найбільш інтенсивні піки спостерігалися для NbB_2 у напрямках (100) і (101), для SiC – у напрямках (111) і (200), для V_4C – у напрямках (104) і (021).

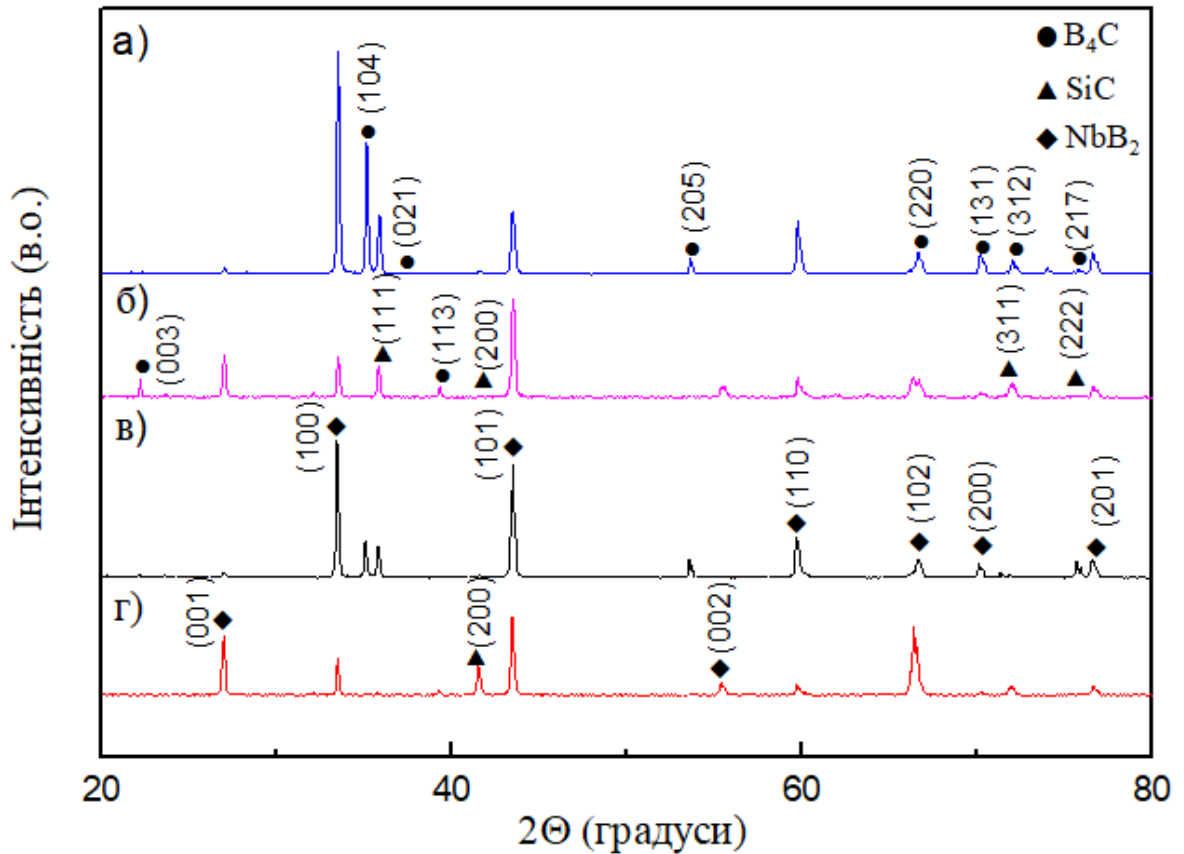


Рисунок 3.17 – Дифрактограми композитів системи V_4C-NbB_2-SiC у поздовжньому (б, г) та поперечному напрямках (а, в): а, б – $V_4C-18NbB_2-33SiC$; в, г – $V_4C-20NbB_2-30SiC$

Для досліджуваних композитів був розрахований фактор Лотгеринга (табл. 3.1). Для всіх досліджуваних композитів у поперечному до вирощування напрямку спрямованою є текстура фаз NbB_2 у напрямку (100), SiC – у напрямку (111) та V_4C – у напрямку (104). Найбільш орієнтованою є фаза SiC у напрямку (111), як у поздовжньому, так і в поперечному до вирощування напрямках, для якої фактор Лотгеринга лежить у межах 0,8–0,9. Фаза NbB_2 у поздовжньому напрямку здебільшого втрачає текстурованість чи має досить низький фактор Лотгеринга. Для V_4C у поздовжньому напрямку текстурованість характерна для напрямків (003) та (021) зі значенням фактора Лотгеринга 0,4 та 0,9. Для V_4C у поперечному напрямку фактор Лотгеринга лежить у межах 0,5–0,89 [122].

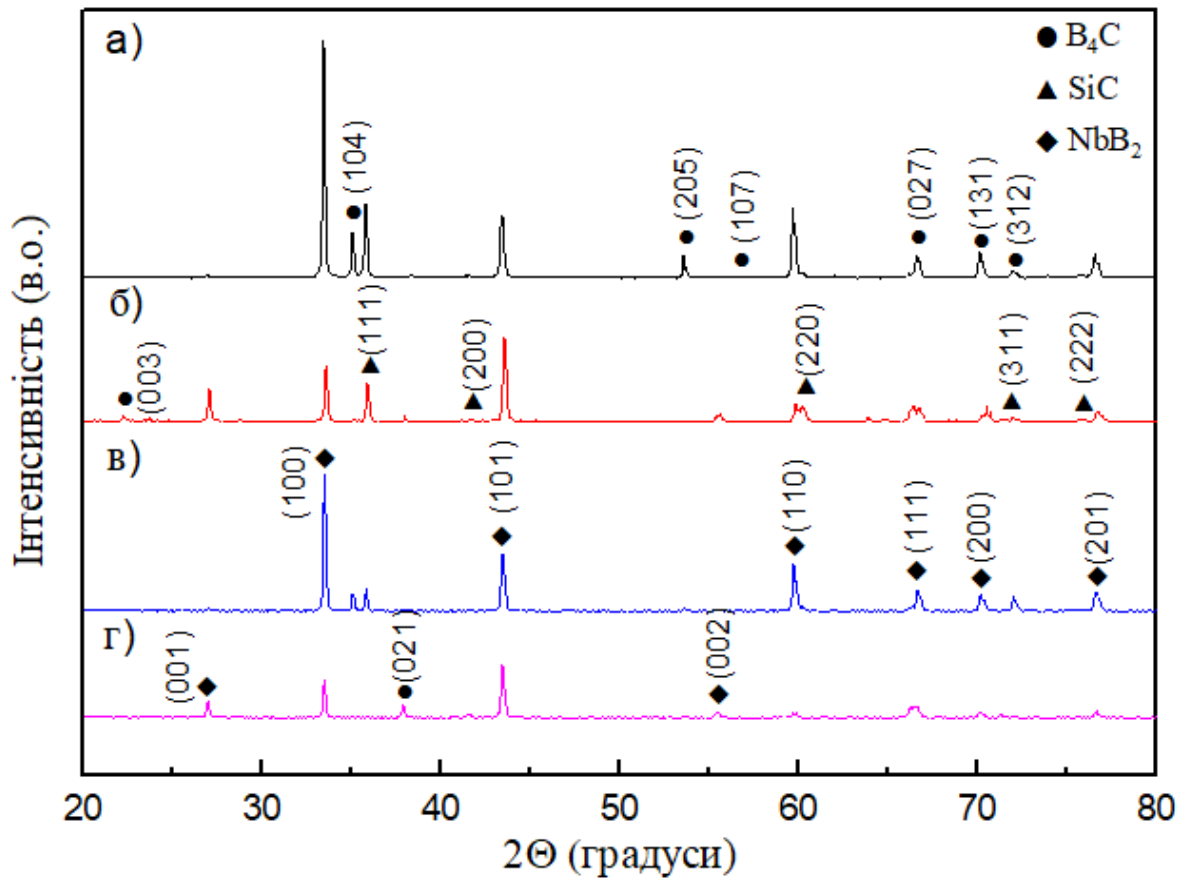


Рисунок 3.18 – Дифрактограма евтектичних композитів системи B_4C-NbB_2-SiC у поздовжньому (б, г) та поперечному напрямках (а, в): а, б – $B_4C-15NbB_2-35SiC$; в, г – $B_4C-15NbB_2-40SiC$

Високі значення коефіцієнта Лотгеринга для SiC порівняно з іншими фазами пов'язані з морфологією фаз NbB_2 і B_4C у потрійному спрямованому закристалізованому композиті. З мікроструктури видно, що найбільш орієнтованою фазою є SiC . Фази NbB_2 і B_4C мають більш широку морфологію, що показано на дифрактограмах евтектичних композитів (рис. 3.18). Така поведінка обумовлена особливостями кристалізації в багатокомпонентній системі $B-Nb-Si-C$, яка є досить складним процесом і потребує додаткових досліджень. Ламелярна евтектична мікроструктура складалася з ламелей товщиною 1-2 мкм білої фази NbB_2 та сірої SiC , розподіленої в чорній матриці B_4C (рис. 3.16 (б)) [122].

Таблиця 3.1 – Рентгеноструктурні характеристики композитів системи B_4C-NbB_2-SiC

Композит	Фази	Орієнтація (hkl)	Поперечний розмір (мкм)	Фактор Лотгеринга
$B_4C-20NbB_2-30SiC$	Поперечний напрямок			
	NbB_2	(100)	2–8	0,22
	B_4C	(104)	4–5	0,5
	SiC	(111)	2–3	0,84
	Поздовжній напрямок			
	NbB_2	(101)	–	0,04
	SiC	(200)	2–3	0,88
$B_4C-18NbB_2-33SiC$	Поперечний напрямок			
	NbB_2	(100)	1–2	0,52
	B_4C	(104)	4–5	0,89
	SiC	(111)	2–3	0,86
	Поздовжній напрямок			
	NbB_2	(101)	1–2	0,14
	B_4C	(003)	3–4	0,41
	SiC	(111)	2–5	0,9
$B_4C-15NbB_2-35SiC$	Поперечний напрямок			
	NbB_2	(100)	1–2	0,53
	B_4C	(104)	4–5	0,59
	SiC	(111)	1–2	0,88
	Поздовжній напрямок			
	NbB_2	(101)	1	0,06
	SiC	(111)	1–2	0,81
$B_4C-15NbB_2-40SiC$	Поперечний напрямок			
	NbB_2	(100)	1–2	0,3
	B_4C	(104)	3–4	0,69
	SiC	(111)	2–3	0,64
	Поздовжній напрямок			
	NbB_2	(101)	1–3	0,15
	B_4C	(021)	4–6	0,9
	SiC	(200)	3–5	0,94

Для перевірки результатів мікроструктурного та рентгенофазового аналізу був проведений елементний WDS-аналіз (рис. 3.19). Дослідження підтвердили для фази білого кольору наявність Nb (ніобію) та В (бору), для фази сірого кольору – наявність Si (кремнію) та С (вуглецю), для чорної фази – наявність В (бору) та С (вуглецю). Порівняння оберненого розсіяного електронного зображення (СР) із

розподілом елементів дає можливість виявити фази, що формують мікроструктуру композита. Оскільки за допомогою рентгенівського аналізу не виявлено жодної фазової взаємодії, ми можемо ідентифікувати білу фазу як NbB_2 , сіру фазу – як SiC та чорну фазу – як V_4C [122].

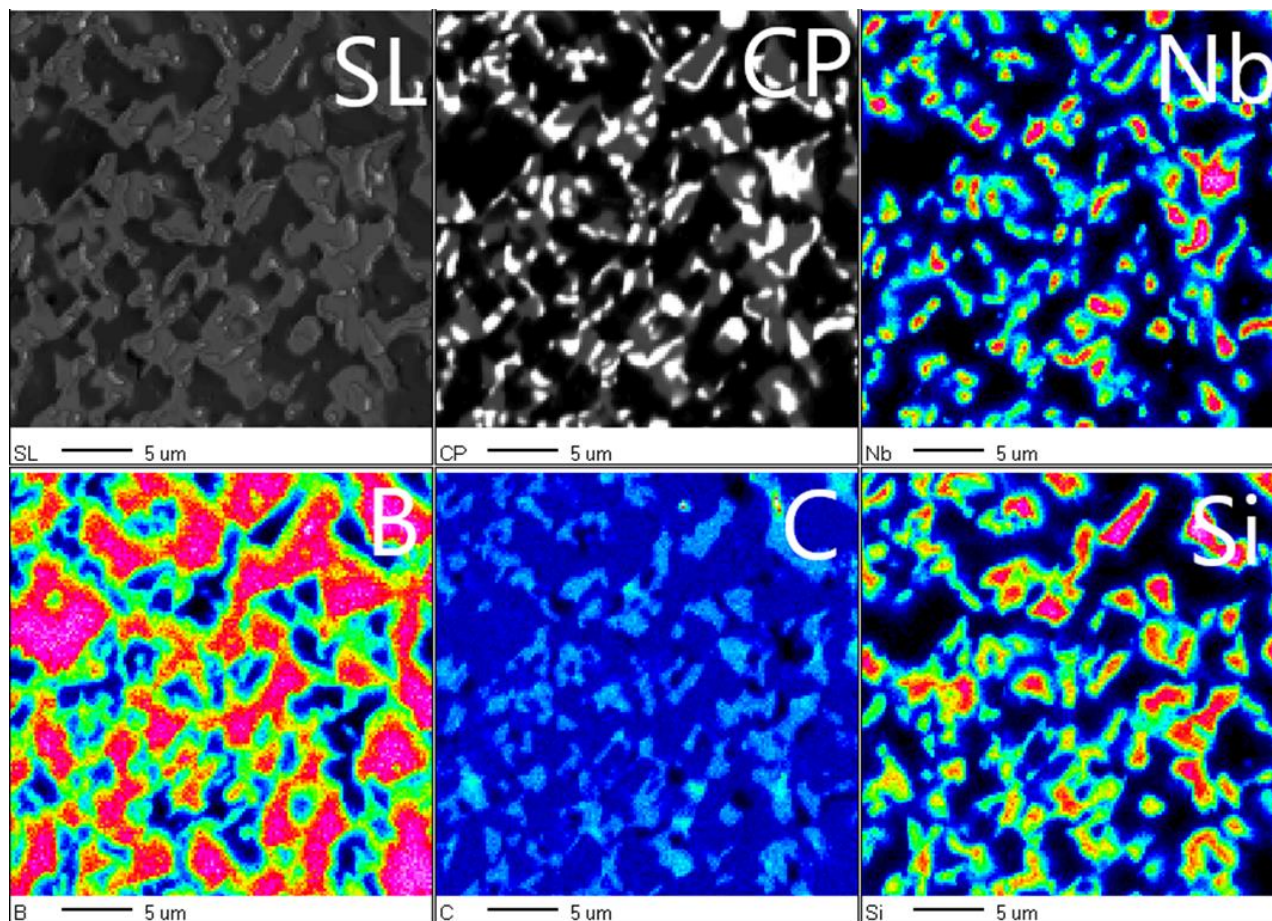


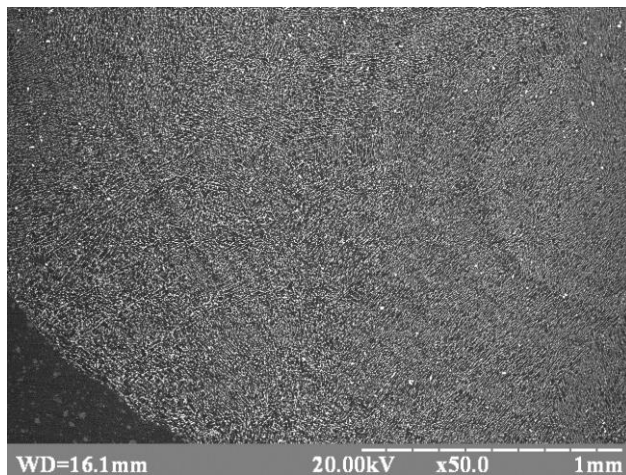
Рисунок 3.19 – WDS-аналіз композита $\text{V}_4\text{C}-15\text{NbB}_2-35\text{SiC}$: SL -- вторинне електронне зображення; CP – обернене розсіяне електронне зображення аналізованої області; досліджуваними елементами є: Nb, B, C, Si [122]

3.4 Дослідження квазіпотрійних евтектичних композитів системи V_4C-TaB_2-SiC

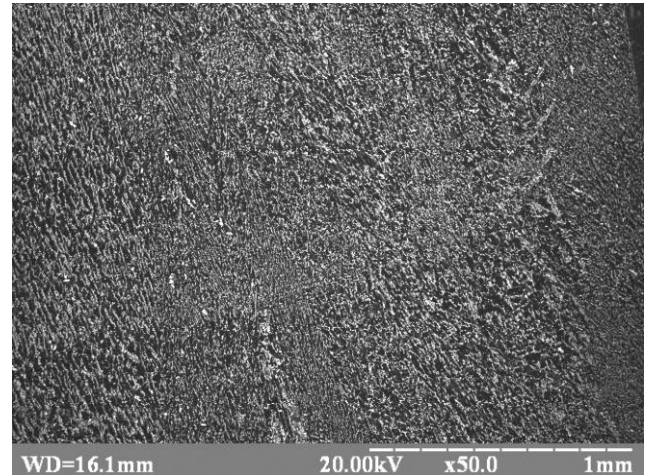
З метою отримання евтектичного складу системи V_4C-TaB_2-SiC були виготовлені методом БЗП композити такого складу (мол. %):

$V_4C-12TaB_2-40SiC$; $V_4C-10TaB_2-40SiC$; $V_4C-8TaB_2-40SiC$.

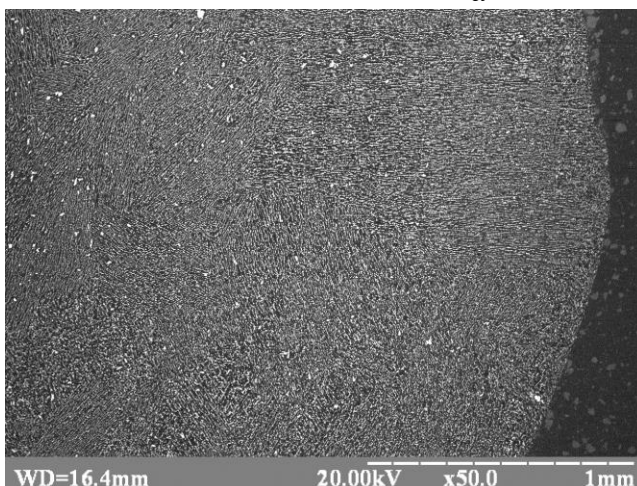
Структури отриманих композитів у поперечному та поздовжньому напрямках зображені на **рис. 3.20**. Для композита $V_4C-12TaB_2-40SiC$ характерний рівномірний розподіл первинних дендритів TaB_2 і трифазової евтектики TE2 (**рис. 3.20 (д)**). Структури, які повністю складаються з трифазової евтектики (V_4C-TaB_2-SiC), відповідають композитам $V_4C-10TaB_2-40SiC$ і $V_4C-8TaB_2-40SiC$. Також присутні окремі невеликі фази TaB_2 , проте їх кількість мізерна.



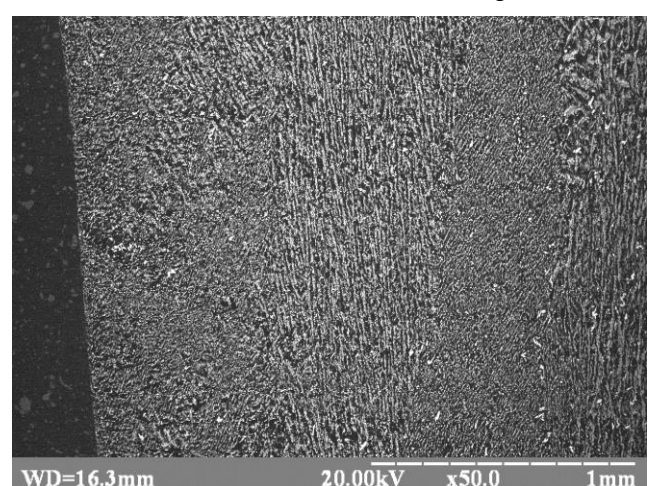
а



б



в



г

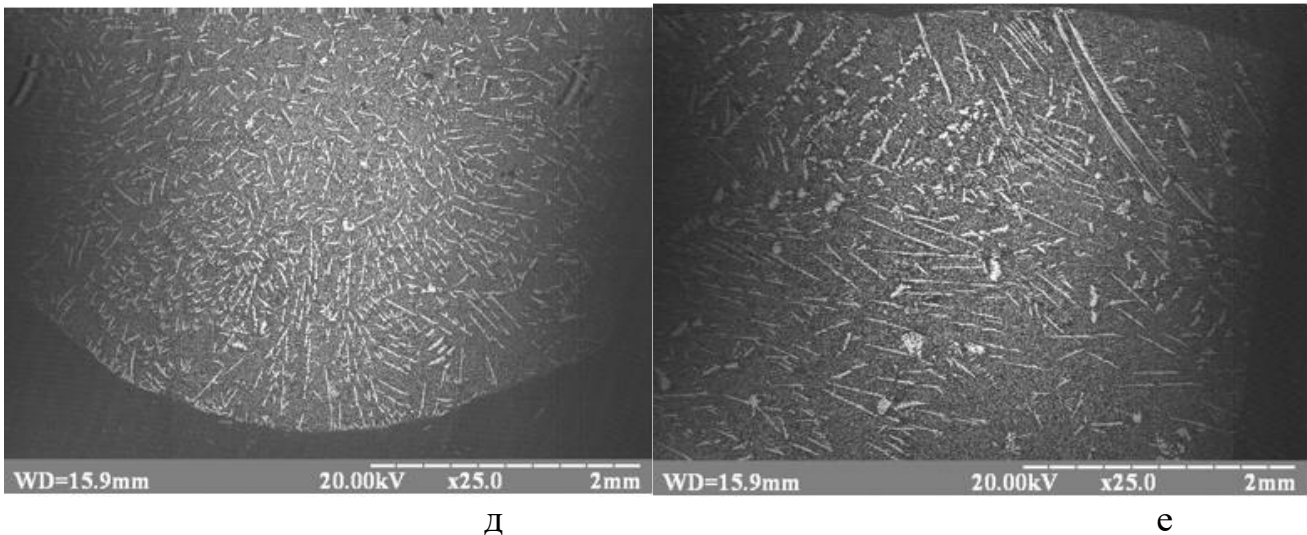


Рисунок 3.20 – Макроструктури евтектичних композитів системи V_4C-TaB_2-SiC у поздовжньому (б, г, е) та поперечному напрямках (а, в, д): а, б – $V_4C-8TaB_2-40SiC$; в, г – $V_4C-10TaB_2-40SiC$; д, е – $V_4C-12TaB_2-40SiC$

Трифазова евтектика (V_4C-TaB_2-SiC) має ламелярну структуру, в якій карбід бору (V_4C – темна фаза) виступає як матриця з рівномірно розподіленими по всьому об'єму включеннями карбіду кремнію (SiC – світло-сіра фаза) та дибориду танталу (TaB_2 – світла фаза) (рис. 3.21). Як і для системи V_4C-NbB_2-SiC , у поздовжньому напрямку чітко спостерігається зменшення диференціювання евтектичних фаз від центра зразка до периферії. (рис. 3.21 (в, г)), що може свідчити також про нерівномірність тепловідводу під час спрямованої кристалізації.

Товщина пластин евтектичних фаз є такою: TaB_2 – 1–2 мкм, SiC – 2–3 мкм, V_4C – 3–6 мкм. Отримані для $V_4C-8TaB_2-40SiC$ значення цілком узгоджуються з даними, отриманими для евтектичних ділянок композита $V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$ за швидкості кристалізації 2 мм/хв. Уздовж напрямку кристалізації спостерігається певна орієнтованість структури, що обумовлена методом отримання композита.

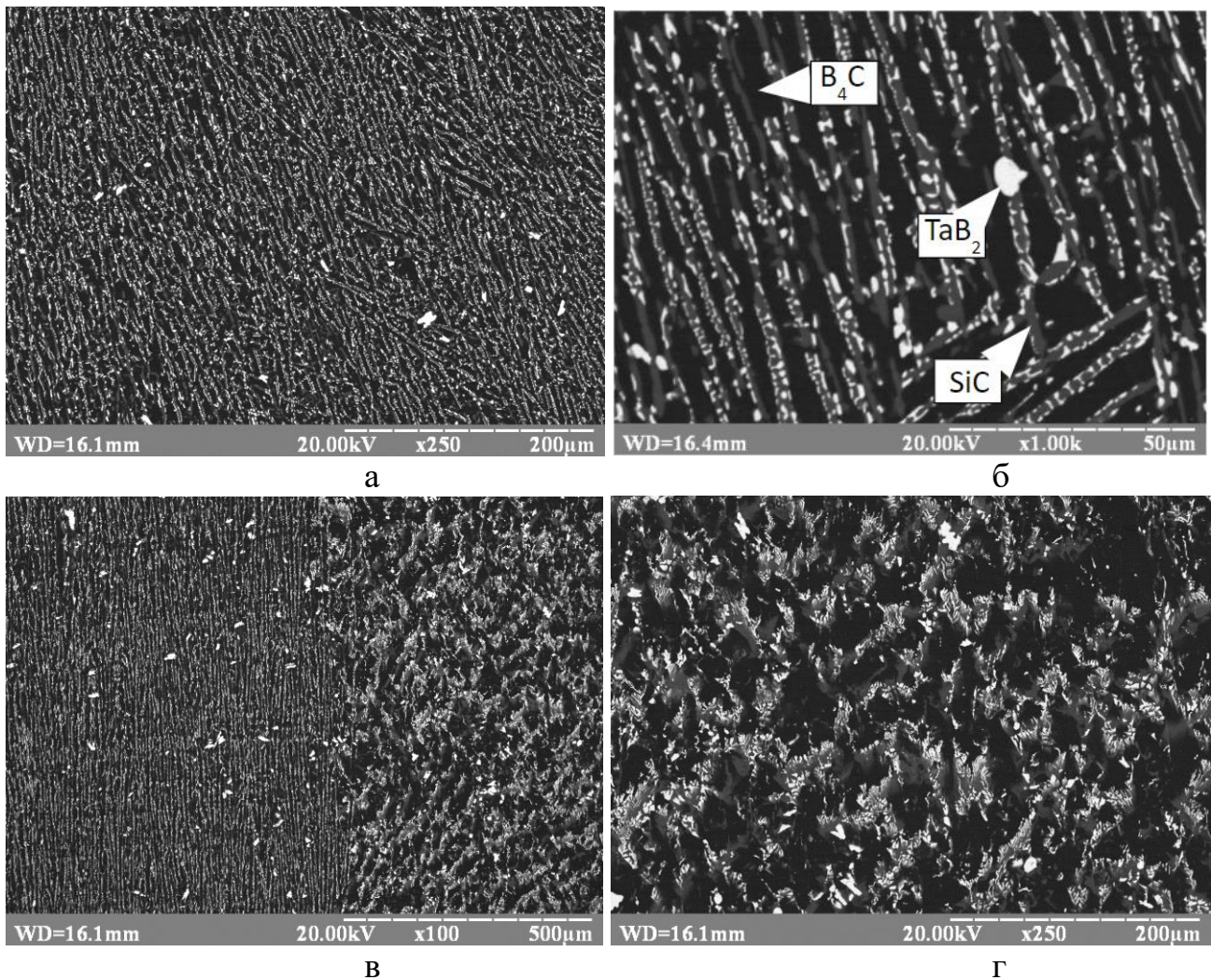


Рисунок 3.21 – Евтектичні структури композита V_4C-TaB_2-SiC : а, б – поперечний напрямок; в, г – поздовжній напрямок

Рентгенофазовий аналіз був проведений як для поперечного, так і для поздовжнього перерізу зразка евтектичного композита $V_4C-8TaB_2-40SiC$ (рис. 3.22). Як видно з дифрактограм, композит складається з таких фаз: карбід кремнію (SiC), карбід бору (B_4C) і диборид танталу (TaB_2); жодних інших фаз не виявлено. Відмінність отриманих дифрактограм пояснюється анізотропією структури композита, отриманого спрямованою кристалізацією. Яскраво виражені піки TaB_2 на дифрактограмах свідчать про наявність текстурованості. Для поздовжнього перерізу спостерігається текстурування TaB_2 у напрямках (001) і (101), тоді як для

поперечного перерізу – у напрямку (100), що характерно для евтектичних композитів систем B_4C-MeB_2-SiC [11–14].

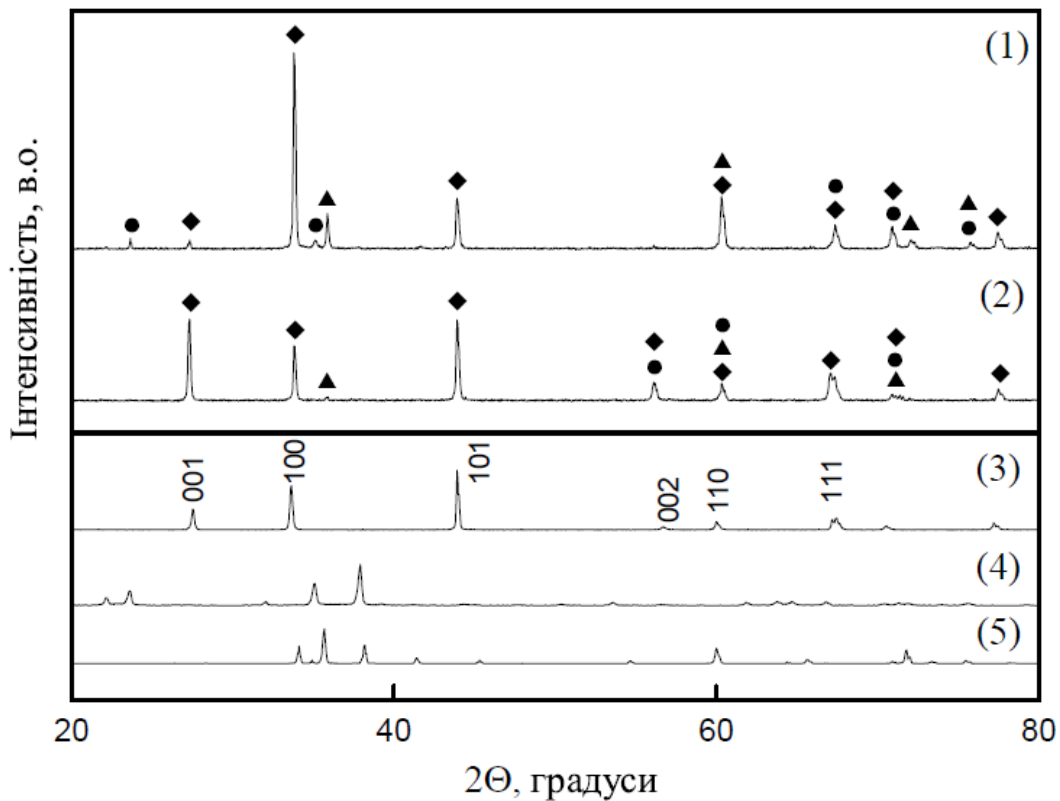


Рисунок 3.22 – Дифрактограма поперечного (1) та поздовжнього (2) перерізів евтектичного композита $B_4C-8TaB_2-40SiC$ (TaB_2 (◆), B_4C (●), SiC (▲)) і порошків вихідних компонентів: TaB_2 (3), B_4C (4), SiC (5)

Для перевірки результатів мікроструктурного аналізу був проведений елементний WDS-аналіз (рис. 3.23). Для фази білого кольору було підтверджено наявність Ta (танталу) і B (бору), для фази сірого кольору – наявність Si (кремнію) та C (вуглецю), для фази чорного кольору – наявність B (бору) та C (вуглецю). Порівняння оберненого розсіяного електронного зображення (CP) із розподілом елементів дає змогу виявити фази, що формують мікроструктуру композита. Оскільки за допомогою рентгенівського аналізу не виявлено жодної фазової взаємодії, ми можемо ідентифікувати білу фазу як TaB_2 , сіру фазу – як SiC та чорну фазу – як B_4C .

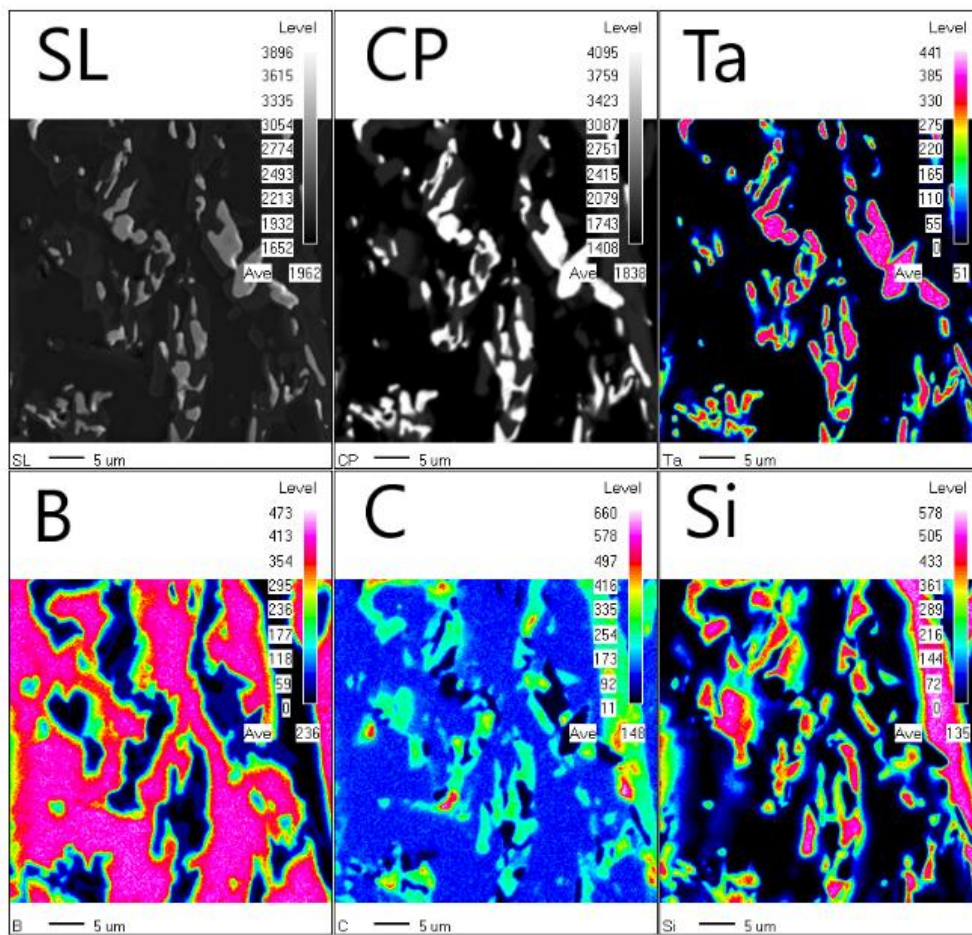


Рисунок 3.23 – Елементний WDS-аналіз для евтектичного композита $V_4C_5-8TaB_2-40SiC$ (мол. %); SL – вторинне електронне зображення; CP – обернене розсіяне електронне зображення аналізованої області; досліджуваними елементами є: Ta, B, C, Si

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Методом зонної плавки було експериментально отримано композити системи V_4C-TaB_2-SiC та V_4C-NbB_2-SiC .

2. Було досліджено мікроструктура та фазовий склад таких систем (мол. %):

$32V_4C-30NbB_2-38SiC$, $46V_4C-27NbB_2-27SiC$, $46V_4C-27NbB_2-27SiC$, $40V_4C-27NbB_2-33SiC$, $40V_4C-29NbB_2-31SiC$, $37V_4C-29NbB_2-34SiC$, $38V_4C-35NbB_2-27SiC$, $31V_4C-35NbB_2-34SiC$, $50V_4C-20NbB_2-30SiC$, $45V_4C-20NbB_2-35SiC$, $50V_4C-20NbB_2-30SiC$, $49V_4C-18NbB_2-33SiC$, $50V_4C-15NbB_2-35SiC$, $45V_4C-15NbB_2-40SiC$, $50V_4C-20TaB_2-30SiC$, $50V_4C-15TaB_2-35SiC$, $55V_4C-15TaB_2-40SiC$, $48V_4C-12TaB_2-40SiC$, $50V_4C-10TaB_2-40SiC$, $52V_4C - 8TaB_2-40SiC$, $27V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$.

3. Дослідження евтектичних ділянок за допомогою кількісного металографічного аналізу дало змогу визначити орієнтовний евтектичний склад систем V_4C-TaB_2-SiC і V_4C-NbB_2-SiC . Для системи V_4C-NbB_2-SiC був виявлений вірогідний евтектичний склад, який лежить у межах: $V_4C-(15-20)NbB_2-(33-40)SiC$ (мол. %). Для системи V_4C-TaB_2-SiC був розрахований вірогідний евтектичний склад, який лежить у межах: $V_4C-(8-12)TaB_2-(38-42)SiC$.

4. Методами рентгенофазового та металографічного аналізу було підтверджено отримання трифазових евтектичних композитів систем V_4C-TaB_2-SiC і V_4C-NbB_2-SiC уздовж усього зразка.

РОЗДІЛ 4
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ
 B_4C-NbB_2-SiC ТА B_4C-TaB_2-SiC

Механічні характеристики спрямовано закристалізованих композитів суттєво залежать від мікроструктури, кристалічної орієнтації та текстурованості [40-41, 93]. Один з ефективних методів підвищення механічних характеристик композита – це отримання структури мультифзових евтектик. Розмір включень евтектичних складових у цьому випадку відіграє важливу роль. У даному розділі розглядаються фізико-механічні властивості композитів B_4C-NbB_2-SiC і B_4C-TaB_2-SiC та вплив швидкості кристалізації на формування структури спрямовано закристалізованих сплавів.

4.1 Фізико-механічні властивості композитів системи B_4C-NbB_2-SiC

4.1.1 Мікромеханічні властивості композитів $32B_4C-30NbB_2-38SiC$ залежно від швидкості вирощування

Дослідження ділянок із трифазовою евтектичною структурою композита $32B_4C-30NbB_2-38SiC$, отриманого за різних швидкостей кристалізації, показало, що вони мають пластинчасту структуру (рис. 4.1). Порівняння евтектичних мікроструктур композитів, одержаних у різних умовах, показало, що збільшення швидкості кристалізації призводить до зміни морфології включень від пластинчастої до більш ламелярної, а також до закономірного зменшення розмірів структурних складових [40]. Найбільші розміри фаз на евтектичних ділянках спостерігаються для карбиду бору (9,5–5,2 мкм), дещо менші – для карбиду кремнію (7–4 мкм), а найменшими є включення фази дибориду ніобію (5,6–3 мкм). Найменший розмір фаз спостерігається в зразку, виготовленому за найвищої швидкості кристалізації, який був отриманий при зриві «краплі» під час безтигельної зонної плавки (рис. 4.2) [120].

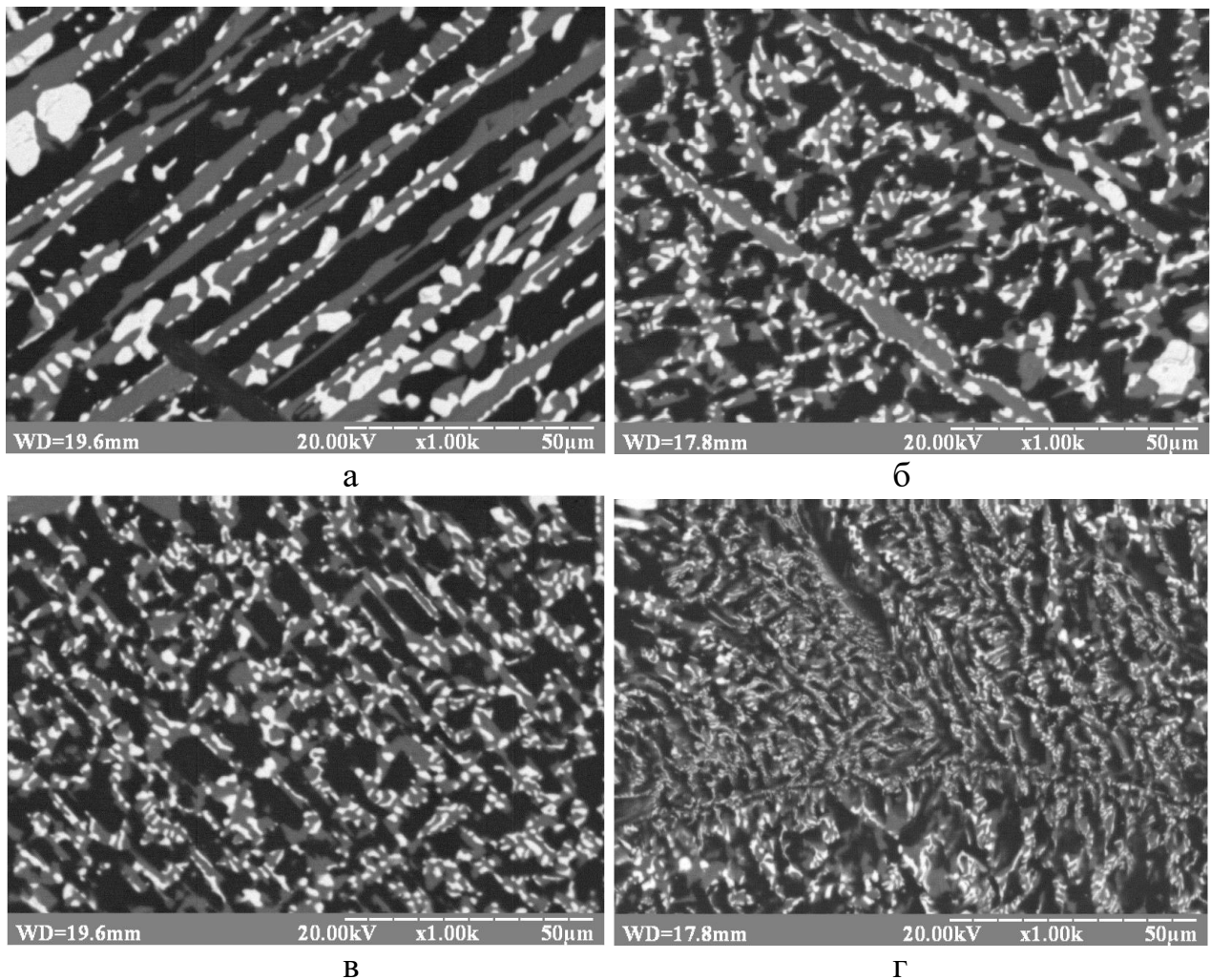


Рисунок 4.1 – Мікроструктура ділянок трифазової евтектики у композиті V_4C-NbB_2-SiC , отриманому за різних швидкостей кристалізації: а – 1 мм/хв; б – 2 мм/хв; в – 3 мм/хв; г – «крапля»

При зростанні швидкості руху зони розплаву під час безтигельної зонної плавки відбувається віддалення фронту кристалізації від нагрівника. Виділення тепла в зразку під дією плавильного індуктора зменшується, а осьовий градієнт поблизу фронту кристалізації збільшується. Це зумовлює збільшення температурного градієнта в зразку та зростання переохолодження в розплаві, що призводить до зменшення розміру структурних складових [40, 123].

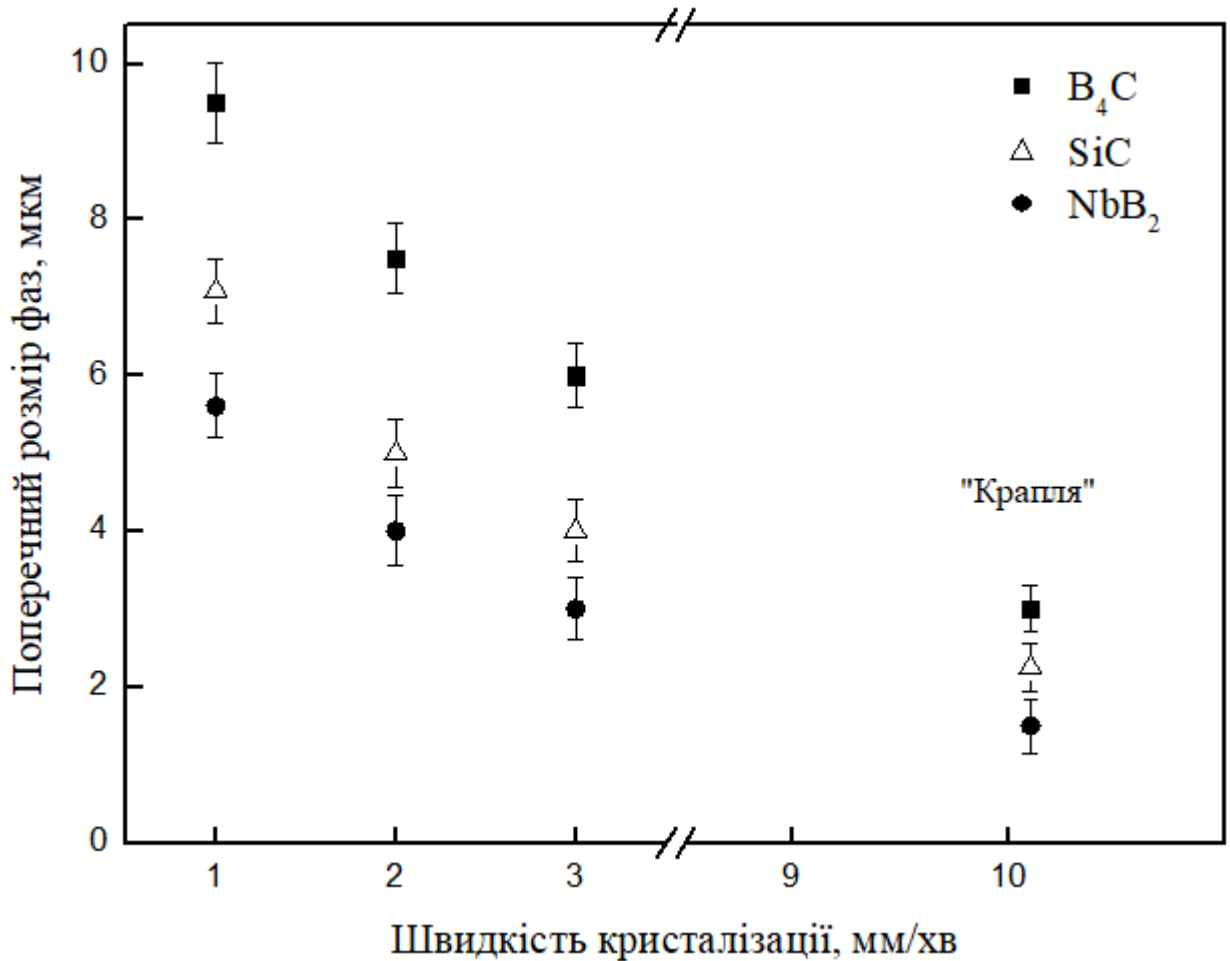


Рисунок 4.2 – Залежність розміру включень на ділянках трифазової евтектики композита B_4C-NbB_2-SiC від швидкості кристалізації

Експериментальні дослідження мікромеханічних властивостей показали, що твердість за Віккерсом (HV) і тріщиностійкість (K_{1c}) для композитів $32B_4C-30NbB_2-38SiC$ (рис. 4.3) зростають зі збільшенням швидкості кристалізації, як у поздовжньому, так і в поперечному до вирощування напрямках, і становлять відповідно 31–36 ГПа та 4–5,1 МПа·м^{1/2} за навантаження на індентор 9,81 Н. Це можна пояснити збільшенням дефектності структури та зменшенням розмірів структурних складових (рис. 4.1) з підвищенням швидкості кристалізації [120].

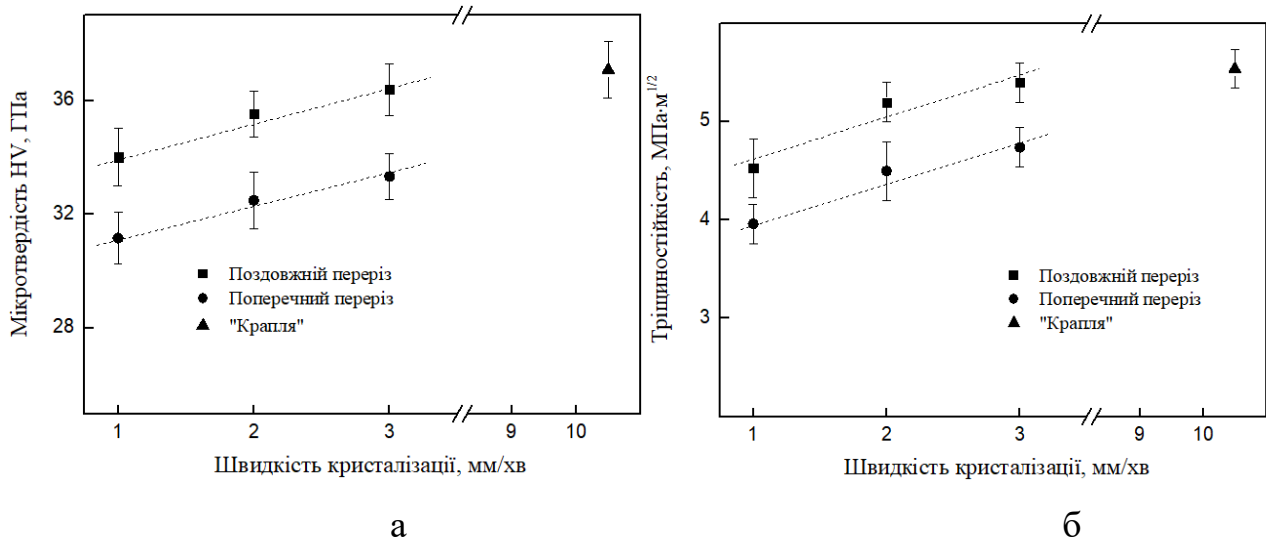


Рисунок 4.3 – Мікромеханічні характеристики композита 32B₄C-30NbB₂-38SiC: а – мікротвердість; б – тріщиностійкість [120]

Зменшення розмірів включень дибориду ніобію та карбиду кремнію, а також відстані між ними за однакової об'ємної частки є наслідком збільшення їх кількості в матричній фазі карбиду бору, а отже, і кількості міжфазових поверхонь розділу в композиті. Таким чином, збільшення твердості з підвищенням швидкості кристалізації спрямовано закристалізованого сплаву 32B₄C-30NbB₂-38SiC (мол. %) відбувається подібно до правила Холла–Петча [124]. Що стосується K_{1c}, то зменшення розмірів включень сприяє зменшенню критичного розміру зародкової тріщини, яка може утворитися за навантаження. Це також є характерним для спрямовано закристалізованих керамічних евтектик і сприяє підвищенню їх механічних властивостей [40].

Значення HV та K_{1c} у поперечному перерізі дещо менші, ніж у поздовжньому (рис. 4.3 (б)), що пояснюється анізотропією властивостей, спричиненою спрямованою кристалізацією зразків. Найбільші значення HV та K_{1c} має зразок, який закристалізувався у вигляді «краплі»: 37 ГПа та 5,54 МПа·м^{1/2} відповідно [120].

Аналіз траєкторії поширення тріщини після індентування показав (рис. 4.4), що найбільш легко тріщина проходить по ділянках матричної фази карбиду бору або включень карбиду кремнію, які мають у чистому вигляді досить невисоку

тріщиностійкість – до $3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [21]. Проте наявність у структурі включень SiC і NbV₂ приводить, як правило, або до зміни напрямку руху, тобто відхилення тріщини, або взагалі до її зупинки, що своєю чергою сприяє підвищенню енергії руйнування і, отже, тріщиностійкості композита [120].

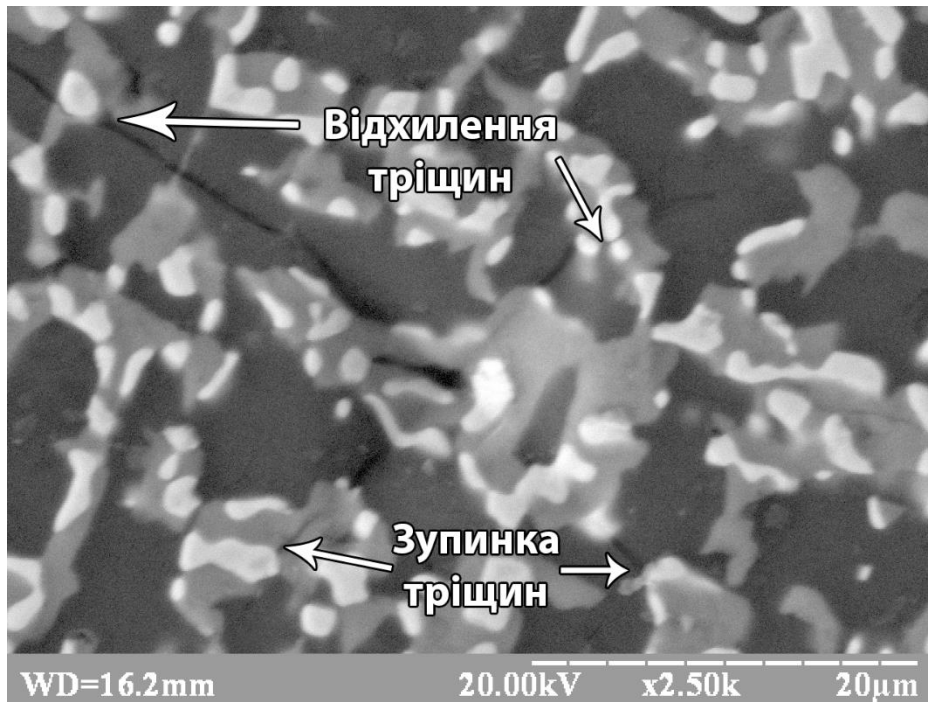


Рисунок 4.4 – Поширення тріщини в композиті 32B₄C-30NbV₂-38SiC

4.1.2 Мікромеханічні властивості композитів B₄C-20NbV₂-30SiC, B₄C-18NbV₂-35SiC, B₄C-15NbV₂-35SiC

На **рис. 4.5 (а)** показані результати вимірювань твердості за Віккерсом для спрямовано закристалізованих композитів B₄C-15NbV₂-35SiC, B₄C-18NbV₂-33SiC і B₄C-20NbV₂-30SiC у поздовжніх та поперечних напрямках. Спостерігалось планомірне зростання твердості зі збільшенням ступеня регулярності ТЕ уздовж усього зразка. Загалом твердість досліджених композитів знаходиться в межах 32–36 ГПа. Наприклад, для композита B₄C-20NbV₂-30SiC індентор, що потрапляє в області великих дендритів NbV₂, залишає більший відбиток, що зумовлює зменшення HV. Твердість композита B₄C-15NbV₂-35SiC, де структура являє собою тільки трифазову евтектику ТЕ, становить 35,8 ГПа за навантаження 9,8 Н. Це

найбільше значення серед досліджених композитів, що пояснюється рівномірною мікроструктурою сплаву з найменшими розмірами структурних складових. Це підтверджується результатами для евтектичних композитів B_4C-TiB_2 [1, 125, 126]. Отримані значення твердості близькі до значень твердості потрійного евтектичного композита системи B_4C-HfB_2-SiC (35,7 ГПа), отриманого Р. Ту та ін. [14]. Для композита ТЕ значення твердості також розраховували за правилом сумішей з урахуванням HV окремих компонентів: B_4C (38 ГПа) [21], SiC (28 ГПа) [31] та NbB_2 (21 ГПа) [126]. Отримане значення (33,19 ГПа) досить близьке до експериментальних результатів.

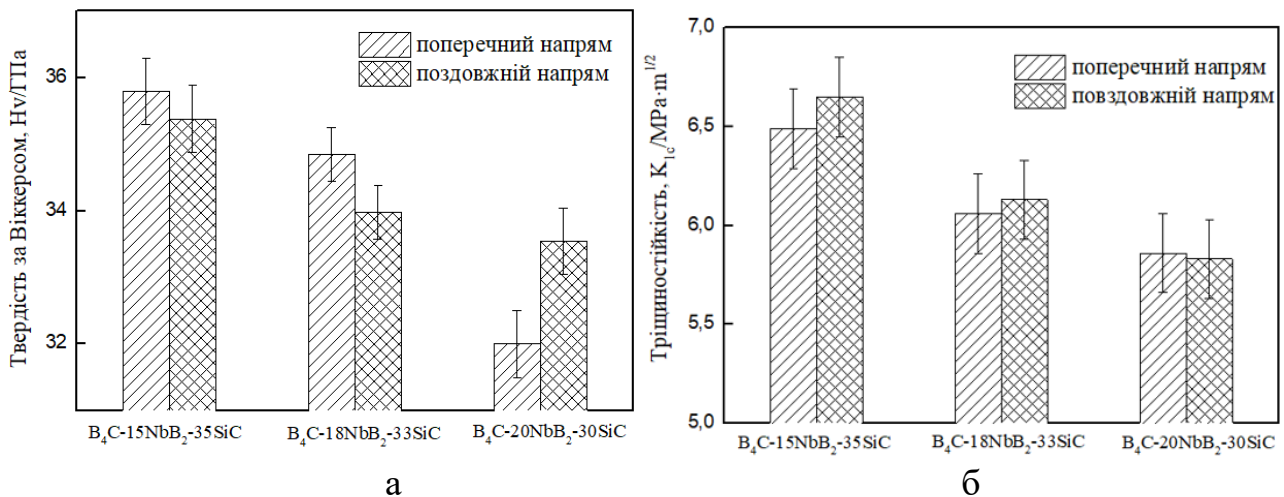


Рисунок 4.5 – Мікромеханічні властивості композитів B_4C-NbB_2-SiC : а – твердість за Віккерсом; б – тріщиностійкість [122]

На рис. 4.5 (б) показані результати вимірювань тріщиностійкості композитів системи B_4C-NbB_2-SiC , обчисленої за рівнянням (2.2). Спостерігається підвищення тріщиностійкості зі збільшенням частки регулярної структури ТЕ у композитах. На рис. 4.6 показані зображення радіальної тріщини навколо відбитка Віккерса. У поперечному напрямку картина руйнування демонструє симетричні, чітко визначені тріщини (рис. 4.6 (а, б)) Тріщиностійкість оцінювалась на основі довжини тріщин, твердості та модуля пружності матеріалу. Подібні відбитки на поздовжніх перерізах призвели до асиметричного малюнка тріщини (рис. 4.6 (в, г)). Тріщини, паралельні фазовим пластинам, важко поширювались і мали

тенденцію до відхилення від прямої траєкторії з подальшим затуханням (рис. 4.6 (в, г)). Тріщини в перпендикулярному напрямку чітко визначені й поширюються переважно через фазу матриці V_4C із деякими відхиленнями як на фазах SiC , так і на фазах NbV_2 (рис. 4.6 (в, г)). Відхилення тріщини є відомим механізмом зміцнення в спрямовано закристалізованих керамічних евтектиках [107, 127]. Така поведінка зумовлена наявністю залишкових напружень, спричинених різницею коефіцієнтів теплового розширення у фазових компонентах. Різницю в поведінці руйнування в паралельному та перпендикулярному напрямках можна пояснити анізотропією коефіцієнтів теплового розширення у фазових компонентах і текстури, що приводить до різниці значень залишкових напружень в обох напрямках [107]. Таким чином, тріщиностійкість у поздовжньому напрямку оцінювали в обох напрямках відносно поширення тріщин та розраховували їхні середні значення (рис. 4.5 (б)). Композит зі структурою TE має найвище значення тріщиностійкості $K_{Ic} = 6,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, що може бути зумовлено наявністю однорідної регулярної тонко диференційованої евтектичної структури, а також високих залишкових напружень. Отримані експериментальні значення тріщиностійкості вищі, ніж для спрямованого закристалізованого композита системи V_4C-TiB_2-SiC (близько $4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) [12] і близькі до значень для отриманого потрійного евтектичного композита системи V_4C-HfV_2-SiC ($6,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) [14]. Значення HV та K_{Ic} у поперечному і поздовжньому напрямках дещо відрізняються, що пояснюється мікроструктурною анізотропією та, можливо, кристалографічною текстурою, а також властивостями спрямовано закристалізованих сплавів [128].

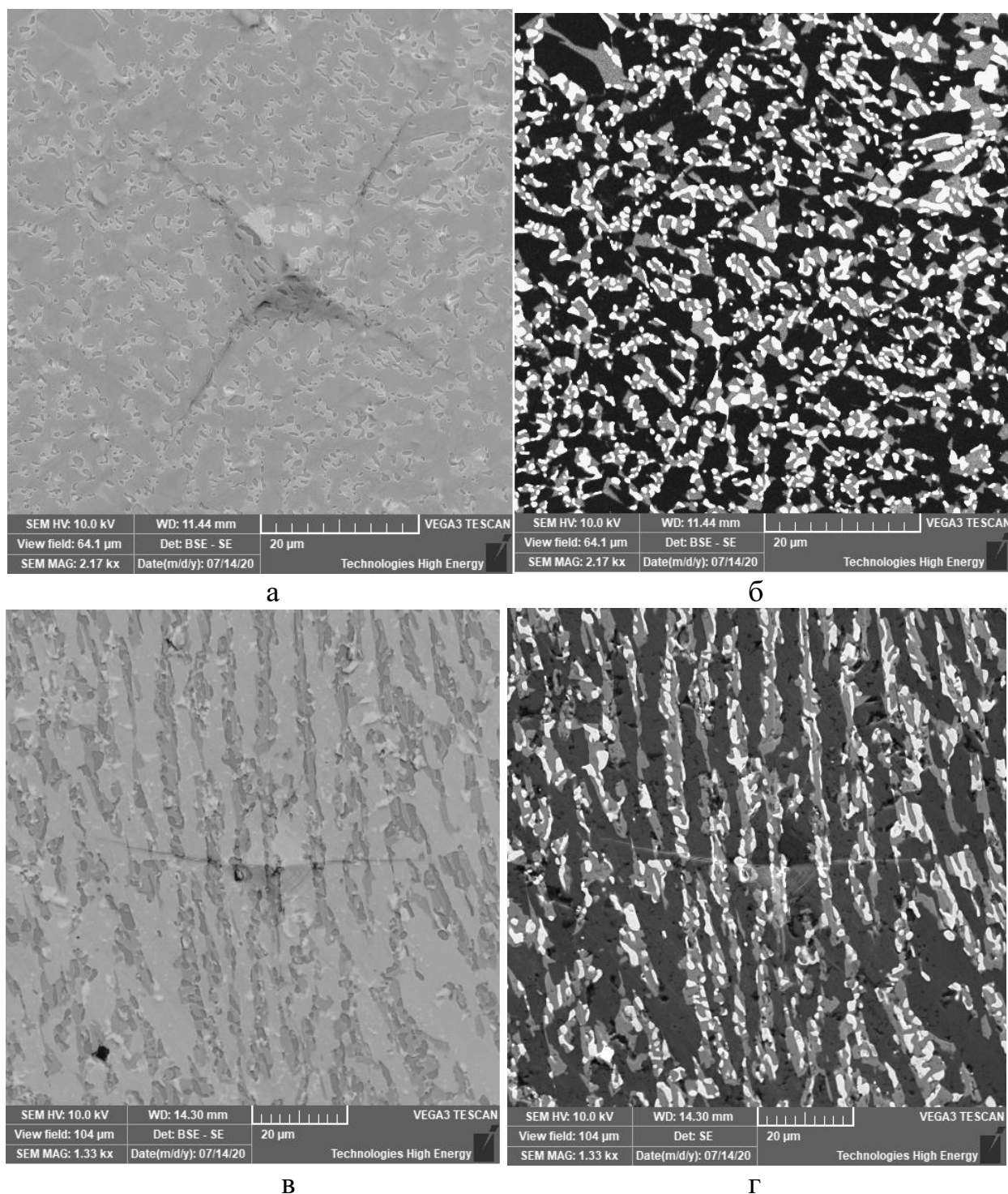


Рисунок 4.6 – Поширення радіальної тріщини після індентування (9,8 Н) у поперечному (а, б) та поздовжньому (в, г) напрямка для композита $\text{B}_4\text{C}-15\text{NbB}_2-35\text{SiC}$ (мол. %). Зображення (а) та (в) отримували з використанням вторинних електронів у скануючому електронному мікроскопі [122]

4.1.3 Дослідження міцності на згин за кімнатної температури

Дослідження міцності на згин для композита $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ проведено для зразків, отриманих за різних швидкостей кристалізації. Експериментальні дослідження показали, що збільшення швидкості вирощування до 3 мм/хв закономірно приводить до підвищення міцності на триточковий згин до 252 МПа (рис. 4.7). Таку поведінку можна пояснити зменшенням диференціювання структури зі зростанням швидкості кристалізації (рис. 4.1) і, як наслідок, збільшенням кількості міжфазових границь та зменшенням розмірів критичних дефектів у фазових складових композита [14]. Для композита $\text{B}_4\text{C}-20\text{NbB}_2-30\text{SiC}$ була отримана міцність на згин 313 ± 14 МПа, що майже в 2 рази більше, ніж для евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C}-30\text{TiB}_2$ (мол. %) – близько 175 МПа [55].

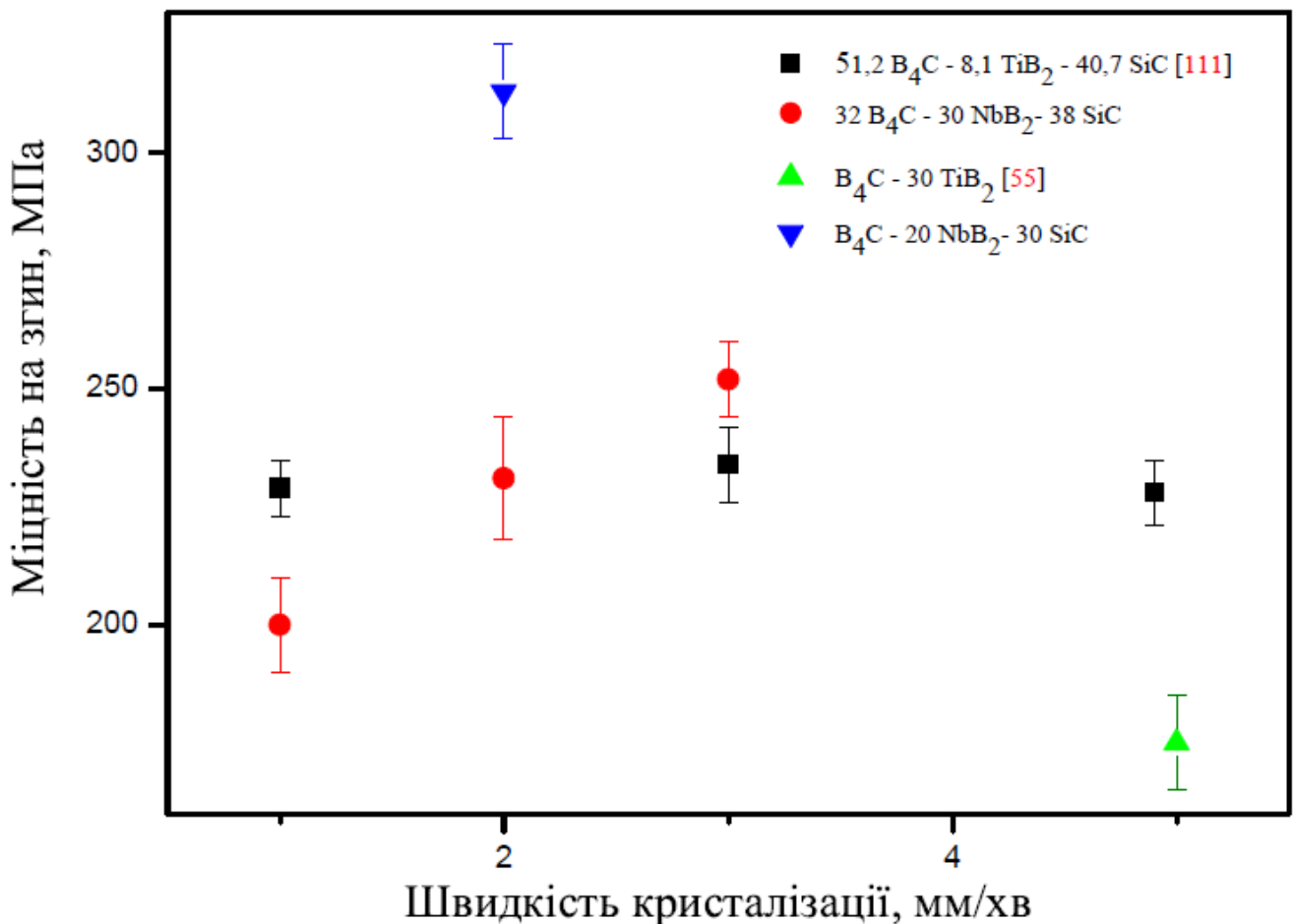
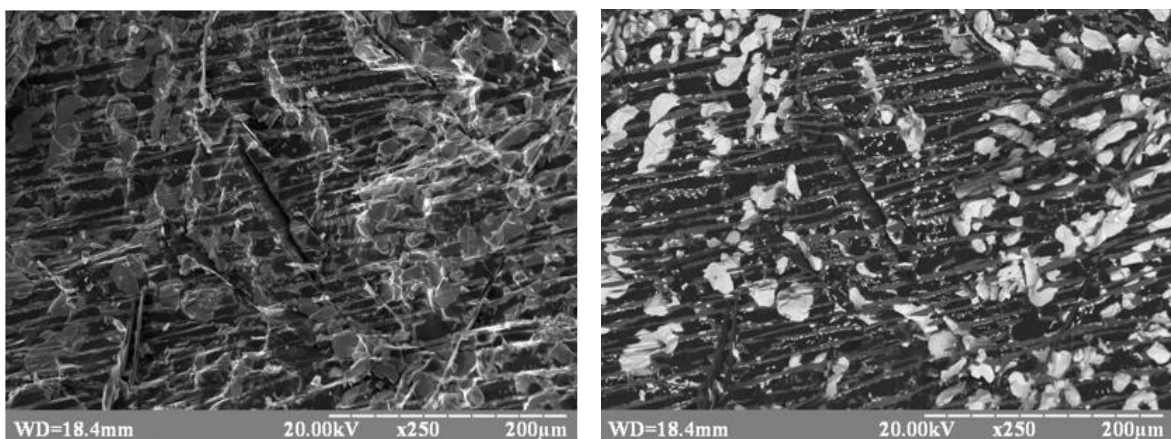


Рисунок 4.7 – Міцність на згин спрямовано закристалізованих композитів

Порівняння значень міцності на згин одержаних композитів та інших спрямовано закристалізованих сплавів на основі карбиду бору показало, що найбільші значення міцності (313 МПа) спостерігаються для композита $V_4C-20NbB_2-30SiC$. Так, для композита $51,2V_4C-8,1TiB_2-40,7SiC$ (мол. %), незалежно від швидкості кристалізації, середнє значення міцності на згин становить приблизно 229 МПа [111]. Отримані нами дані свідчать, що композити системи V_4C-NbB_2-SiC можуть мати перспективу використання як різальні та зносостійкі матеріали.

Фрактографічні дослідження зразків композитів системи V_4C-NbB_2-SiC , випробуваних за кімнатної температури, вказують на чисто крихке руйнування і не показують видимої пластичної деформації (рис. 4.8). На рис. 4.9 зображені поверхня руйнування і траєкторія поширення тріщин композита $V_4C-20NbB_2-30SiC$. Встановлено, що поширення тріщин у матричній фазі відбувається не прямолінійно, а «зигзагоподібно», що підтверджується даними роботи [12]. Поширення тріщини по зигзагоподібній траєкторії показано на рис. 4.9 (б, в). Спостерігаються механізми відхилення тріщин (рис. 4.9 (б, в, г)) та мостикування (рис. 4.9. (б)) по траєкторії поширення тріщини, що підвищує енергію руйнування і, як наслідок, тріщиностійкість композита.



а

б

Рисунок 4.8 – Мікроструктури зламів композита $32V_4C-30NbB_2-38SiC$: а – режим вторинних електронів; б – режим відбитих електронів

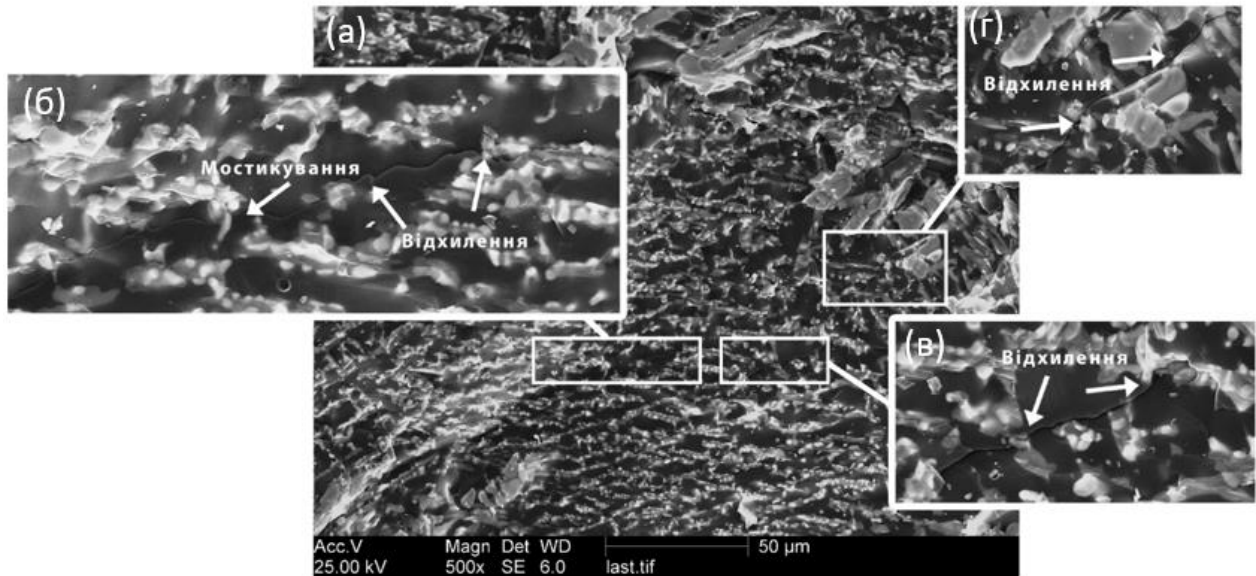


Рисунок 4.9 – Мікроструктура поверхні руйнування і траєкторії поширення тріщин у композиті $V_4C-20NbB_2-30SiC$ після випробування на міцність на згин за кімнатної температури [122]

4.1.4 Визначення модуля Юнга

Модуль Юнга визначався імпульсним методом для евтектичних композитів: $V_4C-15NbB_2-35SiC$ і $V_4C-15NbB_2-40SiC$. Відповідно до результатів експериментальними дослідженнями, модуль Юнга в поздовжньому напрямку вирощування композитів становить 462 ± 3 та 467 ± 2 ГПа для композитів $V_4C-15NbB_2-35SiC$ та $V_4C-15NbB_2-40SiC$ відповідно. Отримані значення задовільно корелюють з розрахунками модуля Юнга за правилом сумішей, які дають значення 473 та 471 ГПа відповідно. Відхилення експериментальних та розрахункових даних може обумовлюватися мікроструктурною та кристалографічною текстурою композитів.

4.1.5 Визначення питомої електропровідності

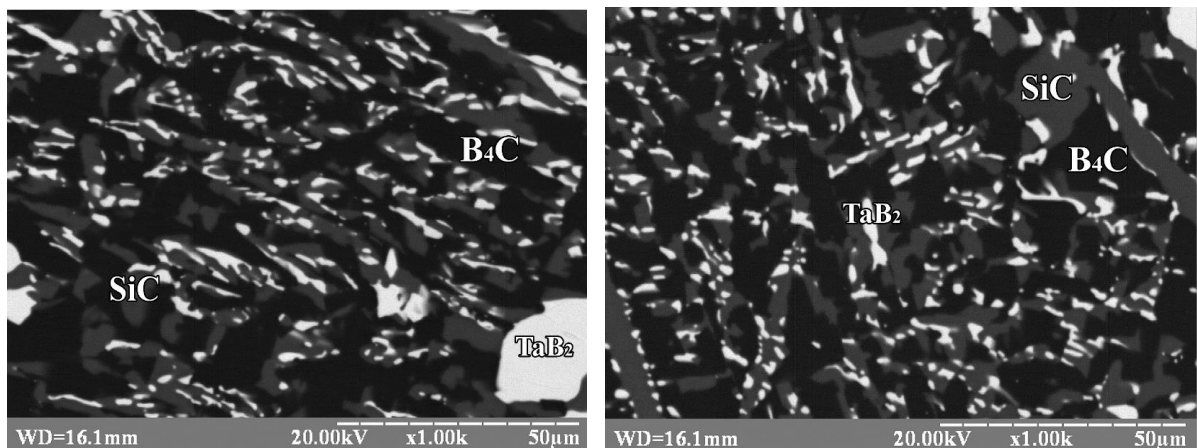
Вимірювання питомої електропровідності проводилося для евтектичних композитів: $V_4C-15NbV_2-35SiC$ і $V_4C-15NbV_2-40SiC$. Результати досліджень для повздовжнього напрямку вирощування показали, що зразки композита $V_4C-15NbV_2-40SiC$ мають електропровідність $3,47 \pm 0,08 \cdot 10^4$ См/м, тоді як значення питомої електропровідності зразків композита $V_4C-15NbV_2-35SiC$ – $2,85 \cdot 10^4$ См/м. Отримані результати можна пояснити тим, що композит $V_4C-15NbV_2-40SiC$ має більш досконалу та текстуровану структуру. Також збільшення вмісту карбіду кремнія, електропровідність якого більша від V_4C , сприяє збільшенню електропровідності композиту. Питома електропровідність композита V_4C-NbV_2-SiC є набагато вищою, ніж у V_4C , SiC , проте нижчою, ніж у NbV_2 [129, 130]. Отримані значення є дещо нижчими, ніж у евтектичного спрямовано закристалізованого композита $V_4C-8,1TiV_2-40,7SiC$, електропровідність якого знаходиться на рівні $6-9 \cdot 10^4$ См/м [12]. Якщо порівнювати електропровідність досліджуваних композитів та двофазового евтектичного композита V_4C-TiV_2 , то для V_4C-TiV_2 її значення на порядок вищі – $5,4 \cdot 10^5$ См/м, що пояснюється значним об'ємним вмістом TiV_2 , кількість якого істотно впливає на загальні значення електропровідності композита [93, 131]. Питома електропровідність композитів V_4C-NbV_2-SiC є набагато вищою за 100 См/м, необхідних для електроерозійної обробки матеріалу, а отже, ці композити можуть бути оброблені електроерозійним різанням.

4.2 Фізико-механічні властивості композитів системи B_4C-TaB_2-SiC

4.2.1 Мікромеханічні властивості композитів $27B_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$ залежно від швидкості вирощування

На **рис. 4.10** зображені евтектичні ділянки композита $27B_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$, отриманого за різних швидкостей кристалізації. Трифазові евтектичні ділянки мають ламелярну структуру, в якій карбід бору (B_4C – темна фаза) виступає як матриця з рівномірно розподіленими по всьому об'єму включеннями карбіду кремнію (SiC – світло-сіра фаза) та дибориду танталу (TaB_2 – світла фаза). Як видно з рисунка, диборид танталу утворюється переважно на SiC [121].

Дослідження евтектичних структур виявило закономірне зменшення розміру структурних складових зі збільшенням швидкості кристалізації. Найбільший розмір фази в евтектичних ділянках має карбід бору (8,54–2,24 мкм), потім – карбід кремнію (5,53–1,45 мкм), і нарешті – диборид танталу (4,17–1 мкм). У зразка, отриманого при зриві «краплі», спостерігається найменший розмір структурних складових, що можна пояснити підвищеною швидкістю кристалізації (**рис. 4.11**). Зі збільшенням швидкості кристалізації збільшується площа ділянок трифазової евтектики. Особливо яскраво це спостерігається для зразка «краплі», що обумовлено збільшенням температурного градієнта [121].



а

б

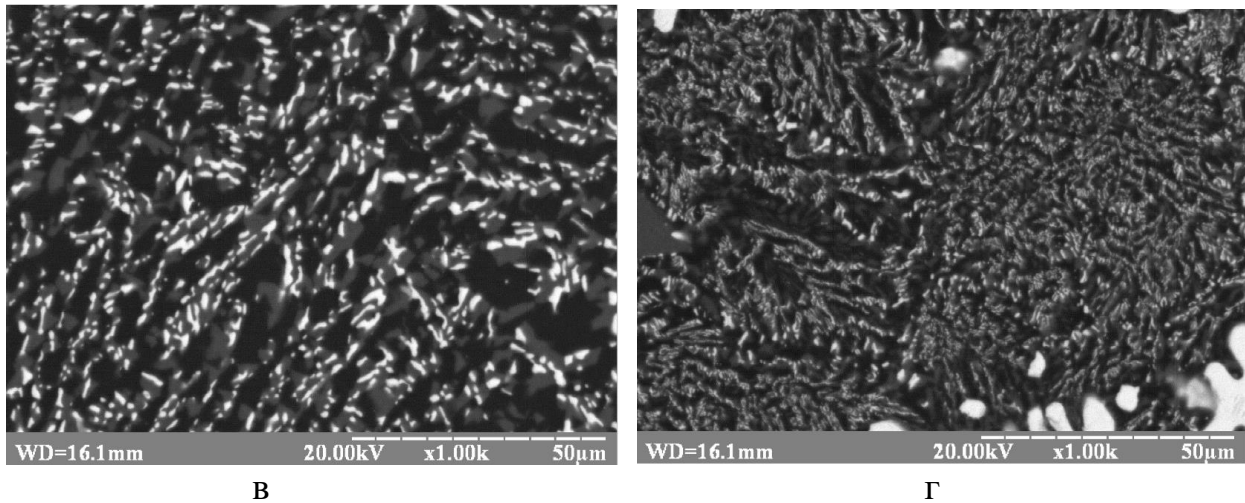


Рисунок 4.10 – Мікроструктура евтектичних ділянок композита $27\text{B}_4\text{C}-25,5\text{TaB}_2-47,5\text{SiC}$, вирощеного за різних швидкостей кристалізації: а – 1 мм/хв; б – 2 мм/хв; в – 3 мм/хв; г – «крапля» [121]

Однією з переваг спрямовано закристалізованих композитів є те, що розмір фазових складових у мікроструктурі може систематично контролюватися регулюванням швидкості кристалізації [40]. Відповідно, з підвищенням швидкості кристалізації час для дифузії розчинених компонентів на фронті кристалізації повинен зменшуватися. Це своєю чергою приводить до зменшення диференціювання евтектичних фаз. Взаємозв'язок між швидкістю кристалізації (V) та лінійним параметром евтектичної структури (λ) для евтектичних сплавів можна представити таким чином [92]:

$$\lambda^2 \times V = K, \quad (4.1)$$

де K – константа пропорційності.

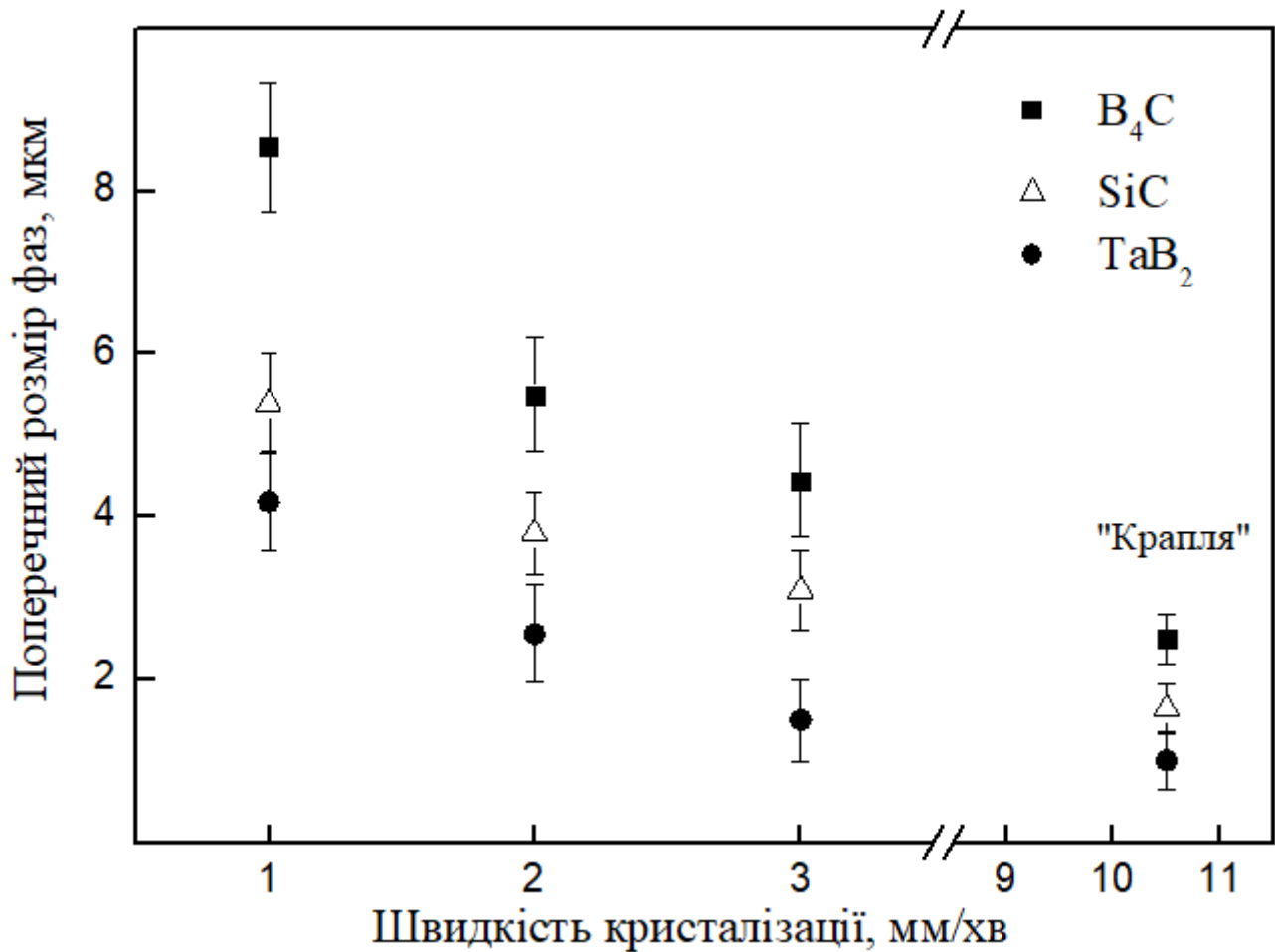


Рисунок 4.11 – Залежність розміру фаз на евтектичних ділянках композита $27\text{B}_4\text{C}-25,5\text{TaB}_2-47,5\text{SiC}$ від швидкості кристалізації

Залежність лінійного параметра λ від оберненого квадрата кореня швидкості кристалізації побудовано як для B_4C , так і для двофазової структурної складової ($\text{SiC}-\text{TaB}_2$) трифазової евтектики ($\text{B}_4\text{C}-\text{TaB}_2-\text{SiC}$) (рис. 4.12). З рис. 4.12 видно чітку лінійну залежність. Якщо спроєкувати значення λ_1 та λ_2 для «краплі» на лінійну залежність, то отримаємо значення її швидкості кристалізації, яке дорівнює близько 10,6 мм/хв. Відповідно до (4.1) був розрахований коефіцієнт K . Для B_4C і для двофазової структурної складової ($\text{SiC} + \text{TaB}_2$) композита $27\text{B}_4\text{C}-25,5\text{TaB}_2-47,5\text{SiC}$ він становить $1,02 \cdot 10^{-15}$ та $4,86 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$ відповідно.

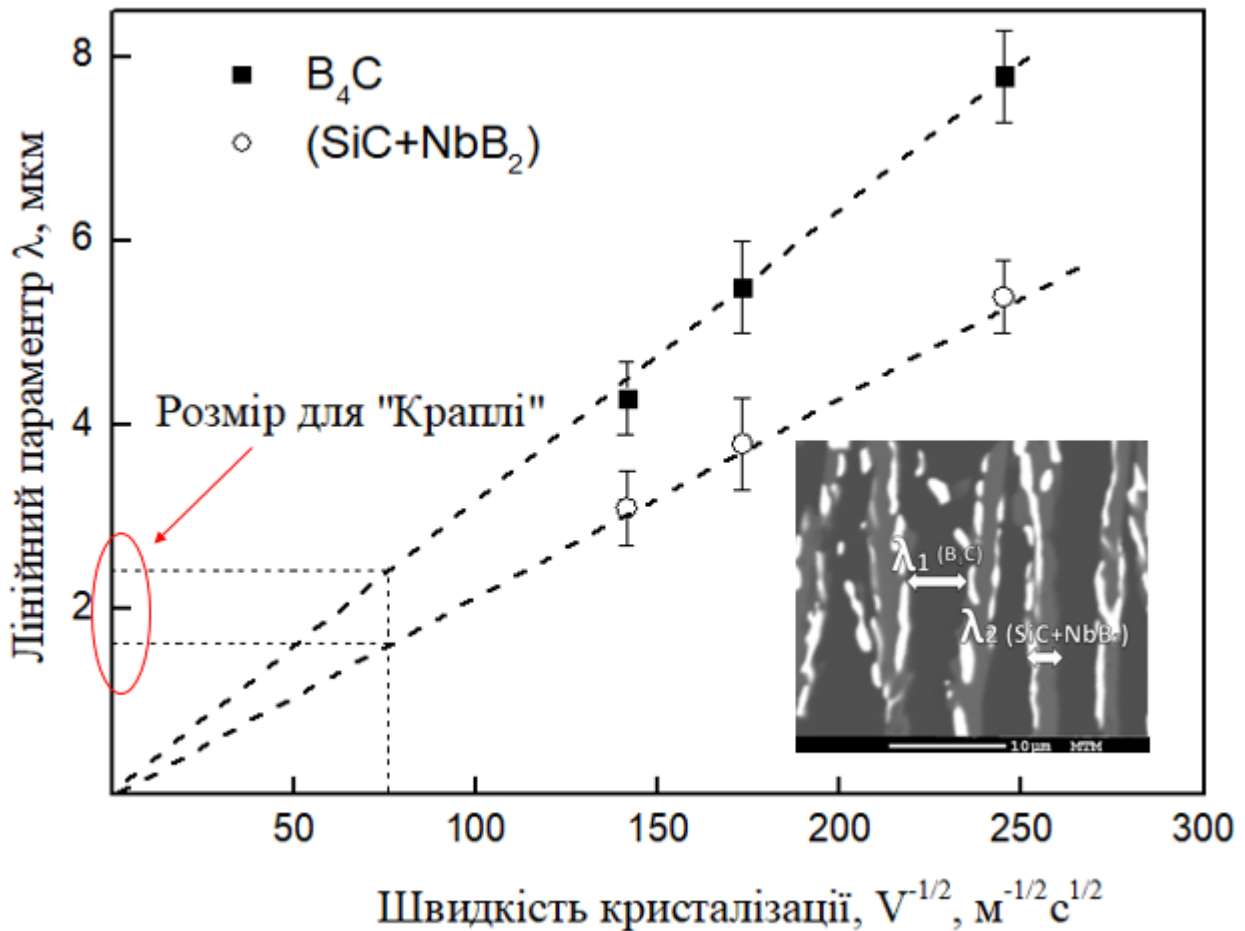


Рисунок 4.12 – Залежність лінійного параметра евтектичної структури як функції оберненого квадрата кореня швидкості кристалізації для B_4C (λ_1) та двофазової структурної складової ($\text{SiC} + \text{NbB}_2$) (λ_2) композита $27\text{B}_4\text{C}-25,5\text{TaB}_2-47,5\text{SiC}$

Експериментальні дослідження показали, що з підвищенням швидкості кристалізації у композитах системи $27\text{B}_4\text{C}-25,5\text{TaB}_2-47,5\text{SiC}$ відбувається зміна мікроструктури: зменшення поперечного розміру структурних складових та лінійного параметра евтектичної структури (рис. 4.10, 4.11, 4.12), що своєю чергою зумовлює збільшення міжфазових поверхонь розділу в композиті. Подібно до закону Холла–Петча [124], у такому випадку твердість композита повинна збільшуватись. Вимірювання мікротвердості за Віккерсом (навантаження 9,8 Н) показали збільшення HV з 32 до 35 ГПа зі збільшенням швидкості кристалізації,

що відповідає правилу Холла–Петча (рис. 4.13). Підвищення тріщиностійкості K_{Ic} зі збільшенням швидкості кристалізації з 4,3 до 5,2 МПа·м^{1/2} пояснюється відповідним зменшенням розміру структурних складових (рис. 4.10), у результаті чого тріщині потрібно більше енергії для подолання більшої кількості перешкод.

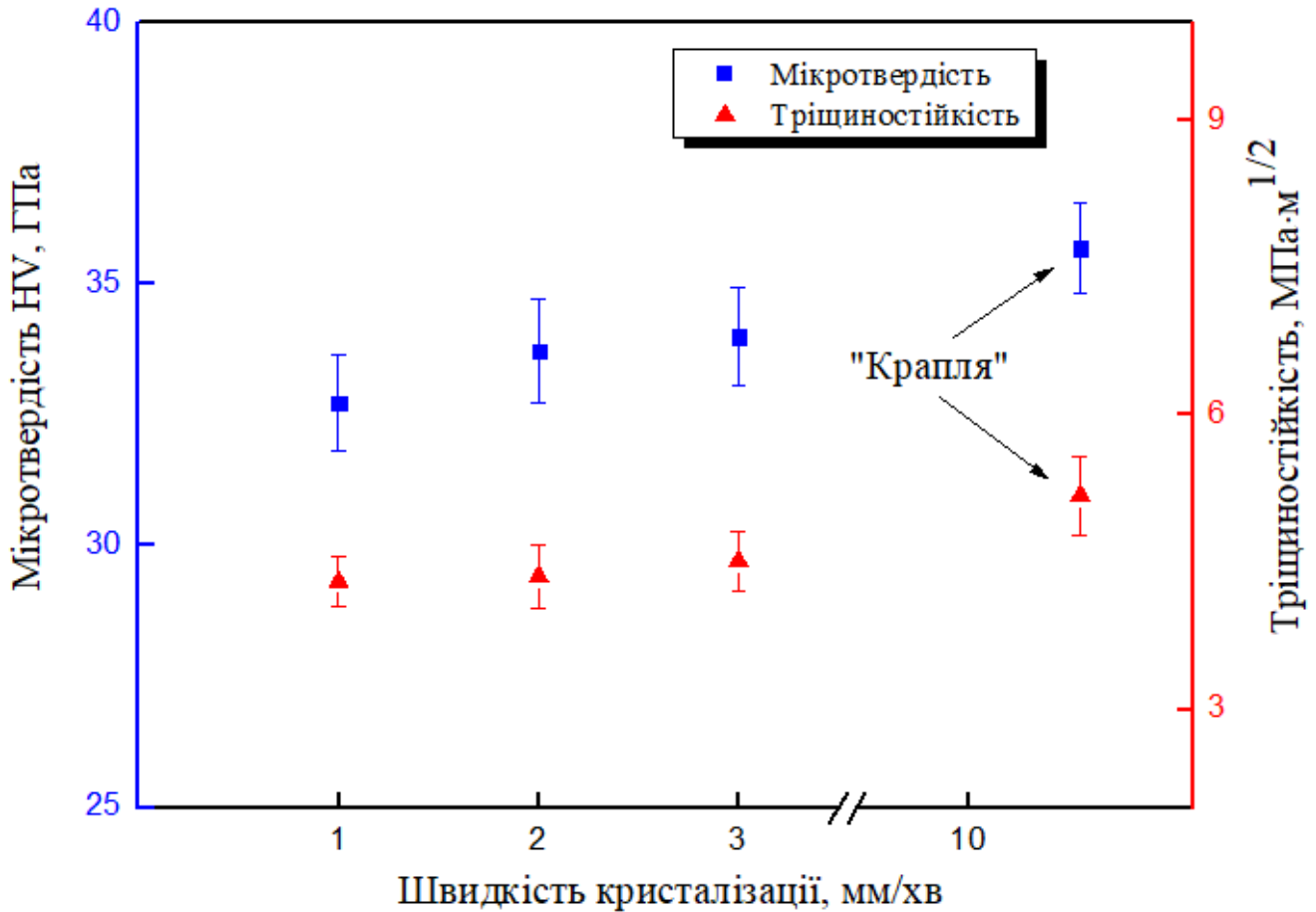


Рисунок 4.13 – Мікромеханічні характеристики композита 27B₄C-25,5TaB₂-47,5SiC [121]

Найбільші значення HV та K_{Ic} мав зразок, отриманий при зриві «краплі»: 35,6 ГПа та 5,3 МПа·м^{1/2} відповідно. На рис. 4.14 показано значення K_{Ic} та HV для дво- та трифазових систем – взято як літературні дані, так і отримані нами в роботі (наведено значення «краплі»). Композит 27B₄C-25,5TaB₂-47,5SiC мав найвищі значення мікротвердості HV порівняно з усіма представленими двофазові композитами, в тому числі й евтектичними, серед яких найбільшу мікротвердість має V₄C–HfB₂ (31 ГПа), виготовлений методом дугової плавки.

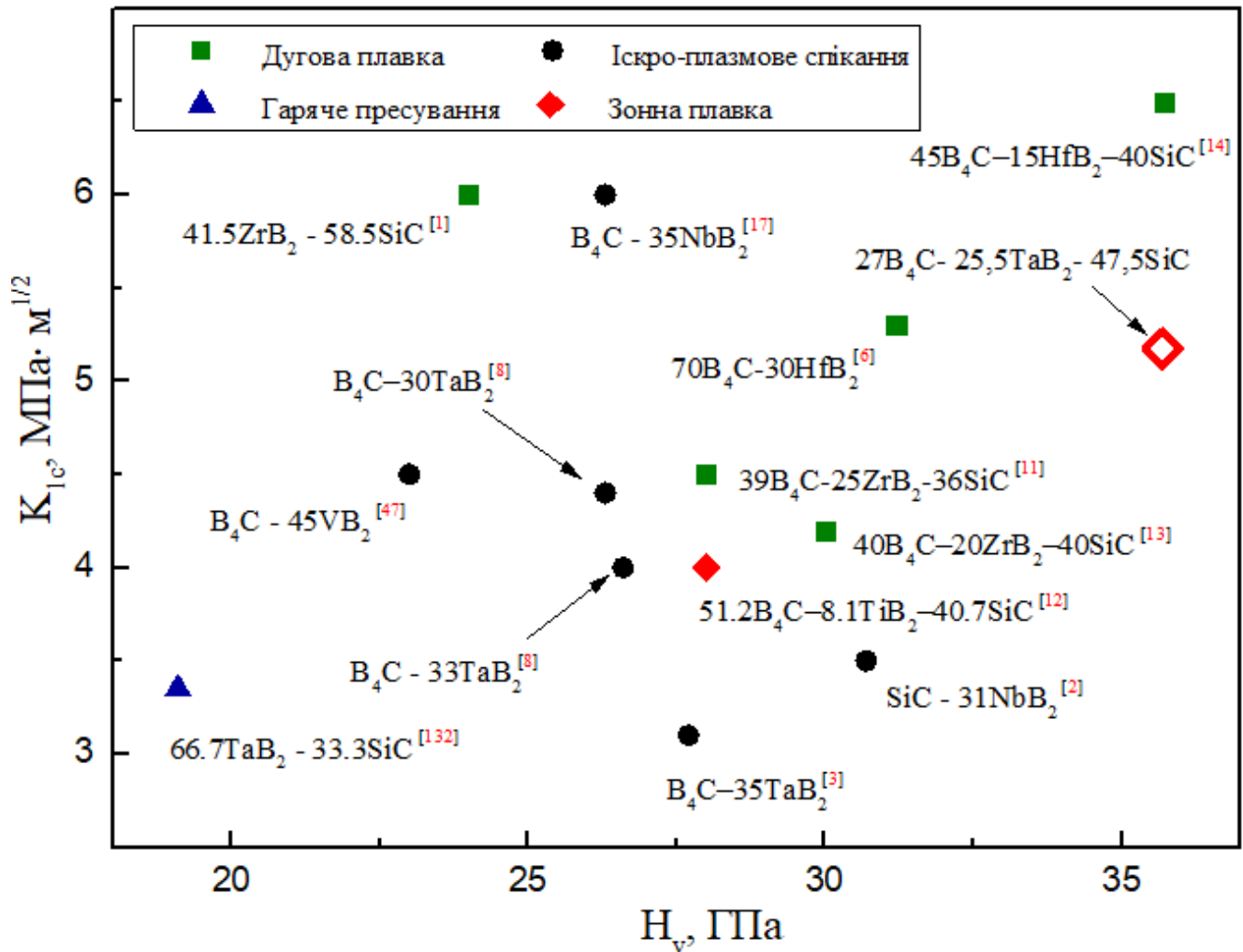


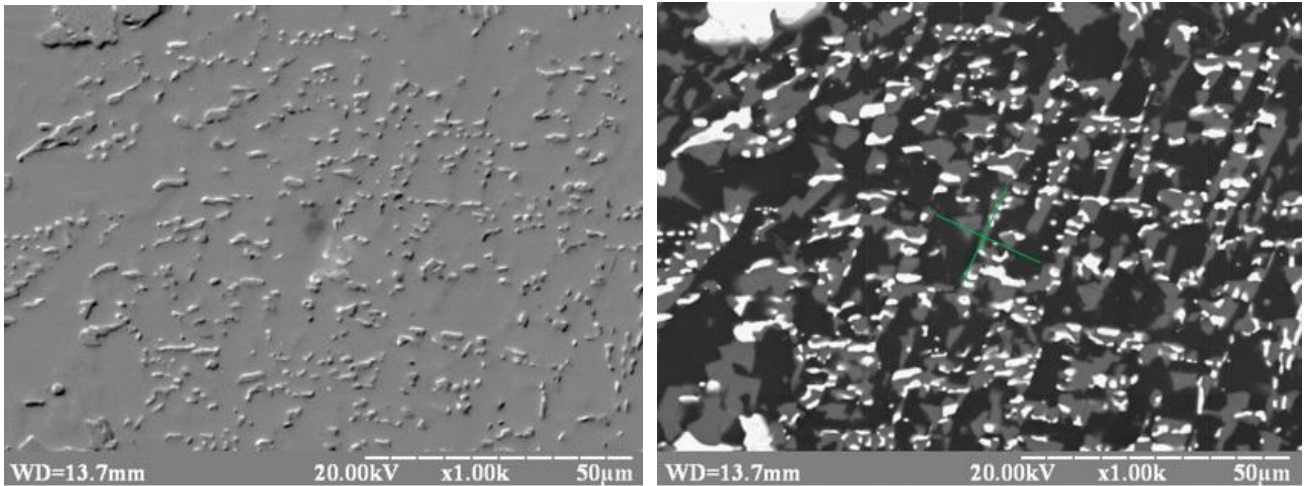
Рисунок 4.14 — Значення твердості та тріщиностійкості для дво- і трифазових систем, отриманих різними методами [121]

Серед трифазових евтектичних композитів близьку до зразка «краплі» мікротвердість має тільки B₄C-HfB₂-SiC (35,7 ГПа), для інших систем значення HV лежить у діапазоні 28–30 ГПа.

Високу тріщиностійкість K_{1c} серед представлених двофазових композитів мають евтектичні композити SiC-41,5ZrB₂ та B₄C-35NbB₂ (6 МПа·м^{1/2}), проте найвищі значення K_{1c} має композит системи B₄C-HfB₂-SiC (6,5 МПа·м^{1/2}). K_{1c} для зразка «краплі» становить 5,1 МПа м^{1/2}, що значно вище, ніж для трифазових евтектичних композитів систем B₄C-ZrB₂-SiC (4,2–4,5 МПа·м^{1/2}) та B₄C-TiB₂-SiC (4 МПа м^{1/2}) [121].

Високі значення твердості та тріщиностійкості роблять композити системи V_4C-TaB_2-SiC перспективними для виготовлення з них різального інструменту.

Відбиток індентора показано на **рис. 4.15**. Найлегше тріщина проходить крізь фазу карбіду бору, проте при зіштовхуванні з фазою TaB_2 відбувається зміна траєкторії руху тріщини. Як і для евтектичного композита системи V_4C-NbB_2-SiC , основними механізмами зміцнення є огинання та мостикування тріщини.



а

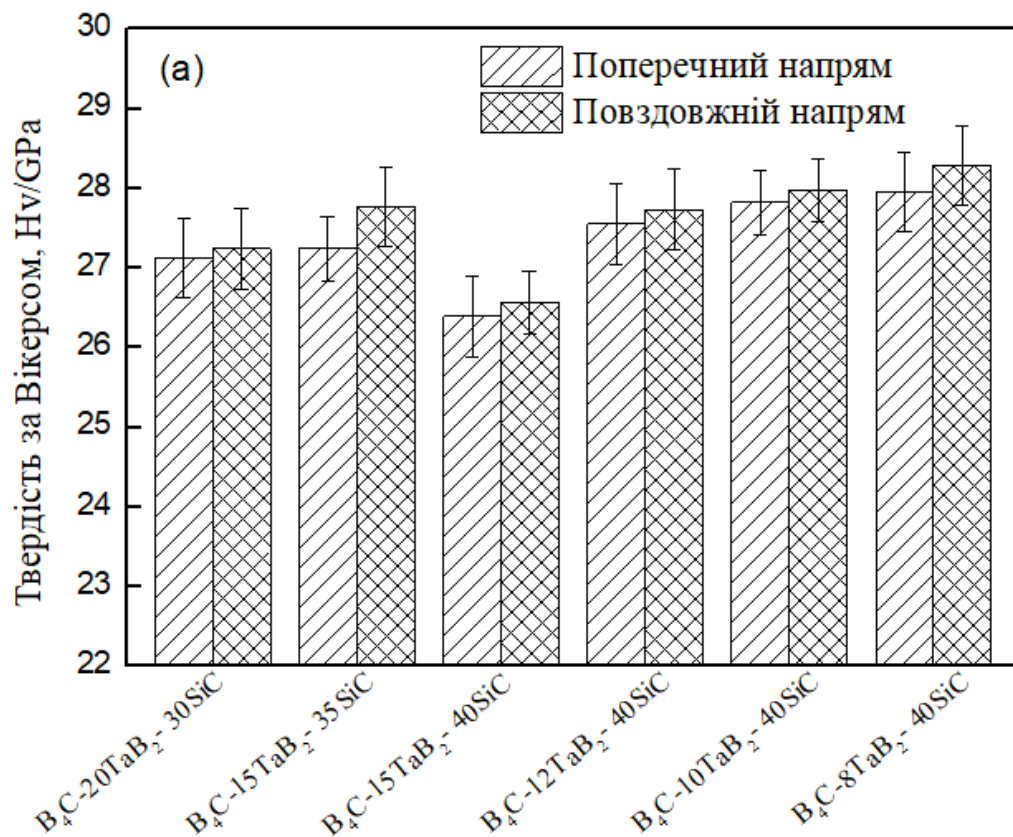
б

Рисунок 4.15 – Відбиток індентора для $27V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$: а – режим вторинних електронів; б – режим відбитих електронів

4.2.2 Мікромеханічні властивості композитів системи V_4C-TaB_2-SiC

Результати вимірювання твердості HV і тріщиностійкості K_{Ic} за навантаження індентора 30 Н для композитів системи V_4C-TaB_2-SiC зображено на **рис. 4.16**. Найбільші значення HV (близько 28 ГПа) мають евтектичні композити $V_4C-10TaB_2-40SiC$ і $V_4C-8TaB_2-40SiC$ завдяки рівномірній тонко диференційованій структурі. Підвищення твердості в композитах від $V_4C-15TaB_2-40SiC$ до $V_4C-8TaB_2-40SiC$ пояснюється збільшенням кількості фази V_4C , яка має найвище значення HV (37 ГПа). Для композитів $V_4C-20TaB_2-35SiC$ і $V_4C-15TaB_2-35SiC$ спостерігаються високі значення HV, що також можна пояснити високим вмістом у них V_4C . Різниця HV у поздовжньому та поперечному напрямках пояснюється анізотропією структури зразків, отриманих спрямованою кристалізацією.

Найбільші значення тріщиностійкості K_{Ic} мають композити $B_4C-20TaB_2-35SiC$ і $B_4C-15TaB_2-35SiC$. Структура цих композитів представлена трифазовою евтектикою (B_4C-TaB_2-SiC) та первинними дендритами TaB_2 , хаотично розташованими по всьому об'єму зразка. Коли тріщина натикається на первинний дендрит TaB_2 , не маючи можливості його огинати, вона переважно зупиняється. Внаслідок цього вимірювана відстань тріщини скорочується і загальні значення K_{Ic} для композита зменшуються. Для евтектичних композитів значення K_{Ic} лежить у діапазоні 3,5–4 МПа м^{1/2}.



a

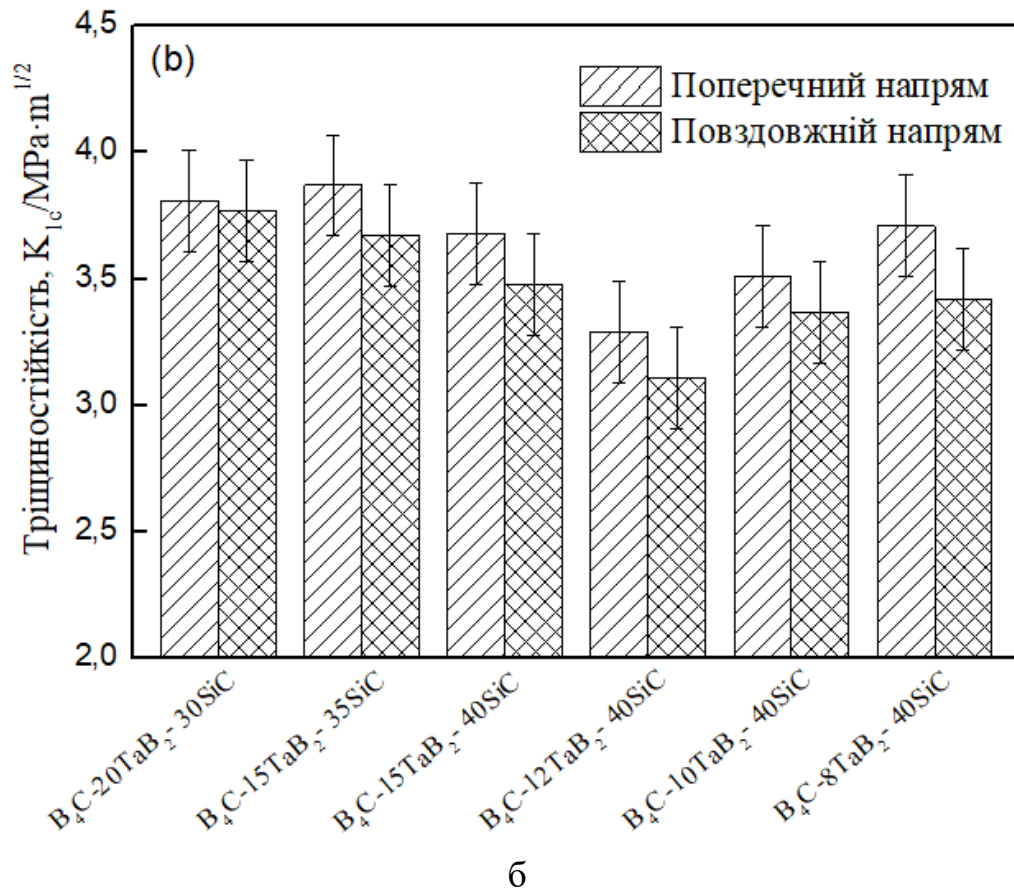


Рисунок 4.16 – Мікромеханічні властивості композитів системи B_4C - TaB_2 - SiC : а – твердість за Віккерсом; б – тріщиностійкість

Щоб порівняти значення HV та K_{1c} для трифазних композитів проводилось вимірювання за навантаження 9,8 Н. У **табл. 4.1** представлені отримані значення твердості за Віккерсом і тріщиностійкості для евтектичного композита B_4C - $8TaB_2$ - $40SiC$ та літературні дані щодо евтектичних систем типу B_4C - MeB_2 - SiC . Отримані результати показали, що незважаючи на наявність видимої анізотропії структури в поздовжньому та поперечному напрямках, твердість за Віккерсом для B_4C - $8TaB_2$ - $40SiC$ лежить у межах 33–34 ГПа. Ці значення твердості цілком узгоджуються зі значеннями, отриманими для евтектичних ділянок системи B_4C - TaB_2 - SiC вище (**рис. 4.13**). Для евтектичного композита B_4C - $8TaB_2$ - $40SiC$ також теоретично розраховувалась твердість за правилом сумішей з урахуванням твердості окремих фаз: B_4C (38 ГПа) [21], SiC (28 ГПа) [31] та TaB_2 (25,6 ГПа) [38]. Отримане значення

твердості становить $\sim 34,23$ ГПа, що досить близько до отриманих експериментальних значень. Серед представлених у табл. 4.1 евтектичних композитів вищі значення твердості мають лише $V_4C-15HfB_2-40SiC$ (35,7 ГПа) [14] та $V_4C-15NbB_2-35SiC$ (35,8 ГПа). Якщо порівнювати зі спрямовано закристилізованими двофазовими евтектичними сплавами на основі LaB_6 та V_4C з диборидами (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2), то найвищі значення твердості мають системи LaB_6-TiB_2 та V_4C-TiB_2 – 35,5 та 57 ГПа відповідно, що вказує на міцний зв'язок між матрицею та диборидами [133–135].

Таблиця 4.1 – Мікромеханічні властивості трифазових евтектичних сплавів системи V_4C-MeB_2-SiC

Евтектичний композит, мол. %	Метод отримання	HV, ГПа (9,8 Н)	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Морфологія
$V_4C-8TaB_2-40SiC$	Спрямована кристалізація	33–34	3,9	Ламелярна
$V_4C-15HfB_2-40SiC$ [14]	Дугова плавка	35,7	6,5	Ламелярна
$V_4C-20ZrB_2-40SiC$ [13]	Дугова плавка	30–34	4,2	Ламелярна
$V_4C-8,1TiB_2-40,7SiC$ [32]	Спрямована кристалізація	28–32	4	Ламелярна
$V_4C-15NbB_2-35SiC$	Спрямована кристалізація	35,8	6,4	Ламелярна

Тріщиностійкість евтектичного композита $V_4C-8TaB_2-40SiC$ лежить у межах $3,9 \pm 0,5$ МПа·м^{1/2}, що достатньо близько до значень тріщиностійкості для евтектичних композитів $V_4C-20ZrB_2-40SiC$ (4,2 МПа·м^{1/2}) [13] і $V_4C-8,1TiB_2-$

40,7SiC (4 МПа·м^{1/2}) [14]. Таке відносно низьке значення тріщиностійкості можна пояснити тим, що тріщини легко поширюються у достатньо крупних (до 6 мкм) однофазових прошарках карбіду бору та карбіду кремнію, тріщиностійкість яких є невеликою: 3,5 МПа·м^{1/2} [21] та 3,5–4,1 МПа·м^{1/2} [31] відповідно.

На **рис. 4.17** показано відбиток індентора Віккерса на поверхні евтектичного композита 27В₄С-25,5ТаВ₂-47,5SiC. Добре простежуються механізми огинання та мостикування тріщини. Також спостерігаються випадки різкої зміни руху тріщини (близько 45°), що може бути пояснено зміною кристалографічної орієнтації структури на шляху поширення тріщини.

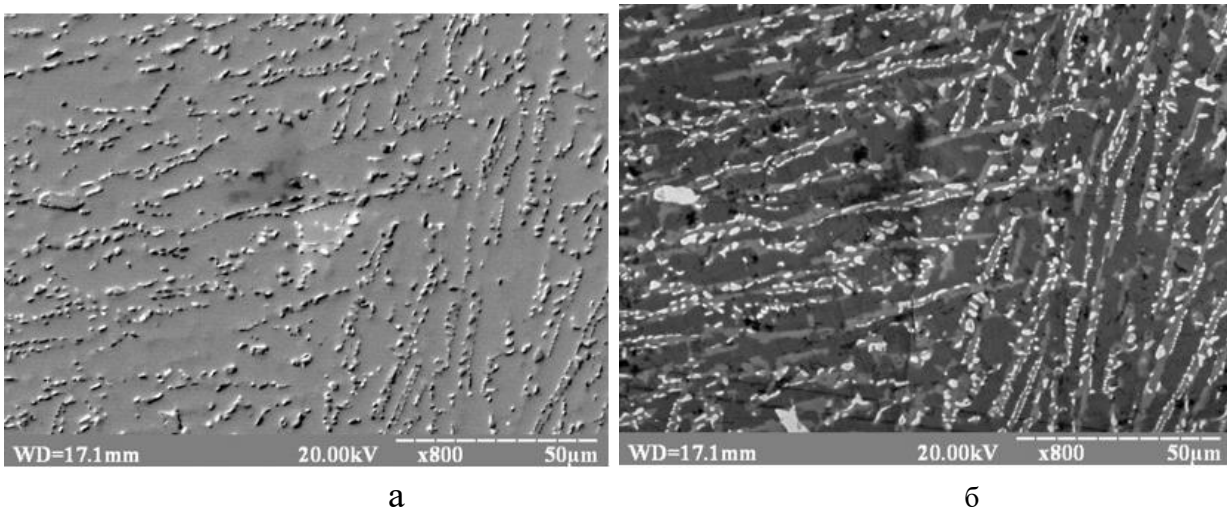


Рисунок 4.17 – Відбиток індентора для евтектичного композита 27В₄С-25,5ТаВ₂-47,5SiC: а – режим вторинних електронів; б – режим відбитих електронів

4.2.3 Дослідження міцності на згин за кімнатної температури

Експериментальні дослідження показали, що зі збільшенням швидкості вирощування спрямовано закристалізованого сплаву 27В₄С-25,5ТаВ₂-47,5SiC закономірно підвищується міцність на триточковий згин з 223 до 252 МПа (**рис. 4.18 (а)**). Таку поведінку можна пояснити зменшенням диференціювання структури з підвищенням швидкості кристалізації (**рис. 4.10**) і, як наслідок, збільшенням

кількості міжфазових границь і зменшенням розмірів критичних дефектів у фазових складових композита. Аналізуючи криві навантаження (рис. 4.18 (б)), можна констатувати крихкий тип руйнування.

Аналіз траєкторії поширення тріщини на поверхні зламів зразків показав, що наявність у структурі включень SiC і TaB₂ приводить до зміну руху, відхилення або до зупинки тріщин (рис. 4.19). Таким чином, збільшується робота, виконана на руйнування композита, що, відповідно, позначається на підвищенні міцності.

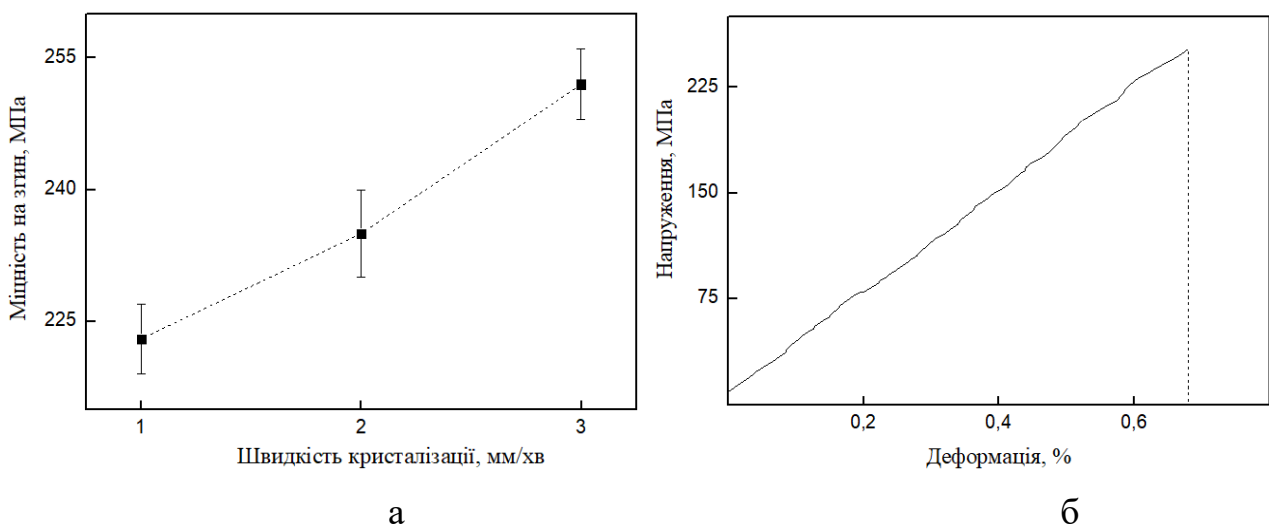


Рисунок 4.18 – Залежність міцності на згин від швидкості кристалізації (а) та крива навантаження композита, вирощеного за швидкості кристалізації 3 мм/хв (б) [121]

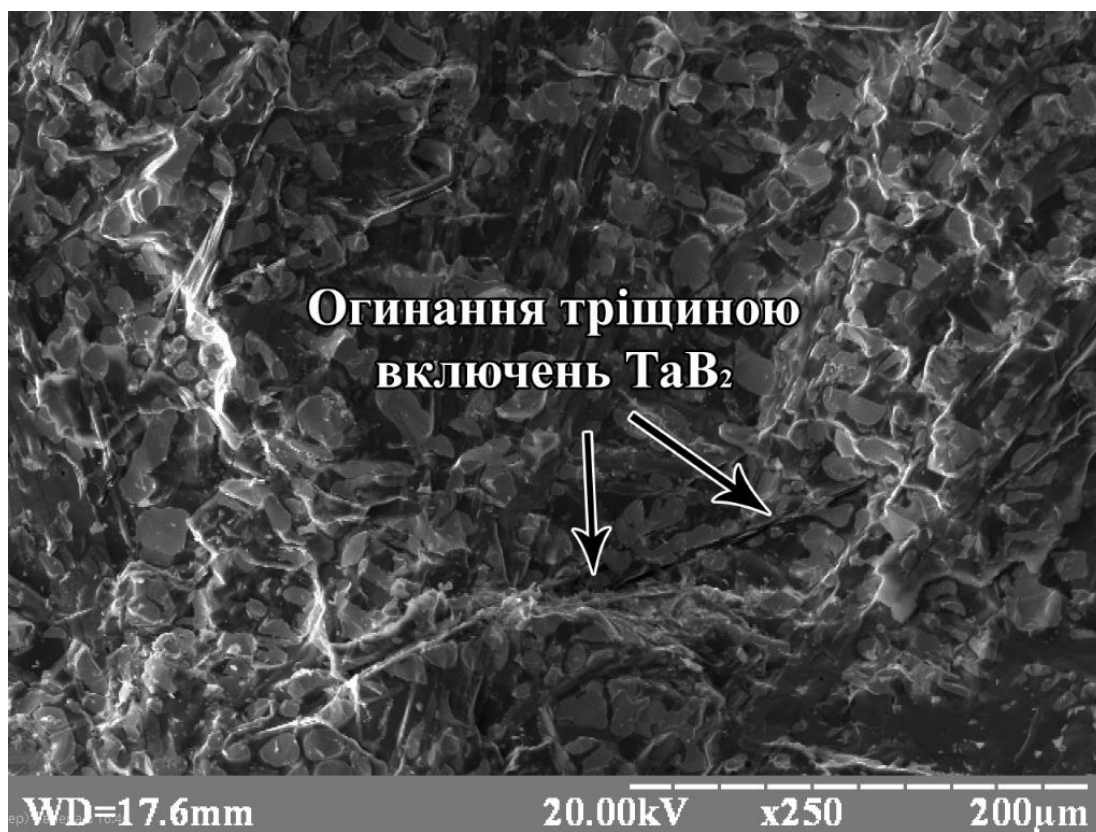


Рисунок 4.19 – Мікроструктура поверхні зламу композита B_4C-TaB_2-SiC після випробування на триточковий згин

4.3 Дослідження термічного розширення для сплавів систем B_4C-NbB_2-SiC і B_4C-NbB_2-SiC

Лінійний коефіцієнт термічного розширення (КТР) визначався для зразків досліджуваних систем уздовж напрямку кристалізації. Для зразків системи B_4C-NbB_2-SiC , де структура була представлена трифазовою евтектикою ТЕ та первинними дендритами NbB_2 (рис. 3.14 (а, б)), спостерігалася лінійна залежність зміни розмірів зразка з підвищенням температури (рис. 4.20), на відміну від зразків із чисто трифазовою евтектичною структурою. Слід зазначити, що різка зміна розмірів унаслідок підвищення температури характерна тільки для композитів зі структурою ТЕ уздовж всього зразка. Відповідно, в цьому випадку спостерігалися різкі перепади відносного видовження для композитів $B_4C-15NbB_2-35SiC$ та $B_4C-15NbB_2-40SiC$ (рис. 3.15) за температури 920 та 718 °С відповідно. Така поведінка може бути пояснена різким зменшенням лінійного КТР карбиду бору в температурному проміжку 600-920 °С, як це показано в роботі [136] (рис. 4.21).

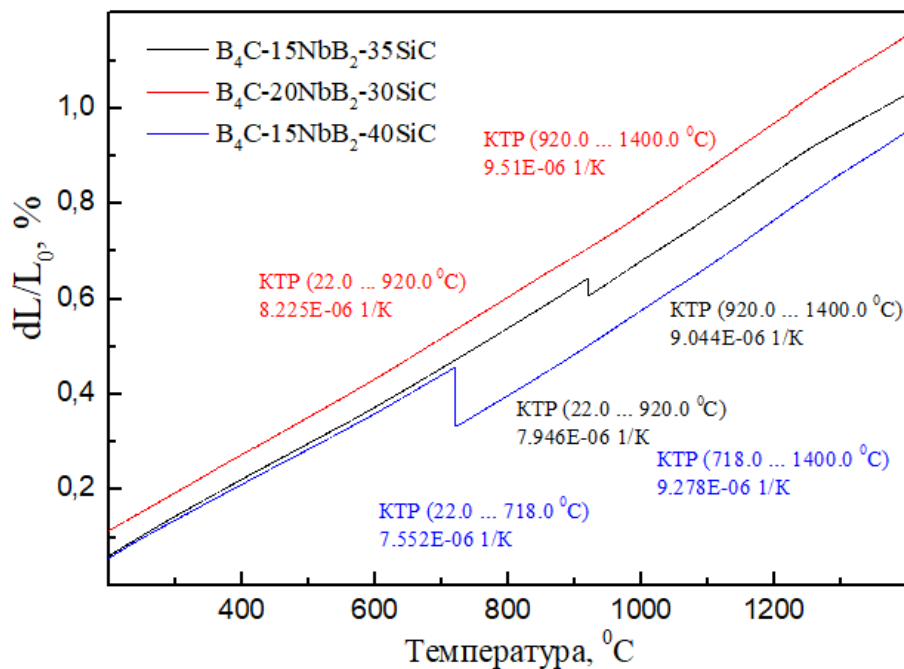


Рисунок 4.20 – Температурна залежність відносного видовження для композитів системи B_4C-NbB_2-SiC

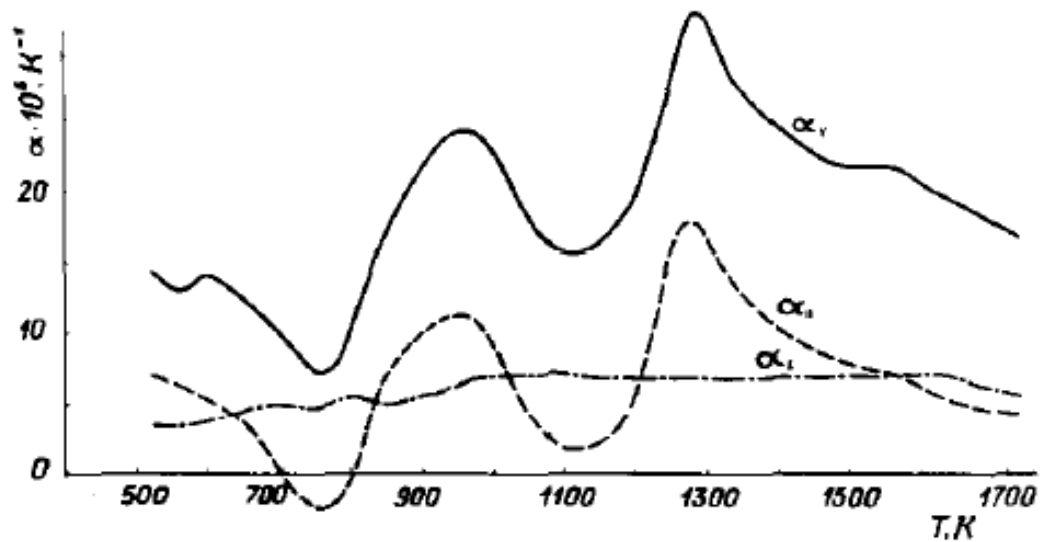


Рисунок 4.21 – Залежність лінійного (α_L і $\alpha_{||}$) і об’ємного (α_V) коефіцієнтів термічного розширення карбіду бору від температури [136]

У роботі [55] досліджувалася міцність на згин евтектичних композитів системи B_4C-TiB_2 . За температури 800 °C спостерігався локальний мінімум. Цей мінімум автори пояснюють наявністю стискальних і розтягувальних напружень у композиті за рахунок різниці КТР B_4C та TiB_2 . У випадку [55] та в нашій роботі наявність евтектичної структури суттєво впливає на фізико-механічні характеристики композита. За рахунок рівномірно розподілених фаз у композиті з евтектичною структурою основну роль повинна відігравати матриця B_4C , що своєю чергою може зумовлювати різкі зміни характеристик композита.

Для композита $B_4C-20NbB_2-30SiC$ спостерігається лінійна температурна залежність КТР без різких перепадів відносного видовження (рис. 4.20). У цьому випадку вирішальну роль відіграють первинні дендрити NbB_2 . Вони слугують за так звані ребра жорсткості, не даючи B_4C змогу суттєво впливати на КТР композита. Результати вимірювання лінійного КТР наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Лінійні КТР

Композит/фаза	Лінійний КТР (10^{-6} K^{-1})	Температура ($^{\circ}\text{C}$)
B_4C [136]	5,7	20–1500
B_4C [137]	4,8	20
	7,5	1500
SiC [137]	3,4	20
	6,5	1500
NbB_2 [137]	6,3	20
	9,3	1500
$\text{B}_4\text{C}-20\text{NbB}_2-30\text{SiC}$	8,225	22–920
	9,47	920–1400
$\text{B}_4\text{C}-15\text{NbB}_2-35\text{SiC}$	7,946	22–920
	9,044	920–1400
$\text{B}_4\text{C}-15\text{NbB}_2-40\text{SiC}$	7,552	22–718
	9,278	718–1400

Поведінка композитів системи $\text{B}_4\text{C}-\text{TaB}_2-\text{SiC}$ при дослідженні лінійного КТР, подібна до поведінки композитів системи $\text{B}_4\text{C}-\text{NbB}_2-\text{SiC}$. Температурна залежність відносного видовження для систем $\text{B}_4\text{C}-\text{TaB}_2-\text{SiC}$ показана на [рис. 4.22](#). Для композитів зі структурою TE2 і первинними дендритами TaB_2 ([рис. 3.20 \(д, е\)](#)) спостерігається лінійна залежність відносного видовження від температури. Це відбувається за рахунок того, що первинні дендрити TaB_2 виступають у ролі ребер жорсткості, не даючи матриці B_4C суттєво впливати на зміну розмірів. Для евтектичного композита $\text{B}_4\text{C}-8\text{TaB}_2-40\text{SiC}$ спостерігається різка зміна відносного видовження за температури 842°C , що, як для системи $\text{B}_4\text{C}-\text{NbB}_2-\text{SiC}$, може пояснюватися зменшенням КТР карбиду бора в проміжку $630-930^{\circ}\text{C}$, який відіграє основну роль як матриця евтектичного композиту.

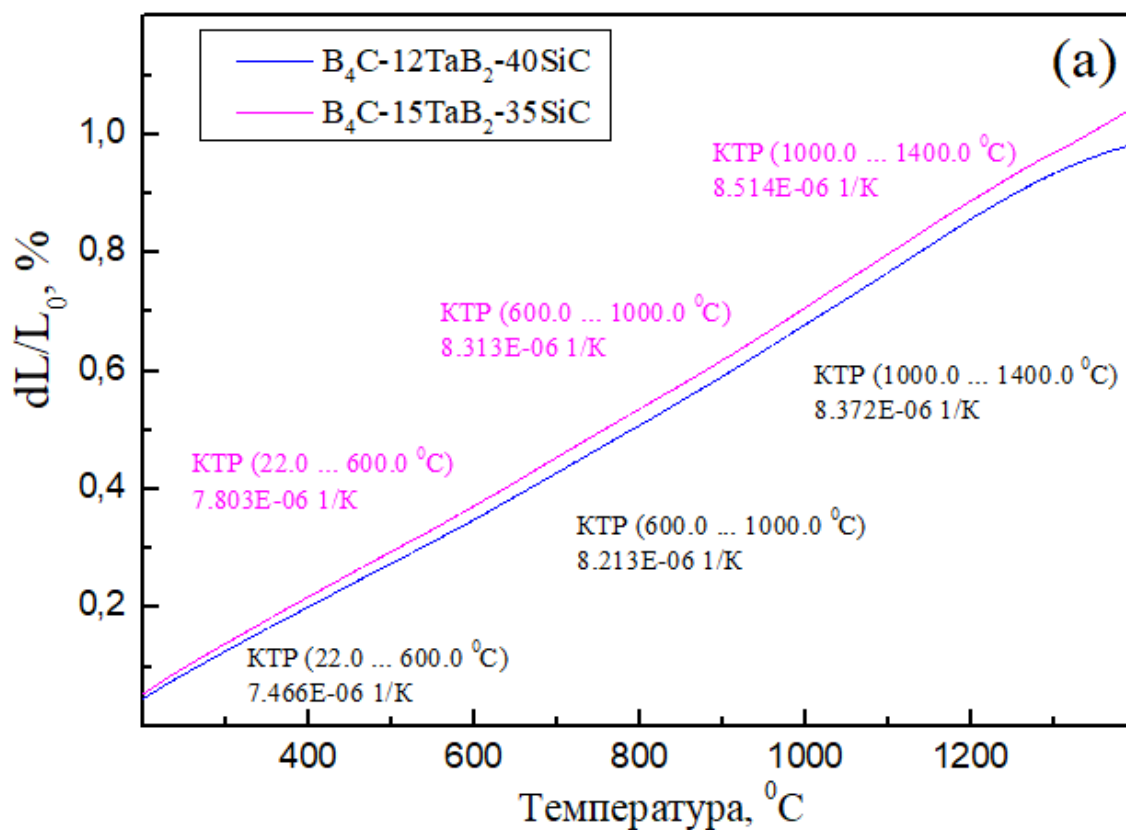


Рисунок 4.22 – Температурна залежність відносного видовження для композитів $B_4C-12TaB_2-40SiC$ і $B_4C-15TaB_2-35SiC$

Температурна залежність відносного видовження для композита $B_4C-8TaB_2-40SiC$ зображена на **рис. 4.23**. Загалом спостерігається збільшення розмірів зразка з підвищенням температури. Розрахований КТР за температур 22–1200 $^{\circ}C$, лежить в межах $7,72-8,79 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

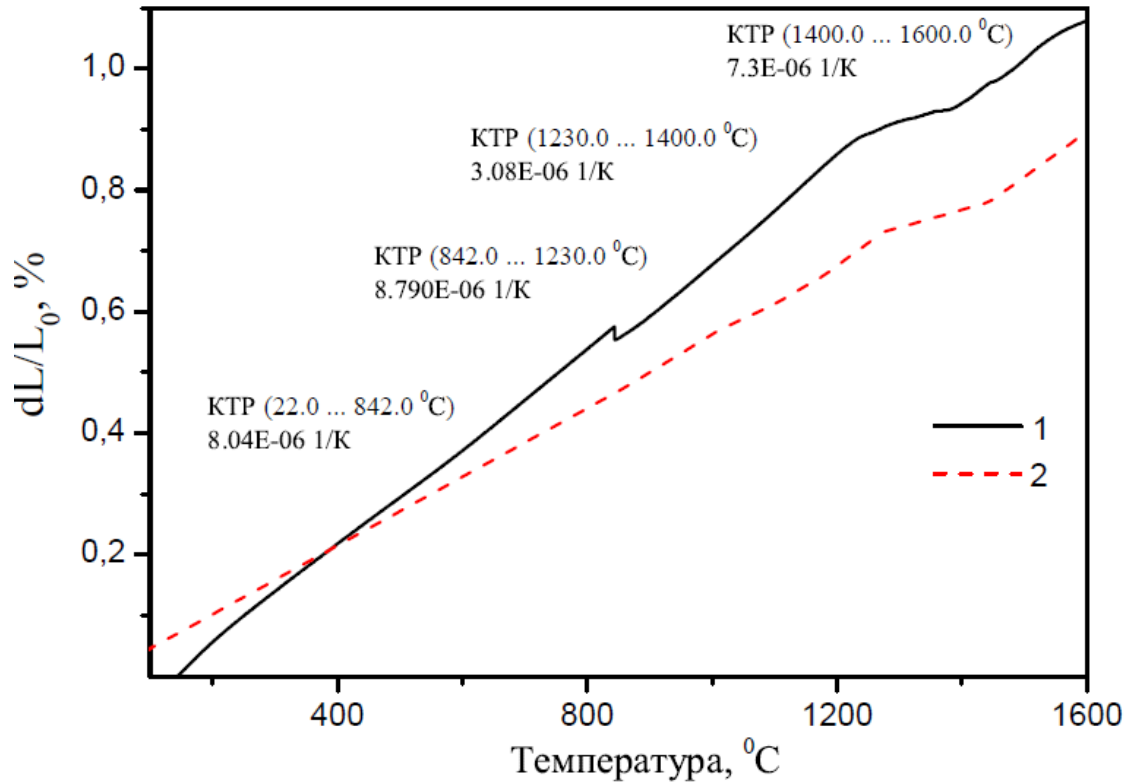


Рисунок 4.23 – Температурна залежність відносного видовження для композита $V_4C-8TaB_{24}SiC$ (1) та монолітного SiC (2) [137]

Результати вимірювання лінійного КТР для композитів системи $V_4C-TaB_{24}SiC$ наведені в **табл. 4.3**.

Потрібно зазначити, що за температури 842 °C спостерігається різка зміна відносного видовження. Така поведінка може бути пов'язана з напружено деформованим станом за рахунок різниці КТР відповідних фаз. Тобто для композита $V_4C-8TaB_{24}SiC$ зміна розмірів за температури 842 °C, може бути пов'язана з релаксацією внутрішніх напружень, що характерно для композитів із матрицею V_4C [55]. Зменшення рівня залишкових напружень у таких матеріалах за підвищених температур спричинене підвищенням пластичності фазових складових – карбіду бору, диборидів перехідних металів, тощо [136, 138].

Таблиця 4. 3 – Лінійні КТР для композитів системи В₄С-ТаВ₂-SiC.

Композит/фаза	Лінійний КТР (10 ⁻⁶ К ⁻¹)	Температура (°С)
	6,5	20
ТаВ ₂ [137]	7,3	1000
	9,1	1500
В ₄ С-8ТаВ ₂ -40SiC	7,72-8,79	22–1200
	3,08	1230–1400
В ₄ С-12ТаВ ₂ -40SiC	7,3	1400–1600
	7,456	22–600
В ₄ С-15ТаВ ₂ -40SiC	8,213	600–1000
	8,372	1000–1400
В ₄ С-15ТаВ ₂ -35SiC	7,506	22–600
	7,895	600–842
В ₄ С-15ТаВ ₂ -35SiC	8,292	842–1250
	7,803	22–600
В ₄ С-15ТаВ ₂ -35SiC	8,313	600–1000
	8,372	1000–1400

З рис. 4.23 видно, що в проміжку 1230–1400 °С відбувається зміна монотонності кривої відносного видовження. Ця зміна задовільно корелює зі зміною нахилу відносного видовження для чистого SiC [137], як це показано на рис. 4.23. КТР у цьому температурному інтервалі становить $3,08 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

4.4 Високотемпературна міцність на згин для композита $V_4C-15NbB_2-35SiC$

Дослідження міцності на згин для спрямовано закристалізованого сплаву $V_4C-15NbB_2-35SiC$ показало, що вона збільшується майже вдвічі за високих температур в інтервалі 1200–1400 °С (рис. 4.24). За температури 800 °С спостерігається зниження значення міцності. Причиною зменшення величини міцності може бути зниження рівня внутрішніх напружень у фазових складових композита при цих температур. Причому така поведінка чітко корелює з різкою зміною відносного видовження спрямовано закристалізованого сплаву $V_4C-15NbB_2-35SiC$ за температури близько 800 °С, що спостерігається на дилатометричних кривих (рис. 4.20, 4.23).

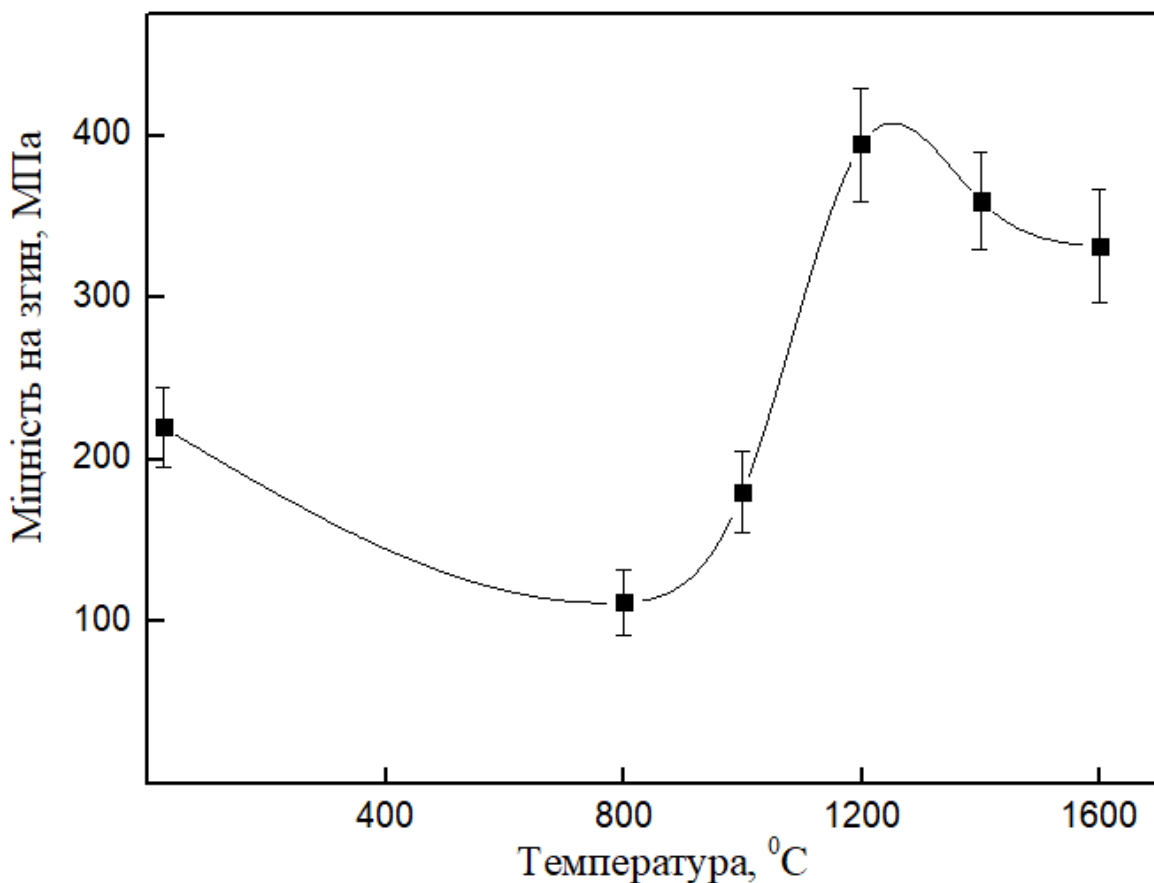


Рисунок 4.24 – Температурна залежність міцності на згин спрямовано закристалізованого композита $V_4C-15NbB_2-35SiC$

Подальше збільшення міцності на згин за температури 1000–1200 °С може бути спричинене підвищенням пластичності фазових складових і, як результат, активацією деформаційного зміцнення. Зниження границі міцності за температури 1400–1600 °С можна пояснити активацією пластичної течії і, як наслідок, дифузійних процесів. Отримані результати задовільно корелюють з даними високотемпературних досліджень міцності на згин для композита V_4C-TiB_2 для якого спостерігається аналогічна високотемпературна залежність [55].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Досліджено вплив швидкості кристалізації на структуру та механічні властивості композитів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC . Встановлено, що з підвищенням швидкості кристалізації (від 1 до 10 мм/хв) відбувається закономірне зменшення розмірів структурних складових (від 5,2 - 9,5 мкм до 1 - 3 мкм), що зумовлює покращення механічних властивостей: твердості, тріщиностійкості та міцності на згин.

2. За результати дюрOMETричних досліджень встановлено, що твердість за Віккерсом, тріщиностійкість і міцність на згин для композита $32V_4C-30NbB_2-38SiC$ становлять 31–36 ГПа, 4–5,1 МПа·м^{1/2} і 203–252 МПа відповідно, а для композита $27V_4C-25,5TaB_2-47,5SiC$ становить 32–35 ГПа, 4,3–5,2 МПа·м^{1/2}, 223–252 МПа відповідно.

3. Проведено аналіз поширення тріщин у евтектичних композитах та проаналізовано основні механізми зміцнення: відхилення і мостикування тріщин.

4. Визначено фізико-механічні характеристики евтектичного складу композита $V_4C-15NbB_2-35SiC$: твердість – 35,8 ГПа, тріщиностійкість – 6,4 МПа·м^{1/2}, модуль пружності – 462 ГПа, питома електропровідність – $2,85-5,36 \times 10^4$ См/м; досліджено КТР і міцність на згин у проміжку від кімнатної температури до 1600 °С. Визначено фізико-механічні характеристики евтектичного композита $V_4C-8TaB_2-40SiC$: твердість – 33–34 ГПа, тріщиностійкість – 3,9 МПа·м^{1/2}; досліджено КТР у проміжку від кімнатної температури до 1600 °С. Встановлено, що міцність на згин для композита $V_4C-15NbB_2-35SiC$ за температури 1200 °С досягає 395 ± 30 МПа, що майже вдвічі більше від значень, отриманих за кімнатної температури.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ У СПРЯМОВАНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ СПЛАВАХ V_4C-NbB_2-SiC

Інформація про просторову структуру трифазових евтектик є дуже обмеженою. Як правило, вона зводиться до констатації ступеня її регулярності, а також типу мікроморфології (пластинчаста, стрижнева, нерегулярна). Ці структурні характеристики є важливими, але вони не вичерпують усього мікро- та макроструктурного різноманіття.

Немає надійної інформації і про мікроскопічну кінетику чотирьохкомпонентного евтектичного перетворення, а саме чи евтектичні фази є дискретними частинками, які зароджуються, ростуть, а потім виклинюються, чи евтектичні фази є дендритами, які зародилися на початку спрямованої кристалізації і разом безперервно ростуть до кінця процесу. Таким чином, у даному розділі роботи досліджується мікро- та макро морфологія евтектичних колоній у системі V_4C-NbB_2-SiC включно з побудовою просторової моделі з виявленням мікроскопічної кінетики чотирикомпонентного перетворення в різних сплавах цієї системи.

5.1 Спрямована кристалізація трифазової чотирикомпонентної евтектики в системі V_4C-NbB_2-SiC

Просторову морфологію чотирикомпонентної трифазової евтектики в системі V_4C-NbB_2-SiC вивчали на плоских шліфах (ідентифікація фазових складових, розподіл структурних складових) та на глибоко протравлених зразках з видаленою матричною фазою (просторова – морфологія скелетної евтектичної фази, взаємне розміщення евтектичних складових).

Характер розгалуження та кристалогеометрія дендритних гілок первинних кристалів V_4C , SiC і NbB_2 у сплавах $V_4C-15NbB_2-35SiC$, $V_4C-30NbB_2-38SiC$

показані на **рис. 5.1**. Спостерігається округла форма перерізу гілок дендритів V_4C (**рис. 5.1 (а, б)**, темна фаза) і NbB_2 (біла фаза), та гранна форма кристалів SiC (**рис. 5.1 (б, в)**, сіра фаза).

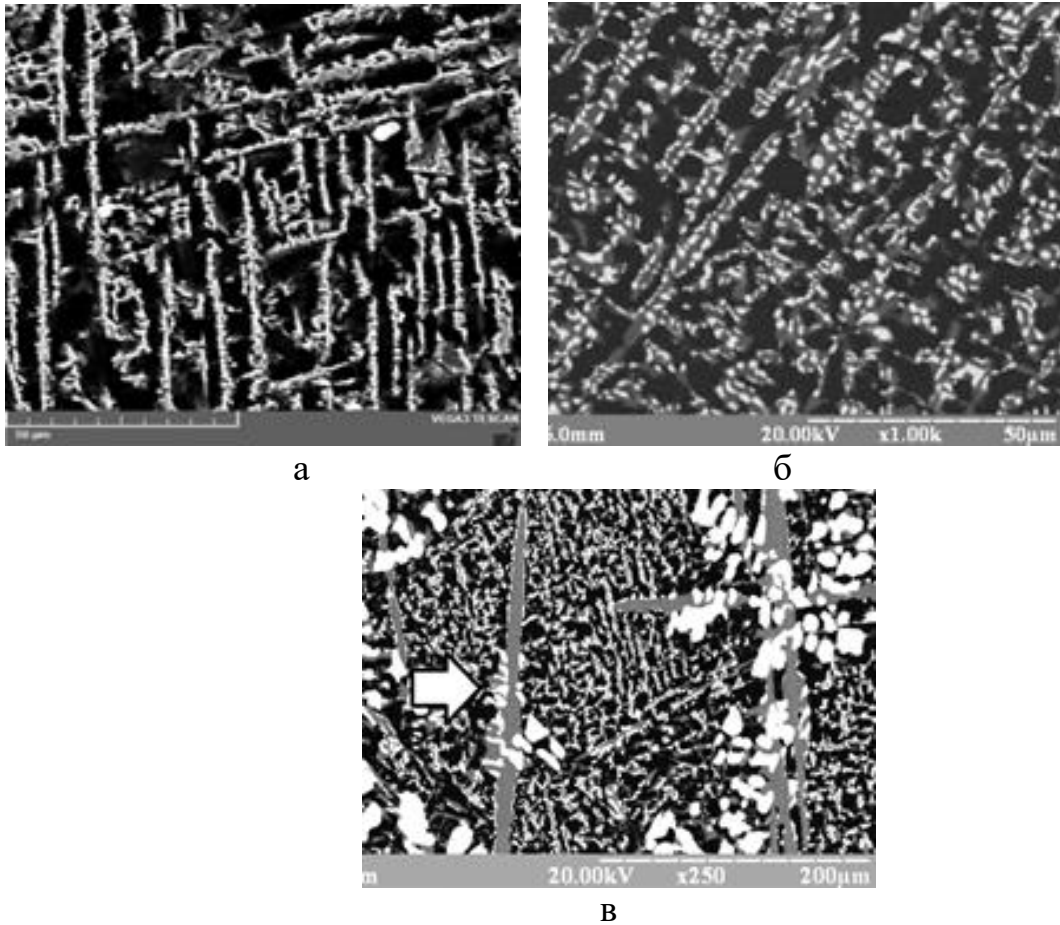


Рисунок 5.1 – Мікроструктура сплавів $V_4C-15NbB_2-35SiC$ (а, б) та $V_4C-30NbB_2-38SiC$ (в)

У сплаві $V_4C-30NbB_2-38SiC$ (**рис. 5.1 (в)**) первинні кристали фази NbB_2 відображаються як округлі білі перерізи тривимірних дендритних гілок. Міжфазні границі первинних кристалів NbB_2/SiC (сірі полоси) показують вільне проростання пластинчастих гілок SiC крізь просторову решітку дендриту NbB_2 . У результаті автономного росту формується структура грубого конгломерату фаз. Слідів міжфазної взаємодії, як наприклад, підкладочного впливу на другу фазу, не фіксується. Таким чином, можна зробити висновок, що фаза NbB_2 не зароджує фазу SiC , але первинний кристал SiC зароджує фазу NbB_2 (біла стрілка зліва). Така ж

сама закономірність проявляється і для евтектичного сплаву $V_4C-15NbB_2-35SiC$ при зародженні вторинної евтектичної фази (NbB_2) на первинній (SiC) як на підкладці (рис. 5.1 (а)). Тобто проявляється відомий у теорії евтектичного перетворення ефект невзаємного зародження евтектичних фаз [139].

Рентгеноструктурний аналіз виявив фазовий склад сплаву (табл. 5.1) і показав співпадіння параметрів кристалічних решіток $d_{(100)} NbB_2$ та $d_{(0,0,87)} SiC$ на $2\theta=33.421$ град. (табл. 5.2).

Таблиця 5.1 – Фазові складові сплаву $V_4C-15NbB_2-35SiC$

№	Сполука	Просторова група	Параметри решітки					
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (град)	β (град)	γ (град)
1	$Nb_{0,9}B_{69}$	191: R $\bar{6}$ /mmm	3,095 9	3,09 59	7,309 2	90,0 0	90,0 0	120,0 0
2	SiC	160:R3m, hexagonal	3,072 3	3,07 23	253,5 869	90,0 0	90,0 0	120,0 0
3	V_4C	166: R-3m, hexagonal	5,609 3	5,60 93	12,04 11	90,0 0	90,0 0	120,0 0

Це свідчить про те, що виконується розмірно-орієнтаційний критерій Данкова про можливість співпадання вузлів кристалічних решіток обох фаз і утворення когерентної границі між фазами по площинах (100) NbB_2 та (0,0,87) SiC. При цьому формується кристалографічне співвідношення, за якого (100) NbB_2 || (0,0,87) SiC.

Аналіз принципу невзаємного зародження, проведений на багатьох евтектичних системах [139], показує, що з двох евтектичних фаз зароджуючою є та, ступінь гетеродесмічності міжатомних зв'язків якої є більшим. При цьому, більш гетеродесмічна фаза переключає атоми другої фази, що зароджується, на

силове поле свого кристала і перший шар атомів нової фази формується з d_{HKL} рівним або близьким до d_{HKL} підкладки. Так автоматично виникає певне кристалографічне співвідношення решіток обох фаз.

Таблиця 5.2 – Параметри кристалічних решіток фазових складових сплаву $\text{V}_4\text{C}-15\text{NbB}_2-35\text{SiC}$

№	2- Θ (град)	d (Å)	Фаза
1	26.9573	3.30475	NbB_2 (0,0,1)
2	33.421(3)	2.6789(2)	NbB_2 (1,0,0), SiC (0,0,87)
3	35.044(8)	2.5585(5)	V_4C (1,0,4)
4	35.772(9)	2.5080(6)	SiC (0,0,93)
5	38.3333	2.34615	SiC (0,1,47)
6	41.5299	2.17265	SiC (0,1,62)
7	43.364(10)	2.0849(5)	NbB_2 (1,0,1), SiC (1,0,70)
8	53.555(11)	1.7097(3)	V_4C (2,0,5)
9	56.7607	1.62054	V_4C (1,0,7)
10	59.685(10)	1.5479(2)	NbB_2 (1,1,0)
11	66.605(12)	1.4029(2)	NbB_2 (1,1,1), SiC (1,1,69), V_4C (0,2,7)
12	70.107(9)	1.34115(15)	NbB_2 (2,0,0), V_4C (1,3,1)
13	71.94(4)	1.3114(6)	SiC (1,1,93), V_4C (3,1,2)
14	73.92(3)	1.2812(5)	SiC (0,2,49), V_4C (2,0,8)
15	76.566(19)	1.2433(3)	NbB_2 (2,0,1), SiC (0,2,67)
16	85.67(4)	1.1330(5)	NbB_2 (1,1,2)
17	95.17(6)	1.0433(5)	NbB_2 (2,0,2), V_4C (3,2,4)
18	98.837(17)	1.0142(13)	NbB_2 (2,1,0)

У цій системі більш гетеродесмічною є та фаза, спрямованість міжатомних зв'язків (тобто ступінь ковалентності) якої більша. Про це можна судити за формою росту кристала. Якщо дві фази мають різні форми росту, наприклад, округлу та

гранну, то остання має більший ступінь гетеродесмічності і вона є зароджучою в евтектичній парі. В парі NbB_2/SiC карбід кремнію має гранну форму росту і зароджує диборид ніобію, в той час, як диборид має округлу форму росту і не зароджує карбід.

Сліди перерізів гілок дендриту SiC у сплаві $\text{V}_4\text{C}-15\text{NbB}_2-35\text{SiC}$ (рис. 5.1 (а, б)) формують геометричну конфігурацію, яка охоплює все поле зору мікрошліфа. Це свідчить про неперервність цього дендриту як мінімум у межах цієї площини і про відсутність повторного зародження первинної фази під час її кристалізації.

У міжгілкових проміжках розташована евтектична складова мікроструктури. Її вигляд суттєво залежить від кута, під яким вона перерізається площиною шліфа – рис. 5.2 (а). Така залежність показує, що в цьому випадку маємо сусідство двох евтектичних колоній, кристали базової фази яких мають розорієнтацію головних кристалографічних напрямків. Але незмінність напрямку росту евтектичної складової свідчить про те, що базова фаза евтектики є монокристалічною в межах цієї незмінності. Тобто, повторне зародження евтектичної колонії відсутнє.

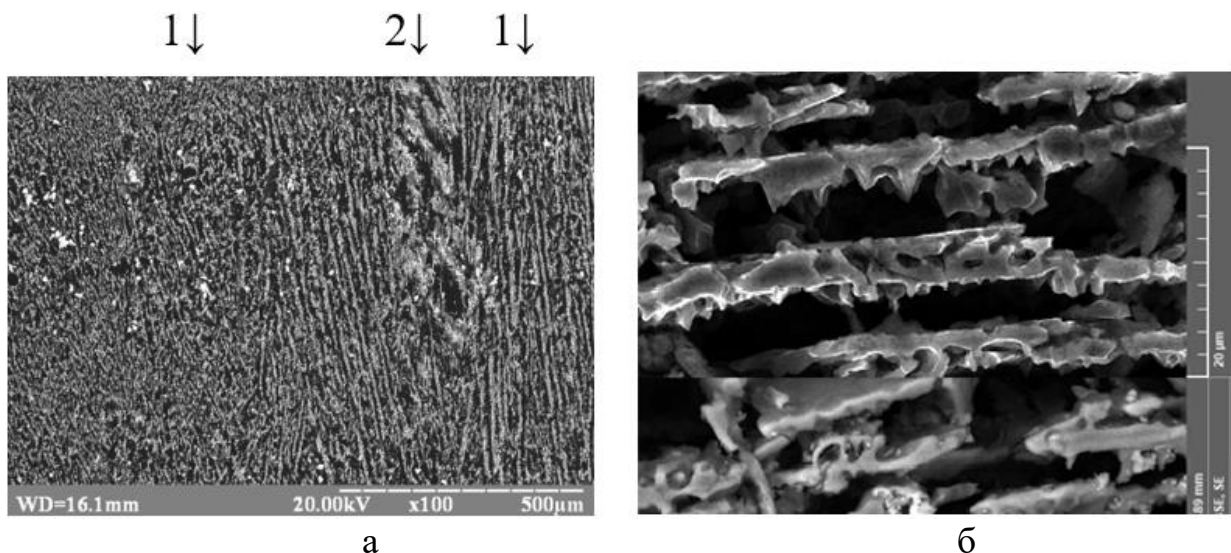


Рисунок 5.2 – Колонії евтектики з розорієтацією базової фази SiC (а) та поперечний переріз пластинчастих гілок дендриту SiC (б)

У деяких випадках можна спостерігати проникнення в евтектичну колонію з даною орієнтацією базової пластини евтектики з іншою орієнтацією. Це свідчить

про те, що пластини базової фази взаємно проростають і мають також дендритний характер. Цей ефект спостерігається на **рис. 5.2 (а)** (перерізи 1 і 2 під різними кутами).

Поперечний переріз пластинчастих гілок дендриту SiC (**рис. 5.2 (б)**, глибоке травлення) деталізує поділ пластини на гілки і показує лабіринтний характер рельєфу поверхні, де під час росту в поперечному напрямку зароджуються плоскі дендрити другої евтектичної фази NbB₂, які при подальшому парному поперечному рості разом із SiC утворюють двофазну кооперативну евтектичну структуру. При цьому, евтектична складова утворюється на обох поверхнях базового кристала SiC. Як видно, ступінь їх розвитку суттєво різний, що визначається нерівномірністю температурно-концентраційних умов на цих двох фронтах кристалізації.

Спостерігається ще одна особливість мікроструктури: між паралельними областями двофазної евтектики (SiC-NbB₂) утворюються стабільні темні полоси третьої евтектичної фази V₄C приблизно однакової ширини (**рис. 5.2**). Це означає, що поряд з кооперативним механізмом кристалізації двофазної складової (SiC-NbB₂) трифазної евтектики, під час кристалізації трифазної евтектики в цілому реалізується і механізм автономного росту третьої евтектичної фази – V₄C. Це свідчить про те, що саме фаза V₄C зростає в умовах ефективної дифузійної доставки атомів В та С, за якої немає потреби в міжфазній кооперації при тангенціальній дифузії. Така поведінка пояснюється малим радіусом цих обох атомів, що обумовлює ефективність механізму їхньої дифузії, як це спостерігається в Fe-C сплавах [140].

Якщо поверхня базового кристала має розвинений ступінчастий рельєф (**рис. 5.2 (б)**), то евтектична складова, що виросла на кожному ступені, утворює чарункову субструктуру (**рис. 5.3 (а)**).

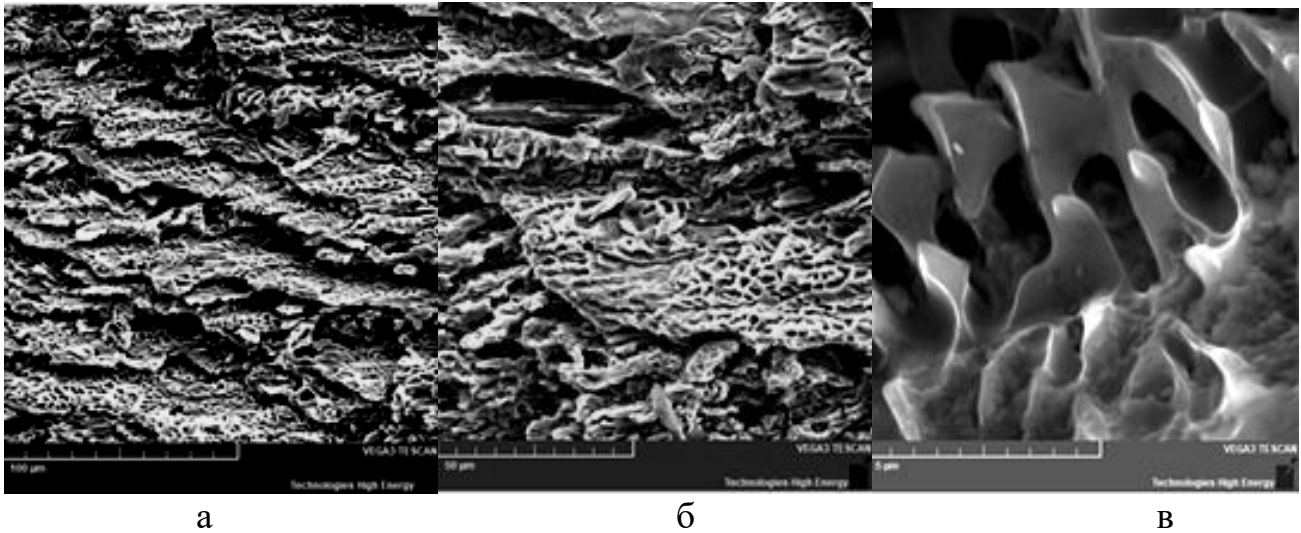


Рисунок 5.3 – Чарункова субструктура евтектичної колонії: а – ступінчастий рельєф, глибоке травлення; б – мікроструктура головної частини чарунку, напрямок росту – справа наліво; в – лабіринтна поверхня розділу SiC/NbB₂ (фазу NbB₂ видалено)

Ці дві структурні особливості – утворення ступінчастого рельєфу базового кристала SiC й утворення чарункової субструктури евтектики (SiC-NbB₂), – згідно з теорією евтектичної кристалізації двофазної евтектики [139] може свідчити про наявність домішкового компонента з коефіцієнтом розподілу між твердою та рідкою фазами $k < 1$. Таким компонентом у трифазній евтектиці може слугувати третій компонент системи. Крім того, відомо, що чарункова субструктура легше утворюється при кристалізації в умовах низького температурного градієнта на фронті й за відносно великої лінійної швидкості кристалізації.

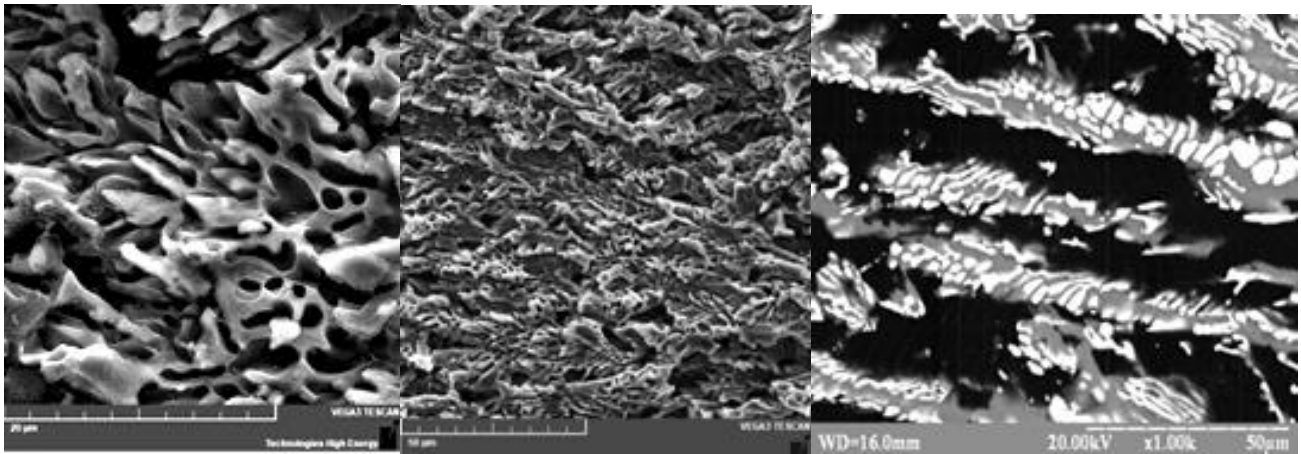


Рисунок 5.4 – Евтектичний чарунок, що виріс в умовах жорсткої конкуренції:
 а – головна частина, що містить структурний перехід пластинчастої морфології (трикутні пластинчасті пелюстки, ліва частина) в стільникову (справа); б – загальний вигляд чарунків; в – поперечний розріз чарунків, матриця – SiC (сіра) та розгалужена NbB₂ (біла) фази

Мікроструктура чарунку в двофазній евтектиці (SiC-NbB₂) мало відрізняється від такої в системі Fe-Fe₃C [141]. У головній частині чарунку можна виявити тенденцію до утворення пластинчастої евтектики (рис. 5.3 (б)), у той час, як основний її об'єм має стільникову мікроструктуру. Показано [139, 141], що пластинчаста головна частина евтектичного чарунка першою в росте в розплав і зберігає структурну стабільність, поки концентрація домішок в рідкій фазі не досягне певного критичного рівня. Після цього пластини вторинної фази (NbB₂) розгалужуються і пластинчастий пакет чарунка перетворюється на стільникову евтектичну складову. Саме такий розподіл структурних складових демонструє чарунок, що сформувався в умовах потужної конкуренції з боку сусідніх чарунків – рис. 5.4 (а, б). На рис. 5.4 (в) зображено деталізовану мікроструктуру стільникової евтектики, яка росте в поперечному напрямку (тобто перпендикулярно площині базової пластини) і складається з матричної базової фази SiC і стрижнів розгалуженої фази NbB₂ (рис. 5.4 (в)), що утворюють щільне пакування.

На **рис. 5.5** зафіксовано початкові етапи трифазної евтектичної кристалізації.

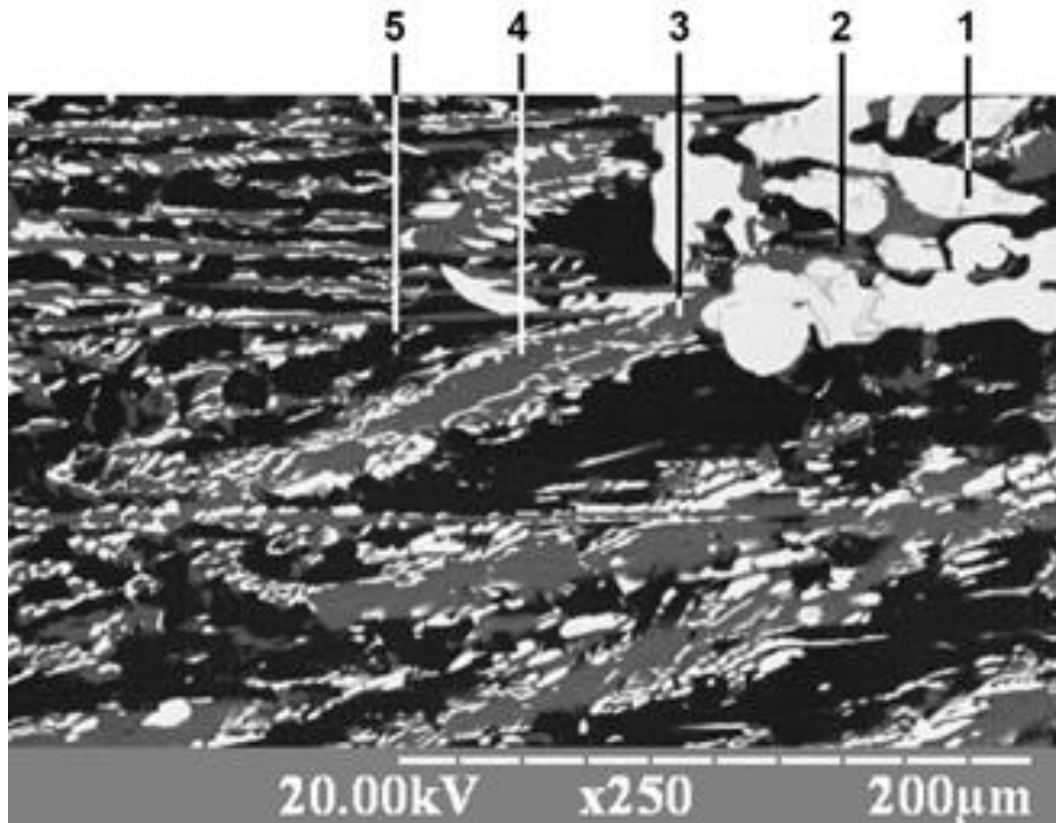


Рисунок 5.5 – Етапи розвитку трифазної евтектичної колонії в сплаві $V_4C-30NbV_2-38SiC$ при первинній кристалізації дендриту NbV_2

На початку кристалізації сплаву $V_4C-30NbV_2-38SiC$ при переохолодженні рідкої фази нижче поверхні ліквідусу NbV_2 зароджуються і ростуть первинні дендрити NbV_2 і V_4C з округлими гілками (**рис. 5.5 (1)**). З ростом первинних дендритів рідка фаза в міжгілкових проміжках збагачується компонентом, який не входить у диборид, а саме кремнієм. При досягненні критичного пересичення рідини цими компонентами зароджується фаза SiC (**рис. 5.5 (2)**). Важливо відзначити, що зародження і ріст карбїду кремнію відбувається автономно, про що свідчить утворення структури грубого конгломерату фаз. Іншими словами, факту зародження карбїду кремнію на дибориді як на підкладці не встановлено. Коли карбїдна пластина виходить з диборидного оточення в розплав при певному переохолодженні нижче двофазного NbV_2/SiC евтектичного тальвегу, на поверхні

карбиду зароджується (від первинного кристала SiC) друга евтектична фаза – NbB₂. Парний ріст обох фаз у поперечному напрямку, тобто перпендикулярно площині карбідної пластини, формує двофазну евтектику (NbB₂-SiC). Структурно вона складається з карбідної матриці та розгалужених дендритів диборидної фази. Якщо базова карбідна пластинка має ступені як дендритні гілки вищих порядків, то кожна ступінь слугує базою для формування евтектичного чарунку.

При досягненні переохолодженням розплавом концентрації трифазної евтектики зароджується третя евтектична фаза – В₄С. Подальший ріст трифазної евтектики (В₄С-NbB₂-SiC) охоплює як кооперативну кінетику (NbB₂-SiC), так і автономний ріст кристалів В₄С.

На всіх етапах SiC виступає і як базова, і як ведуча фаза. NbB₂, як правило, відіграє роль вторинної фази, але іноді при поперечному рості може вести двофазний фронт, і тоді евтектична фаза SiC утворює скелетну морфологію (рис. 5.3 (в)), коли поверхня контакту двох фаз NbB₂/SiC має складний лабіринтний характер.

Таким чином, кристалізація трифазної евтектики (NbB₂-SiC-В₄С) відбувається як безперервний сумісний ріст дендритних гілок цих фаз – як кооперативний, так і автономний. У ході цього росту виникає трифазна евтектична колонія.

5.2 Просторова модель трифазної чотирикомпонентної евтектики в системі V_4C-NbB_2-SiC

Не зважаючи на відмінності в мікроморфології евтектичних чарунків, спричинені різницею локальних температурних, концентраційних і кінетичних параметрів кристалізації, можна виділити основні елементи просторової структури евтектичного чарунку в системі V_4C-NbB_2-SiC – **рис. 5.6**.

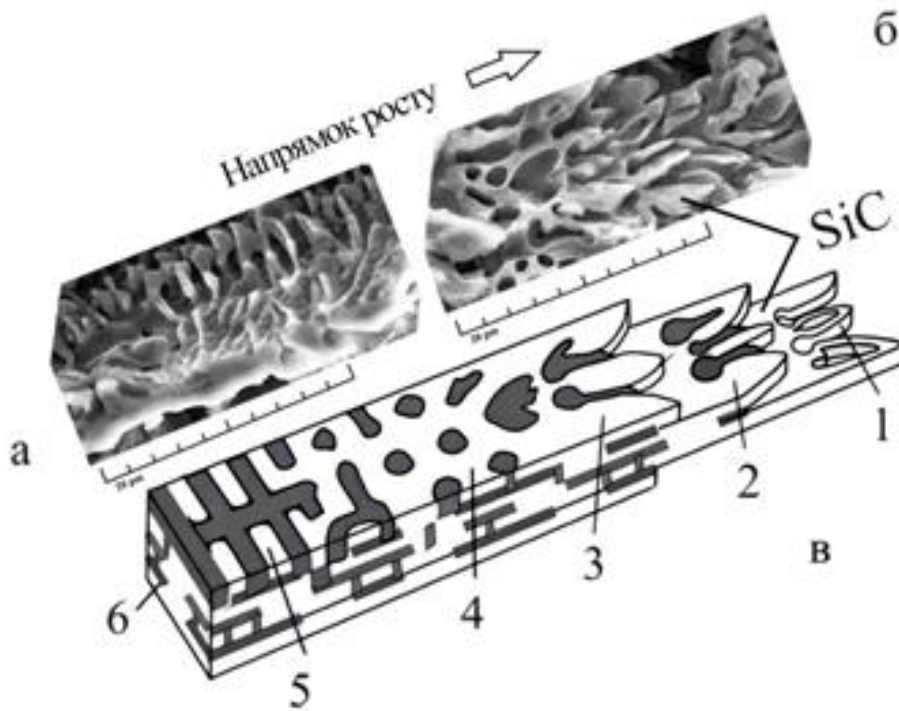


Рисунок 5.6 – Просторова модель евтектичного чарунку: а – скелетна морфологія; б – головна частина чарунку пластинчастої та стільникової морфології; в – просторова модель, що об'єднує усі типи морфології

Першою в розплав вростає дендритна гілка первинного кристала базової фази SiC (рис. 5.6 (1)); у головній частині евтектичного чарунку між дендритними пелюстками ведучої евтектичної фази SiC ростуть дендритні гілки другої евтектичної фази NbB_2 (рис. 5.6 (2)), мікроструктура яких чітко деталізується на

поперечному перерізі (рис. 5.4 (в)); 3 – пластинчастий шар евтектики SiC-NbV₂; 4 – стільникова структура двофазної складової SiC-NbV₂; 5 – перехід до скелетної структури двофазної складової SiC+NbV₂; 6 – плоскі гілки дендриту NbV₂.

Зі схеми на рис. 5.6 видно, що при структурному переході від стільникової до скелетної морфології плавно змінюється питома частка фазових складових, що може розглядатися як реакція процесу структуроутворення на локальну зміну концентраційних умов у ході нестационарної кристалізації.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Проаналізовано особливості структуроутворення та встановлений механізм росту трифазної чотирикомпонентної евтектики в системі $\text{V}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$, відповідно до якого кристалізація трифазної евтектики ($\text{V}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$) відбувається як безперервний сумісний ріст дендритних фаз. При цьому двофазна структурна складова (SiC-NbB_2) зростає в кооперативному режимі, а третя фаза V_4C синхронно росте в автономному.

2. Побудовано просторову модель евтектичного чарунку для системи $\text{V}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Експериментально підтверджено евтектичний характер кристалізації компонентів у системах V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC . Методом кількісного металографічного аналізу визначено концентраційний інтервал існування трифазних евтектик у системах V_4C-NbB_2-SiC та V_4C-TaB_2-SiC : $V_4C-(15-20)NbB_2-(33-40)SiC$ та $V_4C-(8-12)TaB_2-(38-42)SiC$ (мол. %) відповідно.
2. Досліджено фазовий склад і структуру отриманих евтектичних композитів. Встановлено, що композити системи V_4C-NbB_2-SiC містять фази: V_4C , NbB_2 і SiC , а композити системи V_4C-TaB_2-SiC : V_4C , TaB_2 і SiC . Показано, що структура композитів являє собою матрицю з карбіду бору, спрямовано армовану карбідом кремнію і диборидами танталу та ніобію.
3. Проаналізовано особливості структуроутворення та встановлено механізм росту трифазної чотирикомпонентної евтектики в системі V_4C-NbB_2-SiC , відповідно до якого кристалізація трифазної евтектики (V_4C-NbB_2-SiC) відбувається як безперервний сумісний ріст дендритних фаз. При цьому двофазна структурна складова ($SiC-NbB_2$) зростає в кооперативному режимі, а третя фаза V_4C синхронно росте в автономному.
4. Досліджено вплив швидкості кристалізації на структуру та механічні властивості композитів систем V_4C-NbB_2-SiC і V_4C-TaB_2-SiC . Встановлено, що зі збільшенням швидкості кристалізації (від 1 до 10 мм/хв) відбувається закономірне зменшення розмірів структурних складових (від 5,2–9,5 до 1–3 мкм), що зумовлює покращення механічних властивостей: твердості, тріщиностійкості та міцності на згин.
5. На основі проведених комплексних досліджень експериментально встановлено склади трифазних евтектик у чотирикомпонентних системах $V-C-Nb-Si$ та $V-C-Ta-Si$, які становлять, відповідно, $V_4C-15NbB_2-35SiC$ (мол. %) та $V_4C-8TaB_2-40SiC$ (мол. %). Методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок отримано спрямовано армовані евтектичні композити з

рівномірною евтектичною структурою по всьому об'єму сплаву.

6. Визначено та пояснено фізико-механічні характеристики евтектичних композитів:

- $\text{V}_4\text{C}-15\text{NbV}_2-35\text{SiC}$: твердість – 35,8 ГПа, тріщиностійкість – $6,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, модуль пружності – 462 ГПа, питома електропровідність – $2,85 \times 10^4 \text{ См/м}$; досліджено КТР і міцність на згин у проміжку від кімнатної температури до 1600 °С;

- $\text{V}_4\text{C}-8\text{TaV}_2-40\text{SiC}$: твердість – 33–34 ГПа, тріщиностійкість – $3,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, досліджено КТР у проміжку від кімнатної температури до 1600 °С.

7. Встановлено, що міцність на згин для композиту $\text{V}_4\text{C}-15\text{NbV}_2-35\text{SiC}$ за температури 1200 °С досягає $395 \pm 30 \text{ МПа}$, що майже вдвічі більше від значень, отриманих за кімнатної температури. Здійснено аналіз розповсюдження тріщин у евтектичних композитах і проаналізовано основні механізми зміцнення: відхилення і мостикування тріщин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Tu H., Hirayama H., Goto T. Preparation of ZrB_2 -SiC composites by arc melting and their properties. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2008. Vol. 116. P. 431-435. DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.431>
2. Demirskyi D., Vasylykiv, O. Mechanical properties of SiC–NbB₂ eutectic composites by in situ spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. P. 19372-19385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.110>
3. Demirskyi D., Sakka Y. Fabrication, microstructure and properties of in situ synthesized B₄C–NbB₂ eutectic composites by spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2015. Vol. 123. P. 33-37. DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.33>
4. Gunjishima I., Akashi T., Goto T. Characterization of directionally solidified B₄C–SiC composites prepared by a floating zone method. *Materials Transactions*. 2002. Vol. 43. P. 2309-2315. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2309>
5. Li W.-J., Tu R., Goto T. Preparation of TiB₂-SiC eutectic composite by an arc-melted method and its characterization. *Materials Transactions*. 2005. Vol. 46. P. 2504-2508. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2504>
6. Tu, R., Li, N., Li, Q., Zhang, S., Zhang, L., Goto, T. Effect of microstructure on mechanical, electrical and thermal properties of B₄C–HfB₂ composites prepared by arc melting. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. vol. 36. P. 3929-3937. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.049>
7. Demirskyi D., Vasylykiv O. Analysis of the high-temperature flexural strength behavior of B₄C–TaB₂ eutectic composites produced by in situ spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*. 2017. Vol. 697. P. 71-78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.093>
8. Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. Consolidation of B₄C–TaB₂ eutectic composites by spark plasma sintering. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2015. Vol. 3. P. 369-372. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.08.001>

9. Akashi T., Gunjishima I., Goto T. Characterization of directionally solidified B_4C - TiB_2 and B_4C - SiC eutectic composites prepared by floating-zone method. *Key Engineering Materials*. 2003. Vol. 247. P. 209-212. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.247.209>
10. Ordan'yanyan S.S., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Udalov Y.P. Revisiting the structure of SiC - B_4C - $Me^d B_2$ systems and prospects for the development of composite ceramic materials based on them. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2017. Vol. 58. P. 545-551. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1067821217050133>
11. Guo Q.-L., Li J.-G., Peng A.-Y. Preparation of B_4C - ZrB_2 - SiC eutectic ceramics by arc melting method. *Frontiers of Materials Science in China*. 2010. Vol. 4. P. 281-284. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11706-010-0085-1>
12. Li W., Tu R., Goto T. Preparation of directionally solidified B_4C - TiB_2 - SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties. *Materials Transactions*. 2005. Vol. 46. P. 2067-2072. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2067>
13. Tu R., Li N., Li Q.Z., Zhang S., Goto T., Zhang L.M. Preparation of B_4C - ZrB_2 - SiC ternary eutectic composites by arc melting and their properties. *Materials Research Innovations*. 2015. Vol. 19. P. 26-29. DOI: <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000002079>
14. Tu R., Li N., Li Q., Zhang S., Zhang L., Goto T. Microstructure and mechanical properties of B_4C - HfB_2 - SiC ternary eutectic composites prepared by arc meltin. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. Vol. 36. P. 959-966. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.044>
15. Nakano K., Nakamura K., Okubo T., Sugimura T. High temperature hardness and slip system of NbB_2 and TaB_2 single crystals. *Journal of the Less Common Metals*. 1982. vol. 84. P. 79-85. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90130-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90130-8)
16. Paderno V., Paderno Y., Filippov V., Liashchenko A. Directional crystallization of B_4C - NbB_2 and B_4C - MoB_2 eutectic compositions. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177. P. 523-528. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.02.010>

17. Demirskyi D., Sakka Y. In situ fabrication of B_4C-NbB_2 eutectic composites by spark-plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. Vol. 97. P. 2376-2378. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13083>
18. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронон В.А. Бориды. М. Атомиздат, 1975. 376 с.
19. Theodore W. The Elements: A Visual Exploration of Every Known Atom in the Universe. New York: Black Dog & Leventhal Publishers, Inc., 2009. 240 p. ISBN-13: 978-1-57912-895-1
20. Emin D. Structure and single-phase regime of boron carbides. *Physical Review B*. 1988. Vol.38. p. 6041-6055. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.6041>
21. Sairam K., Sonber J.K., Murthy T.S.R.C., Subramanian C., Hubli R.C., Suri A.K. Development of B_4C-HfB_2 composites by reaction hot pressing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol.35. p. 32-40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.03.004>
22. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol.94. p. 3605-3628. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x>
23. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. Киев: Наукова думка, 1988. 216 с.
24. Thévenot, F. Boron carbide-A comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*. 1990. Vol.6. p. 205-225. DOI: [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90048-K](https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K)
25. Muranaka T., Kikuchi Y., Yoshizawa T., Shirakawa N., Akimitsu J. Superconductivity in carrier-doped silicon carbide. *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2008. 9. P. 1-8. DOI: 10.1088/1468-6996/9/4/044204
26. Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С., Киселев В.С., Конакова Р.В., Лебедев А.А., Миленин В.В., Охрименко О.Б., Поляков В.В., Светличный А.М., Чередниченко Д.И. Карбит кремния: технология, свойства, применение. Харьков: «ИСМА». 2010. 532с. ISBN 978-966-02-5445-9

27. Kriener M., Muranaka T., Z-A Ren, Kato J., Akimitsu J., Maeno Y. Superconductivity of hexagonal heavily-boron doped silicon carbide. *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. Vol. 150. №052130. DOI: 10.1088/1742-6596/150/5/052130
28. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. P. 6406–6413. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2630-1>
29. Wang H., Le S.-H., Feng L. HfB₂-SiC composite prepared by reactive spark plasma. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 11009–11013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.107>
30. Monteverde F., Bellosi A., Scatteia L. Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 485. P. 415–421. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.054>
31. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. P. 1347-1364. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>
32. Inoue R., Yang J.M., Kakisawa H., Kagawa Y. Mode I fracture toughness of short carbon fiber-dispersed SiC matrix composite fabricated by melt infiltration. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 8341–8346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.014>
33. Lee S.P., Jin J.O., Park J.S., Kohyama A., Katoh, Y., Yoon, H.K., Bae D.S., Kim I.S. High temperature characterization of reaction sintered SiC based materials. *Journal of Nuclear Materials*. 2004. Vol. 329-333. P. 534-538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.283>
34. Gary L. Harris. Properties of silicon carbide. London: INSPEC, 1995. P. 282. ISBN 0 85296 870 1
35. Albert B., Hillebrecht H. Boron: Elementary challenge for experimenters and theoreticians. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2009. Vol. 48. P. 8640-8668. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200903246>
36. Ступко Т.В. Основы общей и неорганической химии: курс лекций. Красноярск: Краснояр. гос. аграр. ун-т., 2016. 174 с.

37. Munro R.G. Material Properties of Titanium Diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000. Vol. 105. P. 709-720. DOI: 10.6028/jres.105.057
38. Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB₂. *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. P. 4251-4253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.052>
39. Orera V.M., Peña J.I., Oliete P.B., Merino R.I., Larrea A. Growth of eutectic ceramic structures by directional solidification methods. *Journal of Crystal Growth*. 2012. Vol. 360. P. 99-104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2011.11.056>
40. Ashbrook R.L. Directionally Solidified Ceramic Eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977. Vol. 60. P. 428-435. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15527.x>
41. LLorca J., Orera V.M. Directionally solidified eutectic ceramic oxides. *Progress in Materials Science*. 2006. Vol. 51. P. 711-809. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.10.002>
42. Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*. 2014. Vol. 16. P. 830-849. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>
43. Yushin D.I., Smirnov A.V., Solis Pinargote N.W., Peretyagin P.Y., Torrecillas San Millan R. Modeling process of spark plasma sintering of powder materials by finite element method. *Materials Science Forum*. 2015. Vol. 835. P. 41-50. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.834.41>
44. Frage N., Cohen S., Meir S., Kalabukhov S., Dariel M.P. Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel. *Journal of Materials Science*. 2007. Vol. 42. P. 3273-3275. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1672-0>
45. Lakshmanan, A. Sintering Techniques of Materials. Rijeka: InTech. 2015. P.191. ISBN: 978-953-51-2033-9

46. Sairam K., Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Fotedar R.K., Nanekar P., Hubli R.C. Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. Vol. 42. P. 185-192. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.09.004>
47. Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. Consolidation of B₄C-VB₂ eutectic ceramics by spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2015. Vol. 123. P. 1051-1054. DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.1051>
48. Pea J.I., Merino R.I., Harlan N.R., Larrea A., De la Fuente G.F., Orera V.M. Microstructure of Y₂O₃ doped Al₂O₃-ZrO₂ eutectics grown by the laser floating zone method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 2595-2602. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00121-8)
49. Larrea A., De la Fuente G.F., Merino R.I., Orera V.M. ZrO₂-Al₂O₃ eutectic plates produced by laser zone melting. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 191-198. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00279-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00279-5)
50. Ester F.J., Merino R.I., Pastor J.Y., Martin A., Llorca J. Surface modification of Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) eutectic oxides by laser melting: Processing and wear resistance. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 3552-3559. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02728.x>
51. Von Ammon W. FZ and CZ crystal growth: Cost driving factors and new perspectives. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2014. Vol. 211. P. 2461-2470. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201400043>
52. Loboda P.I. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. Vol. 39. P. 480-486. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1011322707881>
53. Loboda P.I., Shlyuko V.Ya., Kovylyayev V.V. Mechanism of primary purification in zone melting of boron-containing powder materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2001. Vol. 40. P. 187-199. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1011939808582>

54. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature strength of directionally reinforced $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 505. P. 130-134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.003>
55. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Microstructure and high-temperature strength of $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ composite prepared by a crucibleless zone melting method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 485. P. 677-681. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.044>
56. Bogomol I., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Mechanism of nucleation and growth of directionally crystallized alloys of the $\text{B}_4\text{C-MeB}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 490. P. 557-561. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.080>
57. Bogomol I., Badica P., Shen Y., Nishimura T., Loboda P., Vasylykiv O. Room and high temperature toughening in directionally solidified $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ eutectic composites by Si doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 570. P. 94-99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.084>
58. Орданьян С.С., Вихман С.В., Несмелов Д.Д., Данилович Д.П. Системы $\text{SiC-Me}^d\text{B}_2$ — основа новых керамических материалов. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2014. №10. С. 37-41.
59. Ordan'yan S.S., Dmitriev A.I., Stepanenko E.K., Aulova N.Yu., Semenov N.E. SiC-TiB_2 system - A base of high-hardness wear-resistant materials. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1987. Vol. 26. P. 375-377. DOI: 10.1007/BF00797062
60. Zakaryan D.A., Kartuzov V.V., Khachatryan A.V. Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$, $\text{TiB}_2\text{-SiC}$, and $\text{B}_4\text{C-SiC}$ systems. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009. Vol. 48. P. 588-594. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-010-9172-1>
61. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. Москва: Мир, 1973. 560 с.

62. Velikanova T.Ya., Turchanin M.A., K Korniyenko Ye., Bondar A.A., Agraval P.G., Kartuzov V.V. Phase equilibria in the Ti-Si-B-C quaternary system as a basis for developing new ceramic materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2011. Vol. 50. P. 385-396. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-011-9344-7>
63. Орданьян С.С., Дмитриев А.И., Морошкина Е.С. Взаимодействие SiC с ZrB₂. *Неорган. матер.* 1989. №25, с. 1752-1755.
64. Tu R., Sun Q., Zhang S., Han M., Li Q., Hirayama H., Zhang L., Goto T. Oxidation behavior of ZrB₂-SiC composites at low pressures. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. Vol. 98. P. 214-222. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13281>
65. Tu R., Hirayama H., Goto T. Passive oxidation behavior of ZrB₂-SiC eutectic composite prepared by arc melting. *Key Engineering Materials*. 2009. Vol. 403. P. 217-220. DOI: 10.4028/3-908454-00-X.217
66. Bannykh D., Utkin A., Baklanova N. Effect of chromium additive on sintering and oxidation behavior of HfB₂-SiC ceramics. *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 12451-12457. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.035>
67. Guérineau V., Julian-Jankowiak A. Oxidation mechanisms under water vapour conditions of ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC based materials up to 2400 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. 421-432. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.015>
68. Sokolov P.S., Arakcheev A.V., Mikhal'chik I.L., Plyasunkova L.A., Georgiu, I.F., Frolova, T.S., Mironov, R.A., Lanin A.V., Zabezhailov A.O., Kelina I.Y., Rusin M.Y. Ultra-High-Temperature Ceramics Based on HfB₂ – 30% SiC: Production and Basic Properties. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58. P. 304-311. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0101-4>
69. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K., Gridasova E.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Production of HfB₂-SiC (10–65 vol % SiC) Ultra-High-Temperature Ceramics by Hot Pressing of HfB₂-(SiO₂-C) Composite Powder Synthesized by the Sol-Gel Method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. Vol. 63(1). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>

70. Mallik M., Ray K.K., Mitra R. Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 199-215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.018>
71. Monteverde F., Melandri C., Guicciardi S. Microstructure and mechanical properties of an HfB₂ + 30 vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering. *Materials Chemistry and Physics*. 2006. Vol. 100. P. 513-519. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.02.003>
72. Kaufman L. Calculation of Multicomponent Refractory Composite Phase Diagrams. Dahlgren (VA): Naval Surface Weapons Center. 1986.
73. Polotai A.V., Foreman J.F., Dickey E.C., Meinert K. Laser surface processing of B₄C-TiB₂ eutectic. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2008. Vol. 5. P. 610-617. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02229.x>
74. White R.M., Kunkle J.M., Polotai A.V., Dickey E.C. Microstructure and hardness scaling in laser-processed B₄C-TiB₂ eutectic ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 1227-1232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.013>.
75. Gunjishima I., Akashi T., Goto T. Characterization of directionally solidified B₄C-TiB₂ composites prepared by a floating zone method. *Materials Transactions*. 2002. Vol. 43. P. 712-720. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.712>
76. Kovalev A.V., Dudnik E.M., Grigor'ev O.N., Shaposhnikova T.I., Martsynyuk I.S. Directionally solidified eutectic of the B₄C - ZrB₂ system. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. Vol. 39. P. 63-66. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02677444>
77. Kovalev A.V., Dudnik E.M., Grigor'ev O.N., Shaposhnikova T.I., Martsynyuk I.S. Directionally crystallized eutectic in the B₄C-ZrB₂ system. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 2000. Vol. 1-2. P. 71-75.
78. Brown-Shaklee H.J., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Densification behavior and thermal properties of hafnium diboride with the addition of boron carbides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95. P. 2035-2043. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05208.x>

79. Chornobuk S.V., Popov A.Y., Makara V.A. Structure and mechanical properties of reaction-sintered ceramic composite materials based on titanium and hafnium diborides. *Journal of Superhard Materials*. 2009. Vol. 31. P. 86-88. DOI: <https://doi.org/10.3103/S106345760902004X>
80. Zou J., Zhang G.-J., Kan Y.-M. Pressureless densification and mechanical properties of hafnium diboride doped with B₄C: From solid state sintering to liquid [10.1007/BF00794368](https://doi.org/10.1007/BF00794368) phase sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. P. 2699-2705. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.033>
81. Ordan'yan S.S., Dmitriev A.I. Interaction in the system B₄C-HfB₂. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1989. Vol. 28. P. 424-426. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00795052>
82. Ordan'yan S.S., Dmitriev A.I., Bizhev K.T., Stepanenko E.K. Interaction in B₄C-Me^VB₂ systems. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1987. Vol. 26. P. 834-836. DOI: <https://doi.org/>
83. Lewis D., Allen S., Notis M., Scotch A. Determination of the eutectic structure in the Ag-Cu-Sn system. *Journal of Electronic Materials*. 2002. Vol. 31. P. 161-167. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-002-0163-y>
84. Ruggiero M.A., Rutter J.W. Origin of microstructure in the 332 K eutectic of the Bi-In-Sn system. *Materials Science and Technology*. 1997. Vol. 13. P.5-11. DOI: <https://doi.org/10.1179/mst.1997.13.1.5>
85. Genau A.L., Ratke L. Crystal orientation and morphology in Al-Ag-Cu ternary eutectic. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2011. Vol. 27 (1). DOI: 10.1088/1757-899X/27/1/012032
86. Genau A., Ratke L. Morphological characterization of the Al -Ag-Cu ternary eutectic. *International Journal of Materials Research*. 2012. Vol. 103. P. 469-475. DOI: 10.3139/146.110652
87. Dennstedt A., Ratke L. Microstructures of directionally solidified Al-Ag-Cu ternary eutectics. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2012. Vol. 65. P. 777-782. DOI: 10.1007/s12666-012-0172-3

88. Dennstedt A., Ratke L., Choudhury A., Nestler B. New Metallographic Method for Estimation of Ordering and Lattice Parameter in Ternary Eutectic Systems. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2013. Vol. 2. P. 140-147. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13632-013-0072-x>
89. Dennstedt A., Choudhury A., Ratke L., Nestler B. Microstructures in a ternary eutectic alloy: Devising metrics based on neighbourhood relationships. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 117(1). 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/117/1/012025
90. Elliott R. Eutectic solidification. *Materials Science and Engineering*. 1984. Vol. 65. P. 85-92. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(84\)90202-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(84)90202-7)
91. Steen H.A.H., Hellawell A. The growth of eutectic silicon-contributions to undercooling. *Acta Metallurgica*. 1975. Vol. 23. P. 529-535. DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90093-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90093-0)
92. Jackson K.A., Hunt J.D. Lamellar and Rod Eutectic Growth. *Dynamics of Curved Fronts*. 1988, P. 363-376. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092523-3.50040-X>
93. Chen W.-T., White R.M., Goto T., Dickey E.C., Green D.J. Directionally Solidified Boride and Carbide Eutectic Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016. Vol. 99. P. 1837-1851. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14287>
94. Sorrell C.C., Beratan H.R., Bradt R.C., Stubican V.S. Directional Solidification of (Ti, Zr) Carbide-(Ti, Zr) Diboride Eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1984. Vol. 67. P. 190-194. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19740.x>
95. Rex S., Böttger B., Witusiewicz V., Hecht U. Transient eutectic solidification in In-Bi-Sn: Two-dimensional experiments and numerical simulation. *Materials Science and Engineering A*. 2005. Vol. 412-414. P. 249-254. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.019>
96. Rios C.T., Milenkovic S., Gama S., Caram R. Influence of the growth rate on the microstructure of a Nb-Al-Ni ternary eutectic. *Journal of Crystal Growth*. 2002. Vol. 237-239. P. 90-94. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01873-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01873-5)

97. Hawksworth A., Rainforth W.M., Jones H. A novel microstructure in the Al-La-Ni ternary eutectic alloy. *Scripta Materialia*. 1998. Vol. 39. P. 1371-1376. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00316-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00316-9).
98. Schaefer R.J., Lewis D.J. Directional solidification in a AgCuSn eutectic alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2005. Vol. 36. P. 2775-2783. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0273-2>
99. Himemiya T., Umeda T. Three-phase planar eutectic growth models for a ternary eutectic system. *Materials Transactions, JIM*. 1999. Vol. 40. P. 665-674. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.40.665>
100. Мазур В. И. Введение в теорию сплавов. Днепропетровск : Лира ЛТД, 2009. 264 с. ISBN 978-966-383-204-3
101. Mollard F. R., Flemings M. C. Growth of Composites from the Melt-Part II. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1967. Vol. 239. P. 1526-1533.
102. Elliott R. Eutectic solidification. *International Metals Reviews*. 1977. Vol. 22. P. 161-183. DOI: <https://doi.org/10.1179/imtr.1977.22.1.161>
103. Flemings, M.C. Solidification processing. *Metallurgical Transactions*. 1974. Vol. 5. P. 2121-2134. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02643923>
104. Hong J.-D., Spear K.E., Stubican V.S. Directional solidification of SiC-B₄C eutectic: Growth and some properties. *Materials Research Bulletin*. 1979. Vol. 14. 775-783. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90137-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90137-5)
105. Chen W.-T., Meredith C.H., Dickey E.C. Growth and Microstructure-Dependent Hardness of Directionally Solidified WC-W₂C Eutectoid Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. Vol. 98. P. 2191-2196. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13561>
106. Sorrell C.C., Stubican V.S., Bradt R.C. Mechanical Properties of ZrC-ZrB₂ and ZrC-TiB₂ Directionally Solidified Eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1986. Vol. 69. P. 317-321. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04739.x>

107. Oliete P.B., Peña J.I., Larrea A., Orera V.M., LLorca J., Pastor J.Y., Martín A., Segurado J. Ultra-high-strength nanofibrillar Al_2O_3 -YAG-YSZ eutectics. *Advanced Materials*. 2007. Vol. 19. P. 2313-2318. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200602379>
108. Lee J.H., Yoshikawa A., Fukuda T., Waku Y. Growth and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary eutectic fibers. *Journal of Crystal Growth*. 2001. Vol. 231. P. 115-120. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01375-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01375-6)
109. Waku Y., Sakata S., Mitani A., Shimizu K., Hasebe M. Temperature dependence of flexural strength and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary melt growth composites. *Journal of Materials Science*. 2002. Vol. 37. P. 2975-2982. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1016073115264>
110. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Y., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB_6 - ZrB_2 composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 6123-6129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.176>
111. Богомол Ю.І., Лобода П.І., Головенько Я.Б. Структура та властивості квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2-\text{SiC}$. *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 2. С. 37–42.
112. Oreka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 39. P. 5887-5904. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000041686.21788.77>
113. Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Toward oxidation-resistant ZrB_2 -SiC ultra high temperature ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2011. Vol. 42. P. 878-887. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0540-8>
114. Fahrenholtz W.G. Thermodynamic analysis of ZrB_2 -SiC oxidation: Formation of a SiC-depleted region. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. P. 143-148. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01329.x>

115. Zhang H., Jayaseelan D.D., Bogomol I., Reece M.J., Hu C., Grasso S., Lee W.E. A novel microstructural design to improve the oxidation resistance of ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramics (UHTCs). *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 785. P. 958-964. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.208>
116. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society*. 1981. Vol. 64. P. 533-538. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
117. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H.. Evaluation of K_{1c} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters*. 1982. Vol. 1. P. 13-16. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00724706>
118. ASTM Standard E 1876-99. Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration. Philadelphia, PA: ASTM Annual Book of Standards; 1994.
119. Lotgering F.K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1959. Vol 9(2). P. 113-123. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80070-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80070-1)
120. Upatov M., Vleugels J., Koval Y., Bolbut V., Bogomol I. Microstructure and mechanical properties of B₄C-NbB₂-SiC ternary eutectic composites by a crucible-free zone melting method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41, no. 2. P. 1189-1196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.049>
121. Upatov M. I., Abdullaieva E. R., Bolbut V. V., Bogomol Yu. I. Structure and Properties of Directionally Solidified Alloy of B₄C-TaB₂-SiC System. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2020. Vol. 42, no. 12. P. 1701-1713. DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1701>
122. Upatov M.I., Abdullaeva E.R., Bolbut V.V., Bogomol Yu. I. Structure and Properties of the Directionally Crystallized B₄C-NbB₂-SiC Alloy. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42. P. 18-24. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1063457620010074>

123. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловйова Т.О. Вплив ультразвуку на структуру і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів. *Металознавство та обробка металів*, 2012. № 4. С. 23–28.
124. Chokshi A.H., Rosen A., Karch J., Gleiter H. On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica*. 1989. Vol. 23, no. 10. P. 1679–1683. DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(89\)90342-6](https://doi.org/10.1016/0036-9748(89)90342-6)
125. Waku Y., Nakagawa N., Wakamoto T., Ohtsubo H., Shimizu K., Kohtoku Y. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K. *Nature*. 1997. vol 389. P. 49-52. DOI: <https://doi.org/10.1038/37937>
126. Sairam K., Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch, Subramanian C., Fotedar R.K., Hubli R.C. Reaction spark plasma sintering of niobium diboride. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. vol. 43. P.259–262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.12.011>.
127. LLorca J., Singh R.N. Influence of Fiber and Interfacial Properties on Fracture Behavior of Fiber-Reinforced Ceramic Composites. *Journal of the american ceramic society*. 1991. vol. 74. P. 2882-2890. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06858.x>
128. Waku Y., Ohtsubo H., Nakagawa N., Kohtoku Y. Sapphire matrix composites reinforced with single crystal YAG phases. *Journal of Materials Science*. 1996. vol. 31. P. 4663–4670. <https://doi.org/10.1007/BF00366367>
129. Kuliiev, R., Orlovskaya, N., Hyer, H., Sohn, Y., Lugovy, M., Ha, D., Radovic, M., Castle, E.G., Reece, M.J., Sasikumar, P.V.W., Conti, L., Graule, T., Kuebler, J., Blugan, G. Spark plasma sintered B₄C-structural, thermal, electrical and mechanical properties. *Materials*. 2020. vol. 13. P. №1612. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13071612>
130. Kovenskaya, B.A., Serebryakova, T.I. Physical properties of niobium boride phases. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1970. vol. 9. P. 415-417. DOI: 10.1007/BF00796512
131. Gunjishima, I., Akashi, T., Goto, T. Thermoelectric properties of directionally solidified B₄₀C-TiB₂ composites by an FZ method. *Funtai Oyobi Fummatsu*

- Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2020. vol. 47. P. 1184-1188. DOI: 10.2497/jjspm.47.1184
132. Lee, S.J., Baek, S., Kang, E.S., Yong, S.M., Kim, D.K. Fabrication and oxidation behavior of reactively hot pressed TaB₂-SiC Ceramics. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2011. vol. 28. P. 21-25.
133. Loboda P., Bogomol Y., Sysoev M., Kysla G. Structure and properties of superhard materials based on boride pseudobinary systems produced by the zone melting method. *J. Superhard Mater.* 2006. vol. 28. P. 28-32.
134. Dub S.N., Sichkar S.M., Belous V.A., Tolmacheva G. N., Loboda P. I., Bogomol Yu. I., Kysla G. P. Mechanical properties of single crystals of transition metals diborides TMB₂ (TM = Sc, Hf, Zr, Ti). Experiment and theory. *J. Superhard Mater.*, 2017. vol. 39. P. 308–318. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1063457617050021>
135. Dub S. N., Kushch V. I., Kaidash O. N., Sereda V. P., Panasyuk T. S. Initiation of a plastic flow in boron carbide at nanoindentation. *J. Superhard Mater.* 2015. vol. 37. P. 8–13. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1063457615010025>
136. Tsagareishvili G.V., Nakashidze T.G., Jobava J. Sh., Lomidze G.P., Khulelidze D.E., Tsagareishvili D.Sh., Tsagareishvili O.A. Thermal expansion of boron and boron carbide. *J. Less-Common Met.* 1986. vol. 117. P. 159-161. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90025-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90025-1)
137. Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, E. R. Taylor, T. Y. R. Lee, Thermophysical Properties of Matter - the TPRC Data Series. Volume 13. Thermal Expansion - Nonmetallic Solids, New York: IFI/Plenum, 1977, pp. 1786. ISBN 0-306-67033-X
138. Rice R.W. Effects of Thermal Expansion Mismatch Stresses on th Room-Temperature Fracture of Boron Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. vol. 73. P. 3116-3118. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06731.x>
139. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия.- 1978.- 312 с.
140. Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. М.: Металлургия.-1969.- 410 с.

141. Mazur V. Phase equilibria and phase transformations. Kyiv: Polytechnica. 2020. P. 212.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Upatov M.**, Vleugels J., Koval Y., Bolbut V., Bogomol I. Microstructure and mechanical properties of B_4C-NbB_2-SiC ternary eutectic composites by a crucible-free zone melting method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41, No 2. P. 1189–1196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.049>
2. **Upatov M. I.**, Abdullaeva E. R., Bolbut V. V., Bogomol Yu. I. Structure and properties of the directionally crystallized B_4C-NbB_2-SiC alloy. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42. P. 18–24. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1063457620010074>
3. **Upatov M. I.**, Abdullaeva E. R., Bolbut V. V., Bogomol Yu. I. Structure and properties of directionally solidified alloy of B_4C-TaB_2-SiC system. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2020. Vol. 42, No 12. P. 1701–1713. DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1701>
4. Богомол Ю.І., Абдуллаєва Е. Р., Солодкий Є.В., Упатов М.І. Високотемпературний композиційний сплав на основі карбіду бору: деклараційний пат. на корисну модель 131101 Україна: опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1.
5. **Упатов М. І.**, Богомол Ю. І. Структура спрямовано закристалізованого композиту системи B_4C-TaB_2-SiC . *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8* : матеріали міжнар. наук. конф., м. Київ, 6-7 груд. 2018. С. 106–108.
6. **Упатов М. І.**, Богомол Ю. І. Структури та властивості композиту $32B_4C - 30NbB_2 - 38SiC$. *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8* : матеріали міжнар. наук. конф., м. Київ, 6-7 груд. 2018. С. 108–110.
7. **Упатов М. І.**, Коваль Я. М., Богомол Ю. І. Структура сплавів системи B_4C-NbB_2-SiC у евтектичній області. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2019* : матеріали XI міжнар. наук.-техн. конф., м. Київ, 30-31 трав. 2019. С. 200–203.

8. **Upatov M. I.**, Koval Y. M., Bogomol Yu. I. Preparation of B_4C-NbB_2-SiC ternary eutectic composites by a crucibleless zone melting method. *HighMathTech 2019* : proc. 6th int. conf., Kyiv, 28-30 Oct. 2019. P. 74.

9. **Upatov M. I.**, Koval Y. M., Bogomol Yu. I. Microstructure of B_4C-TaB_2-SiC ternary eutectic composites. *HighMathTech 2019* : proc. 6th int. conf., Kyiv, 28-30 Oct. 2019. P. 75.

10. **Упатов М. І.**, Єфіменко М. Ю., Богомол Ю. І. Механічні властивості потрійних композитів B_4C-TaB_2-SiC . *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10* : матеріали міжнар. наук. конф., м. Київ, Україна, 10-11 грудня 2020. С. 99–100.

11. **Упатов М. І.**, Єфіменко М. Ю., Богомол Ю. І. Спрямовано закристалізований трифазний евтектичний композит системи B_4C-TaB_2-SiC . XIII *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2021* : матеріали XIII міжнар. наук.-техн. конф., м. Київ, 28-29 квіт. 2021. С. 181–182.

12. **Упатов М. І.**, Єфіменко М. Ю., Богомол Ю. І. Механічні властивості евтектичного композиту системи B_4C-TaB_2-SiC . *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2021* : матеріали XIII міжнар. наук.-техн. конф., м. Київ, 28-29 квіт. 2021. С. 183–185.