

## 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  $V_4C-Me^dB_2-SiC$ . 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  $\text{NbB}_2$  у напрямку (100),  $\text{SiC}$  – у напрямку (111) та  $\text{V}_4\text{C}$  – у напрямку (104). Найбільш направленою є фаза  $\text{SiC}$  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:  $\text{V}_4\text{C}$  – 4–6 мкм,  $\text{NbB}_2$  – 1–3 мкм,  $\text{SiC}$  – 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 ( $6,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ), модуль Юнга за імпульсним методом (462 ГПа), питома електропровідність ( $2,85-5,36 \times 10^4 \text{ См/м}$ ); 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  $\text{SiC}$  та  $\text{TaB}_2$  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 ( $\text{SiC}$ ), карбиду бору та дибориду танталу; жодних інших фаз не виявлено, а наявність великих піків  $\text{TaB}_2$  на рентгенограмі, свідчить про наявність текстурованості. Для поздовжнього напрямку спостерігається текстурування  $\text{TaB}_2$  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 ( $3,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ), 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 карбїду кремнію, а також відстані між ними за однакової об'ємної частки є наслідком збільшення їх кількості в матричній фазі карбїду бору, а отже, і кількості міжфазових поверхонь границь розділу в композиті. Таким чином, збільшення твердості з підвищенням швидкості кристалізації спрямовано закристалізованих сплавів систем  $\text{B}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$  і  $\text{B}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$  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 карбїду бору або включень карбїду кремнію. Водночас наявність у структурі включень карбїду 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  $\text{B}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$ , відповідно до якого кристалізація трифазової евтектики ( $\text{B}_4\text{C}+\text{NbB}_2+\text{SiC}$ ) відбувається як безперервний сумісний ріст дендритних фаз, коли двофазова структурна складова ( $\text{SiC}+\text{NbB}_2$ ) росте в кооперативному режимі, а третя фаза  $\text{B}_4\text{C}$  синхронно росте в автономному.

Побудовано просторову модель евтектичної комірки для системи

$\text{B}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$ .

**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  $B_4C-Me^d B_2-SiCd$ . 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  $\mu m$ ,  $NbB_2$  – 1–3  $\mu m$ ,  $SiC$  – 2–3  $\mu m$ .

The following mechanical properties of the eutectic composite  $B_4C-15NbB_2-35SiC$  were determined: Vickers hardness (35.8 GPa), fracture toughness under load 9.8 N ( $6.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), Young's modulus by the impulse method (462 GPa), electrical conductivity ( $2.85-5.36\times 10^4 \text{ Cm/m}$ ); 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  $B_4C-8TaB_2-40SiC$  (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  $B_4C-8TaB_2-40SiC$  were determined: Vickers hardness (33–34 GPa), fracture toughness under a load of 9.8 N ( $3.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), 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., Abdullaieva 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 закристилізований 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.