

АНОТАЦІЯ

Упатов М.І. Одержання, структура та властивості спрямовано закристиалізованих 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 закристиалізованих 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 закристиалізованих 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 закристиалізованих 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 $V_4C-15NbB_2-35SiC$: 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 $V_4C-8TaB_2-40SiC$ (мол. %) являє собою рівномірну трифазову евтектику системи V_4C-TaB_2-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 V_4C-TaB_2-SiC та V_4C-NbB_2-SiC мають подібну евтектичну структуру. Рентгенофазовий аналіз показав наявність лише таких фаз: карбіду кремнію (SiC), карбіду 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 B_4C-MeB_2-SiC загалом. Встановлено взаємозв'язок між швидкістю кристалізації та лінійним параметром евтектичної структури відповідно до рівняння Джексона – Ханта.

Визначено такі механічні властивості евтектичного композита $B_4C-8TaB_2-40SiC$: 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 B_4C-NbB_2-SiC і B_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 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 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, карбїд бору, карбїд кремнію, диборид танталу, диборид ніобію, твердість, тріщиностійкість, спрямована кристалізація, спрямовано закристалізовані евтектичні сплави, коефіцієнт термічного розширення, міцність на згин.

ABSTRACT

M.I. Upatov. Preparation, structure and properties of directionally solidified alloys of 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 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 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 $B_4C-8TaB_2-40SiC$ 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., 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. Упатов М. І., 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 . *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.