

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ
ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ
ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Соловйова Тетяна Олександрівна

УДК 621.762:669.018.45

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРИ ТА НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНОГО
СТАНУ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТИВ
СИСТЕМ $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2\text{-Cu(Al)}$**

Спеціальність 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали
Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Т.О. Соловйова

Науковий керівник: Лобода Петро Іванович, чл.–кор. НАН України, д.т.н., проф.

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Соловейова Т.О. Вплив мікроструктури та напружено-деформованого стану на фізико-механічні властивості композитів систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2\text{-Cu(Al)}$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – "Порошкова металургія та композиційні матеріали" (13 Механічна інженерія). – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2018.

Робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі – розширення застосування боридних керамічних композитів шляхом створення макрогетерогенних композитів поліфункціонального застосування. При створенні композиційних матеріалів зі спеціальними властивостями (зносостійкість, тривала міцність, повзучість, електропровідність та ін. матеріали) найбільш перспективними є композити з високою міцністю зчеплення на міжфазній границі.

З метою створення нових металокерамічних композиційних матеріалів для виготовлення електродів контактного зварювання та збереження високої електропровідності в роботі розглядаються можливість створення металокерамічних композитів із армуванням мідної та алюмінієвої матриць керамічним композиційним матеріалом $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Завдяки високому модулю пружності та температурі плавлення керамічні композиційні матеріали що представляють собою монокристалічну матрицю однієї тугоплавкої сполуки (LaB_6), армовану монокристалічними регулярно розташованими волокнами іншої тугоплавкої сполуки (MeB_2 , де Me-Ti, Zr, Hf), здатні працювати в умовах термомеханічних навантажень до температур 1600°C . Виготовлення армованих керамічних матеріалів може реалізуватися шляхом одержання порошків з евтектичною структурою.

Отримані у порошковому стані керамічні композити системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ мають високі значення міцності та твердості. Перевага надається порошкам з високою питомою поверхнею волокон, що досягається шляхом витравлювання з поверхні

шару матриці. Оголення волокон, відкриття пор та збільшення питомої поверхні після травлення - підвищує міцність на міжфазній границі метал-керамічний композит.

У роботі проаналізовано вплив мікроструктури, напружено-деформованого стану фазових складових на фізико-механічні властивості армованих керамічних композиційних матеріалів. Під час безтигельної зонної плавки (БЗП) порошкових заготовок реалізуються швидкості охолодження менші за 10^3 °C/с. З метою впливу на концентраційне переохолодження і отримання однорідного за хімічним складом об'єму розплаву, кристал вирощували БЗП з прикладанням до тримача зразка механічних коливань частотою 50 Гц. З'ясовано, що накладання механічних коливань на кристал евтектичного сплаву під час безтигельної зонної плавки впливає на концентрацію компонентів в розплаві перед фронтом кристалізації і призводить до рівномірного розподілу за розміром волокон MeB_2 , збільшення їх середнього діаметру на $\sim 20\%$, змінює їх морфологію та викликає відхилення матриці і волокон від напрямку росту, заданого кристалом-затравкою. Встановлено, що накладання механічних коливань підсилює структурну та кристалографічну неоднорідність кристалу евтектичного композиту і зменшує кількість нерівноважних фази. Причому, по мірі зростання швидкості кристалізації від 1 до 3 мм/хв., розподіл за розмірами волокон звужується, а середній діаметр зростає від 0,5-0,9 мкм до 0,8-1,1 мкм внаслідок зменшення перепадів локальних концентрацій в кожній фазі і зміни шляху дифузійних потоків атомів компонентів на границі розділу тверде тіло-рідина. Форма волокон диборидної фази при цьому стає більш неправильною і звивистою. За полюсними фігурами, отриманими рентгенівським методом та металографічним аналізом отримано результати, які доводять, що механічні коливання призводять до розорієнтації субзерен і відхилення волокон від вісі росту кристалу.

Зменшення розміру волокон, і відповідно підвищення міцності композиту $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ досягається за рахунок підвищення швидкості охолодження до $10^5\text{-}10^6$ °C/с. Встановлено, що в умовах швидкісного охолодження від 10^2 до 10^5 °C/с під час

кристалізації з розплаву евтектичного сплаву системи LaB_6 -11 мас. % TiB_2 із надлишком 1 мас.% бору діаметр волокон армуючої фази TiB_2 зменшується у 4-5 разів і їх кількість збільшується у 2-2,5 рази. Кристалізація на мідній пластині кристалу LaB_6 -14 мас.% TiB_2 з 2 мас.% надлишку бору дозволяє отримати волокна TiB_2 з середнім діаметром $\sim 0,15$ мкм і найбільш регулярним їх розташуванням. Завдяки дрібнозернистій і однорідній мікроструктурі досягається максимальна реалізація переваги армованої структури на рівні окремо взятої частинки. Найбільш високі мікротвердість та тріщиностійкість мають порошкові композити складу LaB_6 -11 мас% TiB_2 у порівнянні із композитами LaB_6 - 14 мас% TiB_2 та LaB_6 - 10 мас% TiB_2 . Висока дисперсність фази TiB_2 сприяє зменшенню розмірів дефектів, а наявність великої кількості міжфазних поверхонь перешкоджає прямолінійному розвитку магістральних тріщин під час руйнування. Випробуваннями на стиснення частинок порошку армованого композиту показано, що їх міцність на порядок вища за міцність спрямовано закристалізованих в умовах БЗП і збільшується по мірі зменшення діаметру частинок порошку.

У роботі показано, що відпал при 1200°C , 1400°C та 1600°C зменшує величину залишкових напружень, які формуються при охолодженні від температури кристалізації внаслідок виникнення термічних градієнтів вздовж і нормально до напрямку пересування зони плавлення та різниці в величині коефіцієнтів термічного розширення фазових складових армованих композиційних матеріалів систем LaB_6 - TiB_2 , LaB_6 - ZrB_2 та LaB_6 - HfB_2 . При відпалах хімічний склад наближається до стехіометричного, знімаються термічні залишкові макронапруження, вдосконалюється субструктура в матричній фазі, що змінює характер руйнування та поширення тріщини при індентуванні.

Показано, що теплове розширення композитів LaB_6 - MeB_2 залежить від природи фазових складових та внутрішніх залишкових термомеханічних напружень, які виникають на границі розділу матриця-волокно під час охолодження від температури плавлення. Чим більше відрізняються коефіцієнти термічного розширення матриці і волокон, тим при вищих температурах вирівнюються теплові

характеристики матричної фази і композиту і зменшуються залишкові мікронапруження в композиті. Так, для композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ спостерігаємо найвищу температуру перетину дилатометричної кривої з матрицею порівняно із $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$, в яких коефіцієнт термічного розширення ZrB_2 та HfB_2 наближений до LaB_6). Результати експерименту із внутрішнього тертя та зміни модуля пружності показують, що нагрівання призводить до релаксації залишкових напружень у фазових складових композиту, що відбувається внаслідок кристалографічного вдосконалення матричної фази композитів та втрати надлишкової щільності нетермічних вакансій, які є факторами прискорення утворення тріщин. Дослідження по отриманню порошкових композитів були виконані також методом відцентрованого плазмового розпилення. Цим методом при швидкості охолодження до $10^5\text{-}10^6$ °C/c було отримано сферичної форми ізотропно-армований порошок композит з меншим в 3 рази розміром армуючої складової (MeB_2), в 2-3 рази зниженими залишковими мікронапруженнями, з стехіометричним фазовим складом, більш досконалою субструктурою на макрорівні та вищою на порядок міцністю, ніж композити, отримані спрямованою кристалізацією.

В роботі розглядаються декілька методів отримання металоматричних композитів: пресування (одновісне та ізостатичне) та спікання суміші порошків $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Cu}$ (Al), просочування пористого каркасу суміші порошків міддю або алюмінієм. Порошки керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ використовувалися в двох станах: порошки сферичної форми, яка утворюється відцентрованим розпиленням, та із спеціальним травленням поверхневого шару матричної фази (LaB_6), що призводить до утворення оголених волокон (TiB_2) на сферичній поверхні порошків.

Досліджено вплив різного стану порошків керамічного композиту на щільність при пресуванні та формування проміжних шарів на границі розділу металевої матриці – композит. Утворення перехідної зони, яка характеризується плавною зміною механічних властивостей матеріалу при переході від керамічних включень до металевої зв'язки дозволяє суттєво підвищити механічні властивості

металоматричних композитів. Наявність на міжфазних границях дефектів і включень можуть призводити до зростання внутрішніх напружень на границі розділу металева матриця – композит, що можуть призвести до зниження механічних властивостей металоматричних композитів. Встановлено оптимальні умови отримання металоматричних композитів. Показано, що просочуванням пористого каркасу із суміші порошків $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al-B}$ розплавленим алюмінієм можна отримати матеріали з пористістю меншою за 10%. Пластичність цього металокерамічного матеріалу зростає по мірі збільшення вмісту суміші Al-B і при вмісті 6 – 9 об. % відносна деформація становить 70 %. Методами фрактографічного аналізу встановлено, що висока пластичність металокерамічного матеріалу, здатність зменшувати розміри більше ніж в 3 рази в напрямку стиснення і збільшувати в перпендикулярному напрямку, обумовлена пластичністю металевої матриці та одночасним руйнуванням поверхневих шарів частинок порошку армованого керамічного матеріалу, які зв'язані з металевою матрицею, що робить такі матеріали перспективними для застосування технологій штамповки під час виготовлення деталей.

Застосування отриманого порошкового керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ в якості зміцнюючої фази дозволило підвищити міцність металевих матриць (Cu, Al) у 2-2,5 рази і зберегти пластичність на рівні металів. При використанні порошкового композиту з витравленою матричною фазою LaB_6 , за рахунок армування границь зерен на межі розділу керамічний композит-металева матриця, міцність зростає більш ніж у 2 рази. Електроопір металоматричних композитів Cu- $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ знаходиться на рівні міді.

Ключові слова: об'ємні, порошкові евтектичні керамічні композити, залишкові напруження, коефіцієнт термічного розширення, гексаборид лантану, фазовий склад, мікроструктура, субструктура, орієнтація, міцність, тріщиностійкість, мідь, алюміній, електроопір.

ABSTRACT

Soloviova T.O. Influence of microstructure and stress-strain state on the physical and mechanical properties of $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2\text{-Cu}$ (Al) systems. – The qualification scientific work presented as a manuscript.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.16.06 «Powder metallurgy and composite materials» (13 Mechanical engineering). – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute ", Kyiv, 2018.

The work is devoted to solving the actual scientific and technical problem - expansion of boride ceramic composites by creating macroheterogenic composites of polyfunctional applications. When creating composite materials with special properties (wear resistance, long durability, creep, electrical conductivity, etc.) the most promising are composites with high bond strength at the interfacial boundary.

In order to create new metal-ceramic composite materials for the manufacture of contact welding electrodes and maintaining high electrical conductivity, the possibility of creating metal-ceramic composites with reinforcement of copper and aluminum matrices with a ceramic composite material $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ is considered. Due to the high modulus of elasticity and melting temperature, ceramic composite materials representing a single crystalline matrix of one refractory compound (LaB_6), reinforced with monocrystalline regular fibers of another refractory compound (MeB_2 , where Me-Ti, Zr, Hf), are capable of operating under thermomechanical loads up to temperatures 1600 °C. Manufacturing of reinforced ceramic materials can be realized by obtaining powders with eutectic structure.

The powdered state of ceramic composites of $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ systems have high strength and hardness values. The advantage is given to powders with a high specific surface of fibers, which is achieved by etching from the surface of the matrix layer. Etching of fibers, opening of pores and increase of a specific surface after etching - increases the strength of the metal-ceramic composite on the interphase boundary.

The influence of microstructure, stress-strain state of phase components on the physical and mechanical properties of reinforced ceramic composite materials is analyzed.

During the float zone melting (FZM) of powder green compact, the cooling rates are lower than 10^3 °C/s. In order to influence the concentration overcooling and obtaining a homogeneous chemical composition of the melt volume, the crystal was grown by FZM with application to a sample holder of a mechanical oscillations with frequency of 50 Hz. It was found that the overlay of mechanical vibrations on a crystal of eutectic alloy during FZM affects the concentration of components in the melt before the crystallization front and leads to a uniform distribution of the size of MeB_2 fibers, an increase in their average diameter by $\sim 20\%$, changes their morphology and causes the deviation of the matrix and fibers from the direction of growth given by the seed crystal. It was established that the overlay of mechanical vibrations amplifies the structural and crystallographic heterogeneity of the crystal of the eutectic composite and increases the amount of the diboride phase. Moreover, as the crystallization rate rises from 1 to 3 mm/min, the size distribution of the fibers narrows and the average diameter increases from 0.5-0.9 μm to 0.8-1.1 μm as a result of the decrease of local concentrations in each phase and change of the path of the diffusion fluxes of the atoms of the components at the solid-liquid interface. The shape of fibers of the diboride phase thus becomes more irregular and winding. According to the pole figures obtained by the X-ray method and the metallographic analysis, results have been obtained that prove that mechanical oscillations lead to the reorientation of the sub-grains and the deviation of the fibers from the axis of growth of the crystal.

Reducing the size of fibers, and thus increasing the strength of the LaB_6 - MeB_2 composite is achieved by increasing the cooling rate to 10^5 - 10^6 °C/s. It was established that under conditions of high-speed cooling from 10^2 to 10^5 °C/s during crystallization from the melt of the eutectic alloy of the LaB_6 -11 % by weight of TiB_2 with an excess of 1 wt% boron, the diameter of the fibers of the reinforcing phase TiB_2 decreases 4-5 times and their number increases by 2-2.5 times. Crystallization on a copper plate of a crystal LaB_6 -14% by weight TiB_2 with 2% by weight of excess boron allows obtaining the TiB_2 fibers with an average diameter of ~ 0.15 μm and their most regular arrangement. Due to the fine-grained and homogeneous microstructure, the maximum realization of the

advantages of the reinforced structure at the level of the individual particle is achieved. The highest microhardness and fracture toughness have LaB₆-11% by weight TiB₂ powdered composites compared with LaB₆-14% by weight of TiB₂ and LaB₆-10% by weight of TiB₂ composites. The high dispersion of the TiB₂ phase contributes to reducing the size of the defects, and the presence of a large number of interphase surfaces prevents the straightforward development of cracks during fracture. Tests on compression of powder particles of reinforced composite showed that their strength is an order of magnitude higher than the strength directionally crystallized samples and increases with the decreasing in the diameter of powder particles.

It is shown that the annealing at 1200 °C, 1400 °C and 1600 °C reduces the amount of thermal stresses which are formed while cooling from the temperature of crystallization due to thermal gradients along and normally to the direction of movement of the melting zone. At annealing, the phase composition is approaching stoichiometric, the thermal residual macrostresses are changed, the substructure in the matrix phase is improved, the nature of the fracture and crack propagation during the infusion is changes.

It is shown that the thermal expansion of LaB₆-MeB₂ composites depends on the nature of the phase components and the internal residual thermo-mechanical stresses that arise at the boundary of the matrix-fiber during cooling from the melting temperature. Moreover, the more differ coefficients of thermal expansion of the matrix and fibers, the at higher temperatures the thermal characteristics of the matrix phase and the composite are aligned. The results of the internal friction experiment and the modification of the elastic modulus show that the heating leads to the relaxation of residual stresses in the phase components of the composite, which is due to the crystallographic improvement of the matrix phase of the composites and the loss of excess density of nonthermal vacancies, which are factors of accelerating the formation of cracks. Studies on the production of powder composites were also performed by centrifugal plasma spraying. With this method at a cooling rate of 10⁵-10⁶ °C/s a spherical isotropically-reinforced powder composite was obtained, with a 3 times smaller size of the reinforcing component (MeB₂), in 2-3 times reduced residual stresses, with a stoichiometric phase composition, more perfect

substructure at the macrolevel and significantly higher strength than the composites obtained by directional crystallization.

Several methods for obtaining metal-matrix composites are considered in this work: compression (uniaxial and isostatic) and sintering of a mixture of LaB_6 - TiB_2 - Cu (Al) powders, impregnation of a porous frame of a mixture of powders with copper or aluminum. The powders of LaB_6 - TiB_2 ceramic composite were used in two states: spherical powder formed by centrifugal sputtering, and with special etching of the surface layer of the matrix phase (LaB_6), which results in the formation of bare fibers (TiB_2) on the spherical surface of the powders.

The influence of various states of ceramic composite powders on the density at pressing and formation of intermediate layers on the boundary of a metal matrix - composite matrix has been investigated. The formation of a transition zone, characterized by a smooth change in the mechanical properties of the material during the transition from ceramic inclusions to the metal bond, can significantly improve mechanical properties of metal-ceramic composites.

The presence of defects and inclusions on the interphase boundaries can lead to an increase in internal stresses on the boundary of metal-matrix composite section, which may lead to a decrease in the mechanical properties of metal-matrix composites. The optimal conditions for obtaining metal matrix composites are established. It has been shown that impregnation of a porous frame from a mixture of LaB_6 - TiB_2 -Al-B powders with molten aluminum can produce materials with porosity less than 10%. The plasticity of this metal-ceramic material raises with the increasing of Al-B mixture content and at the content of 6 - 9 vol. % relative deformation is 70%. The methods of fractographic analysis have shown that high ductility of metal-ceramic material and the ability to reduce the size more than 3 times in the direction of compression and increase in the perpendicular direction are resulting from the plasticity of the metal matrix and the simultaneous destruction of the surface layers of powder particles of reinforced ceramic material, which are interphase to a metal matrix. That makes such materials promising for the use of stamping technologies in the manufacture of parts.

Application of $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ powdered ceramic composite as a strengthening phase allowed to increase the strength of metal matrices (Cu, Al) in 2-2.5 times and to maintain plasticity at the metal level. When using a powder composite with bared TiB_2 fibers, due to the reinforcement of the grain boundaries at the interface of the composite-metal matrix, the strength increases by more than 2 times. The electric resistance of the Cu- $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ metal-matrix composites is at the copper level.

Key words: bulk, powder eutectic ceramic composites, residual stresses, coefficient of thermal expansion, lanthanum hexaboride, phase composition, microstructure, substructure, orientation, strength, crack resistance, copper, aluminum, electric resistance.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. **Soloviova. T.**, Karasevska O. P., Vleugels J., Loboda P. I. Influence of annealing on crucible-free float zone melted LaB_6 - TiB_2 composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. №729. P. 749–757. *Особистий внесок здобувача*: проведені дослідження по впливу відпалів на напружено-деформований стан матеріалів і механічні властивості (*іноземне видання*).

2. Акимов Г. Я., **Соловьева Т. А.**, Лобода П. И., Прилипко С. Ю. Механическая активация кристаллизации аморфного бора и синтеза Al_3Ti при холодном изостатическом прессовании порошка состава $\text{B-Al-(LaB}_6\text{-TiB}_2)$. *Сверхтвердые материалы*. 2017. № 5. С. 58 – 65. *Особистий внесок здобувача*: проведені дослідження щодо впливу холодного ізостатичного пресування та спікання на фазовий склад матеріалів (*входить до наукометричної бази даних Scopus*).

3. Лобода П.І., Карасевська О.П., **Соловйова Т.О.** Напружено-деформований стан фазових складових в керамічному композиті $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. *Металофізика і новітні технології*. 2016. № 9, 38. P. 1249 – 1263. *Особистий внесок здобувача*: проведені дослідження впливу орієнтації завтравки на кристалографічну досконалість матричної фази у композитах $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (*входить до наукометричної бази даних Scopus*).

4. Акимов Г.Я., **Соловьева Т.А.**, Лобода П.И., Карпец М.В. Влияние ХИП на формирование свойств эвтектических композиционных порошков $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2015. № 4-5. С. 11 – 15. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив холодного ізостатичного пресування на формування залишкових напружень у композитах, проведено змішування порошків, пресування, аналіз рентгенофазових і мікрорентгеноспектральних досліджень (*іноземне видання*).

5. Лобода П.І., Богомол Ю.І., **Соловйова Т.О.** Вплив механічних коливань на формування мікроструктури монокристалів та керамічних композитів під час

вирощування з розплаву. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2013. №6. С. 65 – 72. *Особистий внесок здобувача*: проведено дослідження щодо впливу механічних коливань на формування структури та властивостей евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$.

6. **Soloviova T.O.**, Loboda P.I., Karasevska O.P., Samsonik I.V. Residual stresses and fracture toughness boride ceramic composites with monocrystalline matrix. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. 2017. №3. P.115 – 119. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив орієнтації затравки на величину залишкових охолодження та надлишку бору на структуру та властивості евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (іноземне видання).

7. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі гексабориду лантану методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99564 Україна, № u201414167; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив параметрів відцентрового плазмового розпилення на формування структури та фізико-технологічних властивостей порошків евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

8. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі карбиду бору методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99563 Україна, № u201414166; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив параметрів відцентрового плазмового розпилення на формування структури та фізико-технологічних властивостей порошків евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$.

9. Loboda P. I., **Soloviova T. O.**, Bogomol Yu. I., Remizov D. O., Bilyi O. I. Effect of the Crystallization Kinetic Parameters on the Structure and Properties of a Eutectic Alloy of the $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ System. *Journal of Superhard Materials*. 2015. Vol. 37. №. 6. P. 394–401. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив швидкості охолодження та надлишку бору на структуру та властивості евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

10. Самсонік І.В., Диба Д., **Соловійова Т.О.**, Карасевська О.П. Вплив залишкових напружень на тріщиностійкість керамічних боридних композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Збірка тез доповідей X міжнародної конференції студентів, аспірантів та

молодих учених Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів. 20-21 квітня 2017 року, Київ. С. 129–131. *Особистий внесок здобувача*: вимірюно мікротвердість, коефіцієнт тріщиностійкості, залишкові напруження та проаналізовані одержані результати.

11. **Соловйова Т.О.**, Лобода П.І. Одержання пластичного металокерамічного композиту із порошків надтвердих об'ємно армованих керамічних матеріалів // Досконалість зварювання – комплексний підхід: тези доп. ІХ Всеукр. наук. –техн. конф. Київ, Україна. 2015. С. 13. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка до плавлення сумішей, вимірювання міцності на стиснення, фрактографічний аналіз, дослідження мікроструктури за допомогою оптичної мікроскопії.

12. **Соловьева Т.А.**, Лобода П.И., Акимов Г.Я. Влияние холодного изостатического прессования на свойства порошков армированных керамических материалов. Тезисы международной конференции «HighMatTech» . Київ, Украина. 2015. С. 48. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до холодного ізостатичного пресування, аналіз рентгенівських досліджень.

13. **Соловьева Т.А.**, Лобода П.И., Стовбун Ю.П. Структура и свойства металлокерамического композита системы $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al}$. Тезисы международной конференции «HighMatTech». Киев, Украина. 2015. С. 199. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до просочування, вимірювання міцності на стиснення, аналіз рентгенівських досліджень.

14. **Соловьева Т.А.**, Лобода П.И., Богомол Ю.И. Определение тепловых характеристик монокристалла LaB_6 и композита $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Труды IV Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений». Киев, Украина. 2014. С. 23. *Особистий внесок здобувача*: підготовка кристалів композитів до вимірювання коефіцієнту термічного розширення, аналіз отриманих залежностей.

15. Лобода П.І., Карасевська О.П., **Соловйова Т.О.** Вплив відпалу на структуру композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем. Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України. – Київ, Україна. 2016. С.145. *Особистий внесок здобувача:* вимірювання мікротвердості та тріщиностійкості до і після відпалу, проведення мікроструктурних досліджень, розрахунок макронапружень.

16. Акимов Г.Я., Лобода П.І., **Соловьева Т.А.**, Прилипко С.Ю. Фазовые превращения на поверхности сверхтвердой частицы $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ инициированные холодным изостатическим прессованием порошка состоящего из ($\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$), а также В и Al. VII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2016). Минск, Беларусь. 2016. С. *Особистий внесок здобувача:* отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до холодного ізостатичного пресування, аналіз рентгенівських і мікроскопічних досліджень.

17. Лобода П.І., **Соловйова Т.О.** Клепко О.Ю., Попов О.Ю. Структура і властивості реакційно-спресованого керамічного композиту $\text{Al-Ti-B}_2\text{O}_3 - (\text{LaB}_6\text{-TiB}_2)$. V Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-5». Київ, Україна. 2015. С. 335. *Особистий внесок здобувача:* отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до гарячого пресування, аналіз рентгенівських і мікроструктурних досліджень, вимірювання міцності на стиснення.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	19
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	25
РОЗДІЛ 1 ОТРИМАННЯ АРМОВАНИХ КОМПОЗИТИВ: СТАН ПРОБЛЕМИ	26
1.1 Особливості кристалізації евтектичних сплавів	27
1.2 Вплив швидкості вирощування на структуру евтектичних сплавів	30
1.3 Формування залишкових напружень в евтектичних сплавах під час спрямованої кристалізації.....	36
1.3.1 Вплив різниці коефіцієнтів термічного розширення на напружено-деформований стан композитів	40
1.4 Дефекти в евтектичних сплавах $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$	44
1.5 Характер руйнування квазібінарних евтектичних сплавів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$	48
1.6 Металокерамічні композити	51
1.7 Висновки та постановка задач досліджень.....	55
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	57
2.1 Вихідні матеріали	57
2.2 Технологічні процеси отримання композитів	57
2.2.1 Безтигельна зонна плавка.....	57
2.2.1.1 Підготовка суміші порошків для БЗП.....	60
2.2.1.2 Пресування сумішей	61
2.2.1.3 Сушка зразків.....	61
2.2.2 Відцентрове плазмове розпилення	62
2.2.2.1 Створення модифікованої морфології поверхні частинок евтектичних порошків.....	63
2.2.3 Просочування	64
2.2.4 Ізостатичне пресування	64
2.2.5 Іскроплазмове спікання	64
2.3 Дослідження мікроструктури та хімічного складу сплавів	66

2.4 Рентгеноструктурні дослідження та визначення залишкових напружень	66
2.5 Визначення модуля пружності.....	67
2.6 Визначення коефіцієнту термічного розширення.....	68
2.7 Вимірювання мікротвердості та тріщиностійкості.....	68
2.8 Відпал кристалів	70
2.9 Випробування міцності на стиснення	70
2.10 Вимірювання електричного опору	71
2.11 Визначення технологічних характеристик порошку	72
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ LaV₆-MeV₂.....	
3.1 Формування структури та властивості композиту LaV ₆ -ZrV ₂ , вирощеного спрямованою кристалізацією з накладанням механічних коливань	73
3.2 Формування структури та властивості композитів LaV ₆ -TiV ₂ при швидкості охолодження 10 ⁵ °C/c.....	84
3.3 Формування структури сплавів системи LaV ₆ -TiV ₂ при швидкості охолодження 10 ⁶ °C/c.....	90
3.4 Висновки до розділу.....	99
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ПРИРОДИ ФАЗОВИХ СКЛАДОВИХ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ LaV₆-MeV₂.....	
4.1. Висновки до розділу.....	108
РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ ВІДПАЛІВ НА НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНИЙ СТАН ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ LaV₆-TiV₂.....	
5.1 Фазовий аналіз об'ємних і порошкових композитів LaV ₆ -TiV ₂ після отримання та відпалів.....	110
5.2 Залишкові напруження у композитах	116
5.3 Субструктура фазових складових композиту	126
5.4 Орієнтація матриці об'ємних і порошкових композитів після отримання і відпалів.....	133

5.5 Механічні властивості	137
5.6 Висновки до розділу.....	140
РОЗДІЛ 6. ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМ	
LaB ₆ -MeB ₂ -Cu(Al).....	141
6.1 Компактування та вільне спікання армованих порошків LaB ₆ -TiB ₂ з металевою матрицею	144
6.2 Одержання металоматричних композитів систем LaB ₆ -TiB ₂ -Al просочуванням.....	154
6.3 Одержання композитів на основі LaB ₆ -TiB ₂ з металевою та неметалевою зв'язкою іскроплазмовим спіканням.....	157
6.4 Висновки до розділу.....	169
ВИСНОВКИ	170
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	172
ДОДАТОК 1	191
ДОДАТОК 2	192

ВСТУП

Актуальність теми. Наукомісткі виробництва серед яких літако- та автомобілебудування, аерокосмічна техніка, медичне обладнання потребують матеріалів із високими фізико-механічними та електрофізичними властивостями здатних працювати в умовах підвищених температур, динамічних навантажень та інтенсивного зношування.

Сполуки металів з бором - бориди - представляють важливий клас неорганічних тугоплавких сполук, з високими значеннями теоретичної міцності, хімічною стійкістю в різних агресивних середовищах, а також металоподібністю, що виражається в їх високій електро- і теплопровідності. Але бориди крихкі, і тому вимагають підвищення їх міцності. Одним із відомих механізмів зміцнення крихких матеріалів, що дозволяє в десятки разів підвищити значення міцності зберігши при цьому величину твердості є армування керамічної матриці монокристалічними керамічними волокнами. У роботах J. L. Lorca, V.M. Orera, П.І. Лободи, Ю.І. Богомола, Ю.Б. Падерно, В.Б. Філіпова, Y. Waku, N. Nakagawa, H.Deng та ін. показано, що армовані керамічні матеріали з найбільш регулярним розташуванням волокон отримують спрямованою кристалізацією розплавів евтектичних сплавів. Керамічні композити (наприклад, систем Mo-Si-B, LaB₆-MeB₂, B₄C-MeB₂) завдяки їх високій твердості (25-35 ГПа), міцності (1500 МПа), модулю пружності (300-500 ГПа) та температурі плавлення (понад 2450°C) здатні працювати в умовах термомеханічних навантажень до температур 1600°C, і за термічною стабільністю структури суттєво перевищують традиційні інструментальні матеріали типу твердих сплавів та конструкційні із суперсплавів.

Дослідженнями щодо формування структури під час спрямованої кристалізації із розплавів та властивостей евтектичних сплавів встановлено вплив кінетичних параметрів процесу зонної плавки, природи матеріалів і кристалографічної орієнтації матричної фази на розмір та кількість волокон, регулярність їх розташування, чистоту та структурну досконалість отриманих

композитів. З'ясовано взаємозв'язок між хімічним складом, структурно-геометричними характеристиками композитів та їх механічними властивостями в широкому інтервалі температур. Проте природа підвищення твердості, тріщиностійкості, міцності керамічних спрямовано закристалізованих матеріалів залишається не до кінця з'ясованою через відсутність відомостей про вплив нерівноважних умов кристалізації на їх фазовий та структурний стан, який формується в умовах значних температурних градієнтів. Немає пояснення підвищення міцності і пластичності керамічних композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ при високотемпературних дослідженнях на розтяг, що не дозволяє керувати їх характеристиками.

Механічні властивості композиційних матеріалів залежать від фізико-механічних властивостей фазових складових та дефектів їх кристалічної будови. В композиційних матеріалах із волокнистою будовою фази зміцнення дефекти кристалічної структури накопичуються переважно в матричній фазі та на границях розподілу між фазовими складовими. Важливо з'ясувати характеристики цих структурних дефектів і можливість зміцнення міжфазних границь в композитах різних об'ємних форм. Тому **актуальною** є розробка методів отримання армованих керамічних композитів різних форм та структур, і порівняння їх фазового та структурного стану в залежності від параметрів розроблених методів.

З метою створення нових металокерамічних композиційних матеріалів для виготовлення електродів контактного зварювання з підвищеною міцністю та високою електропровідністю в роботі розглядається можливість створення мідних та алюмінієвих металокерамічних композитів із додаванням порошків евтектичного сплаву системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Отримання і застосування порошкових армованих керамічних композитів в якості зміцнюючої фази в металевих матрицях розширює межі використання цих композитів та відкриває можливість виготовлення деталей складної форми із формуванням ізотропних за структурою та властивостями матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії КПІ ім. Ігоря Сікорського і виконувалася в рамках тем відомчого замовлення: 1. «Створення фізичних основ керування технологічними процесами виготовлення армованих жароміцних металокерамічних матеріалів поліфункціонального застосування» (№ державної реєстрації 0113U002475); 2. Фізика високотемпературної міцності армованих керамічних матеріалів спеціального, функціонального і біомедичного призначення (№ державної реєстрації 0116U003737); 3. Створення принципово нових "гібридних" каркасних матеріалів для підвищення стійкості електродів та продуктивності технології контактного зварювання (№ державної реєстрації 0117U006427).

Мета і задачі дослідження: встановлення впливу мікроструктури, напружено-деформованого стану фазових складових на фізико-механічні властивості армованих керамічних композиційних матеріалів та створення на їхній основі макрогетерогенних композитів із металевою матрицею поліфункціонального застосування.

Відповідно до мети в роботі поставлені такі **задачі**:

- Дослідити вплив кінетичних параметрів процесу кристалізації на формування структури, фазового складу та фізико-механічних властивостей сплавів систем $\text{LaV}_6\text{-MeV}_2$.

- Вивчити вплив накладання механічних коливань під час спрямованої кристалізації на формування структури та властивості евтектичного сплаву системи $\text{LaV}_6\text{-ZrV}_2$.

- Визначити величину макронапружень фазових складових керамічного композиту і їх вплив на механічні властивості металокерамічних композиційних матеріалів.

- Вивчити вплив термічної обробки на перерозподіл елементів між фазовими складовими, структурно-геометричні характеристики, механічні властивості та напружено-деформований стан фазових складових спрямовано закристалізованих та

порошкових евтектичних сплавів системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ із монокристалічною та полікристалічною матрицями.

- Встановити взаємозв'язок між природою фазових складових, структурною досконалістю та тепловими і пружними властивостями спрямовано закристалізованих композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$.

- Отримати та дослідити структуру та властивості металокерамічних композитів з електропровідними матрицями із алюмінію та міді та частинками порошку армованого керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Встановити вклад границь зерен у величину міцності цих металокерамічних матеріалів.

Об'єкт дослідження – структура і фізико-механічні властивості сплавів системи $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ та металокерамічних композитів на їх основі.

Предмет дослідження – процеси формування мікроструктури, фазового складу, напружено-деформованого стану, властивостей $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ та металокерамічних композитів на їх основі.

Методи дослідження: оптична та скануюча електронна мікроскопія, мікрорентгеноспектральний та рентгенівський аналіз фазового стану, структурної досконалості та кристалографічної орієнтації, дилатометрія, високотемпературні дослідження модуля пружності, стандартні методики випробувань мікротвердості та міцності на стиснення, звукові методи вимірювання пружних характеристик матеріалів.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. З'ясовано, що на формування структури евтектичних сплавів $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ та розподіл за розміром волокон ZrB_2 впливають механічні коливання під час безтигельної зонної плавки, які на фронті кристалізації за рахунок зміни концентрацію компонентів у розплаві, призводять до збільшення середнього діаметру волокон на $\sim 20\%$, зміни їх морфології та відхилення матриці і волокон від напрямку росту, заданого кристалом-затравкою.

2. Вперше встановлено, що в умовах швидкісного охолодження від 10^2 до 10^5 $^\circ\text{C}/\text{c}$ під час кристалізації з розплаву евтектичного сплаву системи $\text{LaB}_6\text{-11 мас. \%}$

TiB₂ із надлишком 1 мас.% бору діаметр волокон армуючої фази TiB₂ зменшується у 4-5 разів і їх кількість збільшується у 2-2,5 рази.

3. Встановлено, що порівняльна відмінність значень теплового розширення композитів LaB₆-MeB₂ і матриці LaB₆ зумовлена анізотропією властивостей армуючої фази і чим більш анізотропними є значення теплового розширення MeB₂, тим вищою є температура за якої коефіцієнт термічного розширення композиту перевищує коефіцієнт термічного розширення матричної фази.

4. Вперше у композиті LaB₆-TiB₂ встановлено температурну залежність модуля пружності і величини затухання звукових коливань від пружних полів дефектів кристалічної будови. Зміна цієї залежності пов'язана із зникненням не стійких до впливу температури залишкових напружень.

5. Вперше встановлено, що на зменшення термічних напружень в армованих композиційних матеріалів систем LaB₆-TiB₂, LaB₆-ZrB₂ та LaB₆-HfB₂, які формуються внаслідок різниці величини коефіцієнтів теплового розширення фазових складових та нерівномірності охолодження від температури кристалізації, впливають відпали при температурі вище 1400°C протягом 1 години.

6. Вперше показано, що анізотропні властивості керамічного композиту LaB₆-TiB₂ можна отримати відцентровим плазмовим розпиленням і використати такі порошки із оголеними волокнами для створення металокерамічних композиційних матеріалів систем LaB₆-TiB₂-Cu та LaB₆-TiB₂-Al із відносною деформацією до 70% та електроопором на рівні 1,09-5,76 мкОм·см.

Практичне значення одержаних результатів:

На основі одержаних науково-експериментальних результатів розроблено технологію отримання керамічних порошкових композитів LaB₆-TiB₂. Висока ефективність отриманої технології зумовлена більш високими значеннями основних фізико-механічних характеристик композитів у порівнянні із матеріалами LaB₆-MeB₂, отриманими спрямованою кристалізацією.

Виявлені умови кристалізації композитів LaB₆-MeB₂ під час високих швидкостей охолодження (10^5 - 10^6 °C/с), за яких реалізується дисперсна структура

диборидної фази евтектики, і отримані дані щодо впливу домішок бору відкривають шлях до підвищення механічних властивостей і розширення діапазону використання керамічних матеріалів. Отримано металокерамічні композити, що являють собою каркас із частинок порошку керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ та металевої мідної матриці, що мають електропровідність на рівні традиційних електродів із міді легованої цирконієм, нікелем чи хромом та в 2-2,5 рази вищі характеристики міцності; твердість на рівні псевдосплаву 60W-40Cu, що робить їх перспективними для виготовлення електродів контактного зварювання конструкційних елементів (акт випробувань гібридно-каркасних матеріалів, виготовлених із суміші порошків керамічного армованого композиційного матеріалу $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ та міді на ДП «АНТОНОВ»).

Особистий внесок здобувача. Автор брав участь у всіх етапах дослідження: формулюванні мети та завдання досліджень, плануванні та проведенні експериментів, аналізі та узагальненні отриманих результатів, оформленні матеріалів до публікацій. Безпосередньо автором проведено дилатометричні дослідження, вимірювання динамічного модулю пружності, мікротвердості, міцності на стиснення та аналітичні розрахунки.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 17 друкованих праць: 6 статей у фахових виданнях, серед яких – 3 статті в іноземних виданнях та 2 у виданнях України, що входять до наукометричних баз даних, 1 публікація в інших виданнях, 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях, 2 патенти на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації – 195 сторінок. Дисертація містить 14 таблиць, 87 рисунків, список використаних джерел із 189 найменувань.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БЗП – безтигельна зонна плавка

СЗЕ – спрямовано закристалізовані евтектичні сплави

ХІП – холодне ізостатичне пресування

ЗН – залишкові напруження

КТР – коефіцієнт термічного розширення

ММК – металоматричні композити

АМК – алюмоматричні композити

КМ – композиційні матеріали

РОЗДІЛ 1

ОТРИМАННЯ АРМОВАНИХ КОМПОЗИТИВ: СТАН ПРОБЛЕМИ

Інтерес до механізму формування структури СЗЕ на основі тугоплавких сполук зумовлений насамперед тим, що в природі існує безліч тільки двокомпонентних систем, що мають евтектичний тип діаграми стану і можуть використовуватися для одержання композиційних матеріалів з унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей. Застосування тугоплавких сполук з різним типом хімічного зв'язку відкриває можливість регулювати в широких межах тепло- і електропровідність, в'язкість, міцність і пластичність композиційних матеріалів і при цьому досягати принципово нового рівня геометричних розмірів керамічних конструкційних елементів, не побоюючись їх руйнування в процесі виготовлення й одержання нероз'ємних з'єднань з іншими функціональними матеріалами. Порівняно з металевими сплавами, за інших рівних умов, керамічні мають більш високі температури початку повзучості ($0,5-0,7T_{пл}$) і можуть використовуватися в термонавантажених пристроях, де необхідно зберегти форму, розміри і цілісність мініатюрних деталей. Природа високих фізико-механічних властивостей, і особливо процеси формування структури та властивостей таких матеріалів, вивчена недостатньо, що стримує цілеспрямований вибір хімічного складу і технологічних режимів одержання високоміцної в'язкої кераміки. На сьогодні відомо, що міцність армованих керамічних матеріалів зростає у міру зменшення розмірів волокон і збільшення їх кількості [1-4]. Механічні властивості спрямовано армованих композитів переважно визначаються внутрішніми напруженнями, геометричними розмірами, морфологією та регулярністю розташування фазових складових. У роботах [5-17] показано, що властивості СЗЕ залежать від: швидкості кристалізації, температурного градієнту, кристалографічної орієнтації, хімічного складу, досконалості структури.

1.1 Особливості кристалізації евтектичних сплавів

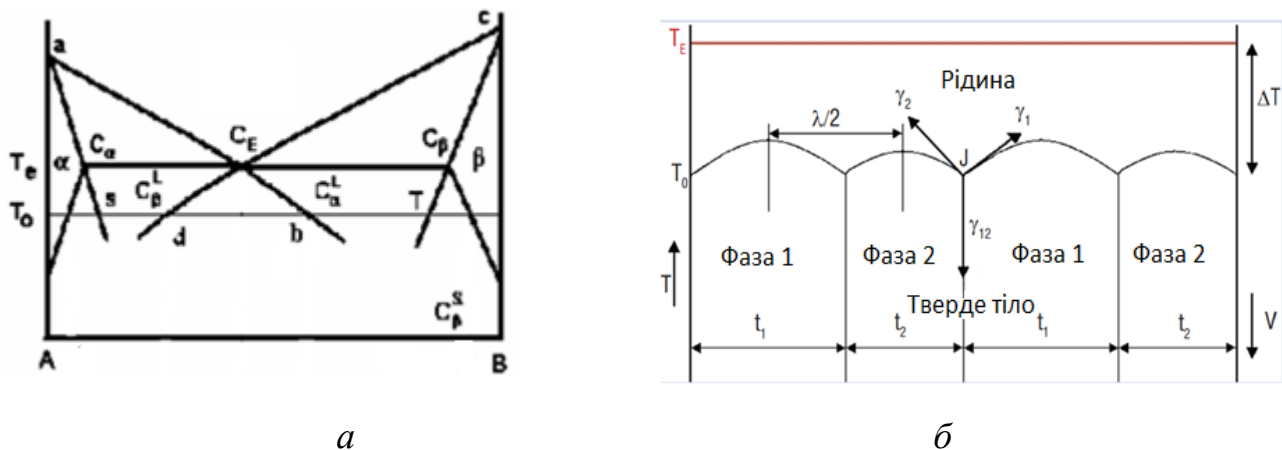
Евтектики є композиційними матеріалами з гомогенною мікроструктурою, яка впливає на їхні властивості. Одним із найважливіших аспектів дослідження евтектичних систем є розуміння динаміки евтектичного росту. За цією темою широко відомі роботи провідних науковців: Mikael Perrut [18], Тиллер [19], Ashwin J. Shahani [20], Wei Zhai [21], S Akamatsu [22] Гехтом [23] та ін. було розглянуто експериментальні та теоретичні аспекти кристалізації багатофазних матеріалів, в тому числі роботи в галузі моделювання фазових областей. Курц і Фішер [24] описали основи кристалізації охоплюючи евтектичний ріст та швидкість кристалізації, Хант і Лу [25] використали сучасні теорії евтектичного росту [26]. Особливістю евтектичних систем є те, що тверді фази, які кристалізуються, не утворюють між собою твердих розчинів і представлені виключно (або майже виключно) окремими фазовими компонентами. Під час переходу системи в рідкий стан обидва компоненти повинні необмежено взаємно розчинятись один в одному [27, 28]. Умови евтектичної кристалізації фаз двох типів були сформульовані таким чином:

1. Розміри атомів двох металів (чи речовин) повинні, як правило, відрізнятися один від одного не більше, ніж на 14–15% тоді в кристалічному стані спостерігається їх обмежена розчинність, тобто вони не утворюють твердих розчинів.

2. Обидві кристалічні фази повинні мати подібні кристалічні структури.

Згідно з теорією Джексона-Ханта в процесі кристалізації евтектики на фронті росту має існувати певне «дифузійне переохолодження» [29]. На рисунку 1.1 а представлено схематичний опис цього процесу за Шейлем [30].

Фазова діаграма евтектичного сплаву відповідає кристалізації подвійних евтектик α/β з пластинчастою або волокнистою структурою і міжфазною відстанню λ .



T_E – температура утворення евтектики; T_0 – температура росту;

C_E – склад евтектики (мас.од.)

Рисунок 1.1 – Схема типової фазової діаграми температура-концентрація подвійної евтектики (а) та типова структура пластинчастої евтектики (б) [30, 31]

Область розплаву між точками $dC_E b$ пересичена відносно двох фаз і, з термодинамічної точки зору, в цій зоні можливий їх одночасний ріст. При $T_0 < T_E$ (переохолодження), зменшення вільної енергії рідини складу C_E є рушійною силою росту α та β фаз у той час як тверді фази перебувають в рівновазі з рідиною за температури росту T_0 . Під час росту в рідині α фаза попереду збагачується компонентом β фази, і навпаки, що призводить до дифузійного потоку паралельно фронту росту. Таким чином, евтектичний ріст в значній мірі регулюється дифузійним переносом маси. Концентрація в рідині на фронті кристалізації змінюється безперервно в діапазоні C_α^L і C_β^L . Градієнти концентрацій ΔC_C через поверхню розділу тверде тіло/розплав виражаються рівнянням 1.1 (для обох фаз) і експоненціально зменшуються вздовж осі x у напрямку росту вздовж граничного шару:

$$\Delta C_C = C(x) - C_E, \quad (1.1)$$

$$\delta_C = 2D/v, \quad (1.2)$$

де $C(x)$ – склад розплаву на поверхні розділу в точці x ;

D – коефіцієнт дифузії;

R – швидкість росту.

Температура на поверхні розділу також залежить від кривизни поверхні розділу (так званий капілярний ефект) ΔT_σ . На рисунку 1.1б місце контакту (J) твердої Фази 1 та Фази 2 між собою ($\gamma_{1,2}$) та рідиною (γ_1 ; γ_2) визначає стан механічної рівноваги сил на границях розділу (Фаза 1/Фаза 2 ($\gamma_{1,2}$)), Фаза 1/ рідина (γ_1) та Фаза 2/рідина (γ_2). Це явище називається ефектом капілярності. Якщо границя розділу фаз композиту не плоска, то рівноважна температура залежить від локального радіусу кривизни поверхні r .

Переохолодження ΔT_σ , спричинене кривизною поверхні, розраховується у відповідності до рівняння Гіббса–Томпсона:

$$\Delta T_\sigma = 2 \gamma / (r \cdot \Delta S_m), \quad (1.3)$$

де r – радіус кривизни поверхні;

γ – енергія поверхні тверде тіло/рідина;

ΔS_m – ентропія плавлення одиниці об'єму.

Принцип Гіббса–Томпсона свідчить, що чим більше радіус кривизни тверде тіло-розплав, тим нижча концентрація розчиненої речовини в рідкій фазі при рівновазі.

Величина дифузійного переохолодження ΔT_D (рівняння 1.4) фази i ($= \alpha, \beta$) визначається за схемою представленою на рисунку 1.2.

$$\Delta T_D = - m_i \cdot \Delta C_C, \quad (1.4)$$

де m_i – це нахил лінії ліквідус.

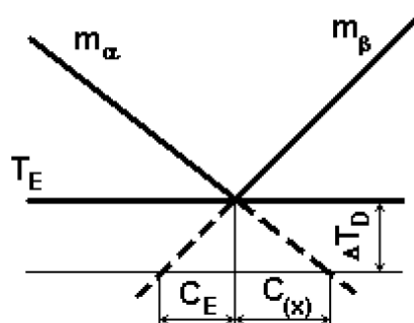


Рисунок 1.2 – Визначення величини дифузійного переохолодження

1.2 Вплив швидкості вирощування на структуру евтектичних сплавів

Одним із найважливіших факторів, що впливає на формування структури направлено закристалізованих евтектичних сплавів є швидкість росту кристалів [32]. Зміна цього параметру впливає на кількість, розмір і відстань між волокнами в евтектиках. Найбільш вивченим цей ефект на оксидних системах [6, 33-34]. Зі збільшенням швидкості кристалізації час дифузії та її шлях скорочуються, зменшуючи середній діаметр волокон та відстань між ними.

Залежність відстані між волокнами у композиті описується рівнянням 1.5 [19]:

$$\lambda = k \cdot R^{-1/2}, \quad (1.5)$$

де λ – відстань між волокнами;

R – швидкість кристалізації;

k – константа, визначена експериментально.

У роботах Орери та ін. [32] експериментально на MnO_x/YSZ евтектиках встановлено, що з підвищенням швидкості кристалізації від 10 до 500 мм/год

відстань між фазами закономірно зменшується (рис. 1.3), що задовільно узгоджується з рівнянням (1.5).

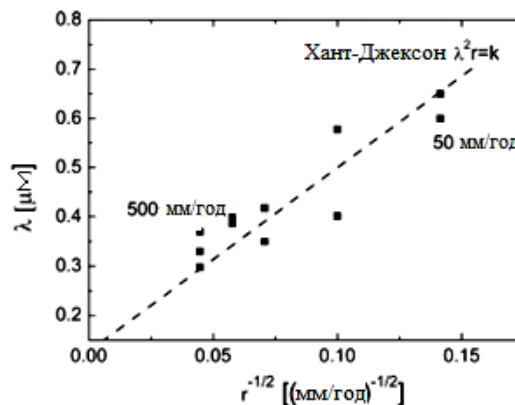
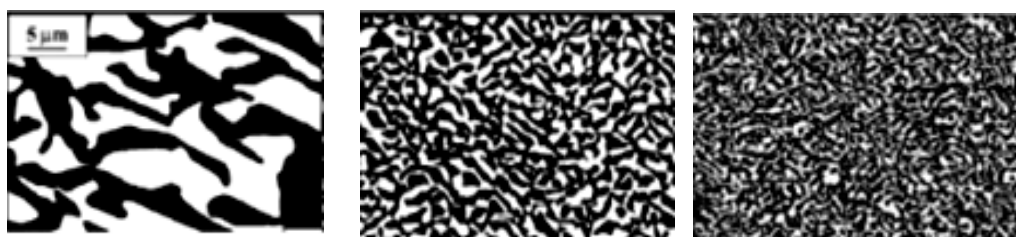


Рисунок 1.3 – Зміна міжфазної відстані, як функція від швидкості кристалізації

Рамірез-Ріко та ін. [33] у свої роботах показали, що з підвищенням швидкості росту Al_2O_3 -YAG від 0,42 до 12,5 мм/хв розмір армуючої складової зменшуються разом із міжфазною відстанню λ від $2,3 \pm 0,2$ мкм до $0,41 \pm 0,06$ мкм (рис.1.4).

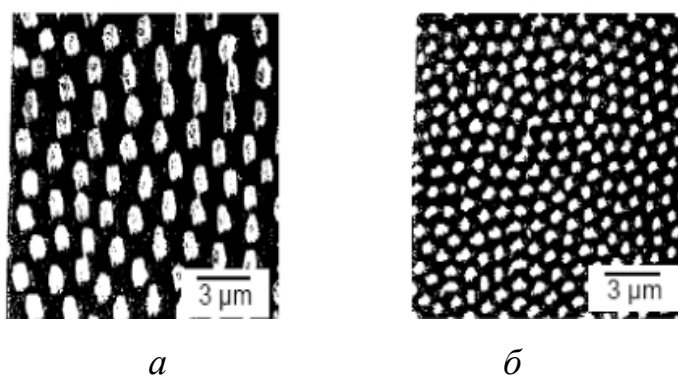


a – 0,42 мм/хв; *б* – 8 мм/хв; *в* – 12,5 мм/хв

Рисунок 1.4 – Вплив швидкості вирощування на мікроструктуру евтектичного сплаву Al_2O_3 -YAG [33]

У роботах Падерно Ю.Б. [35], Чанг Мін Чена [36], Лободи П.І. [37] досліджувався вплив швидкості вирощування на взаємну орієнтацію та розмір волокон керамічного композиту LaB_6 - MeB_2 . Падерно Ю.Б. показано, що збільшення швидкості кристалізації від 0,25 мм/хв до 10 мм/хв під час спрямованої кристалізації

призводить до зменшення середнього діаметру волокон та зменшення відстані між ними (рис.1.5 *a, б*). При чому в діапазоні 0,25 – 5 мм/хв структура евтектичного сплаву характеризується неоднорідними за розмірами волокнами 0,4-0,7 мкм. Підвищення швидкості кристалізації від 5 до 10 мм/хв призводить до утворення більш концентраційно однорідного сплаву з рівномірним розподілом волокон, які мають практично постійну товщину і середній розмір 0,25 мкм (рис.1.5).



a – 0,25 мм/хв; *б* – 10 мм/хв

Рисунок 1.5 – Вплив швидкості росту під час спрямованої кристалізації на розмір волокон ZrB_2 (*a, б*) [35].

У роботах Лободи П.І. показано [37], що при швидкостях руху зони розплаву більших за 8 мм/хв. фронт плавлення значно віддаляється від індуктора і тепло відводиться як через поперечний перетин вздовж кристалу, так і через бокову поверхню розплаву. Фронт кристалізації стає вигнутим у бік кристалу і на поверхні розплаву виникають зародки евтектичних фаз, які проростають перпендикулярно до напрямку пересування зони розплаву. Формується полікристалічна структура композиту, в якій волокна орієнтовані хаотично. При більших швидкостях кристалізації (12,5 мм/хв) однорідно розплавлена зона не має достатньо часу для евтектичної кристалізації, і отримана структура дуже неоднорідна. Матеріал також характеризується появою пористості тому, що фронт кристалізації втрачає стабільність [14].

Вплив градієнту температури. Ян Чохральський [38] розглядав ряд матеріалів з унікальними фізичними властивостями - евтектичні сплави, у яких в умовах односпрямованого тепловідведення евтектичні фази ростуть з розплаву, одночасно утворюючи структуру геометрично правильної будови. Однак формування подібної структури можливе лише в умовах плоского фронту зростання евтектичних фаз. Загальний вигляд рівняння, що визначає умову збереження стійкості плоского фронту при кристалізації двофазних сплавів, записують таким чином [6]:

$$G_L/R \geq \Delta T/D_L, \quad (1.6)$$

де G_L – температурний градієнт рідини;

R – швидкість кристалізації;

ΔT – переохолодження;

D_L – коефіцієнт дифузії в рідині.

У результаті розгляду тепломасопереносу поблизу поверхні розділу фаз отриманий критерій існування концентраційного переохолодження відповідає рівнянню, згідно із [39] :

$$G_L/R \leq m_L \cdot C_0 \cdot (1-k)/(k \cdot D_L), \quad (1.7)$$

де G_L – градієнт температури у фронту рідини;

R – швидкість росту кристалів;

C_0 – концентрація домішок;

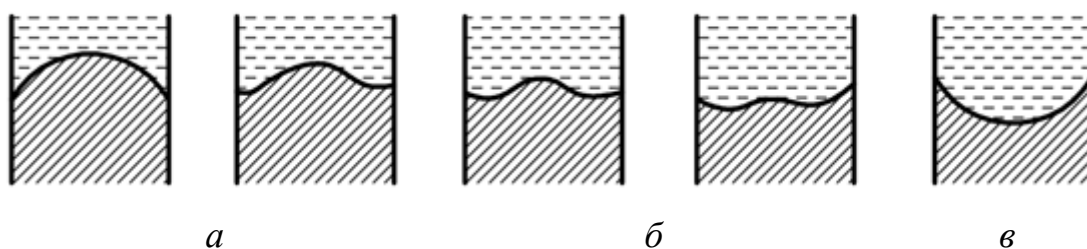
D_L – коефіцієнт дифузії в рідині;

m_L – нахил лінії ліквідуса.

Ця умова означає, що температурний градієнт перед фронтом не менший, ніж градієнт температури ліквідуса, тобто будь-який виступ, що утворюється на

поверхні, з'являється в перегрітій рідині і зникає. В іншому випадку такий виступ розвивається, а границя втрачає стійкість і розбивається на комірки. Цей підхід визначає, яка фаза – тверда чи рідка – термодинамічно стійка перед початково стійким фронтом.

Величини радіального та осьового градієнтів температури впливають на форму фронту кристалізації, який може бути випуклим в рідку фазу, плоским або увігнутим (рис. 1.6). Плоский фронт кристалізації є найбільш сприятливим для вирощування монокристалів із низькою щільністю дефектів [40]. Плоска форма фронту кристалізації забезпечується наявністю лише повздовжніх градієнтів температури. При зростанні швидкості кристалізації випуклість в сторону розплаву зменшується переходячи у випуклість у бік кристалу.



a – випукла в бік розплаву; *б* – хвильова; *в* – випукла в бік твердої частини

Рисунок 1.6 – Різні види міжфазних границь під час безтигельної зонної плавки

Вплив орієнтації затравки. На швидкість росту граней кристалу $v(hkl)$ впливають поверхнева енергія $\sigma(hkl)$ та градієнт температури ΔG на фронті кристалізації $v(hkl) \sim \sigma(hkl)\Delta G$ [37]. Експериментально показано, що при формуванні монокристалічного фронту кристалізації від полікристалічної затравки за механізмом конкуруючого росту швидкості росту граней кристала LaB_6 збільшуються в напрямку $V(111) > V(110) > V(100)$. Оскільки в одній площині фронту кристалізації $\Delta G = \text{const}$, то можна стверджувати, що $\sigma(100) < \sigma(110) < \sigma(111)$.

Швидкість росту прямопропорційна кількості атомів, що утворюють грань і розраховується як відношення кількості атомів, що входять у грань до її площі [41-

42]. Орієнтація волокон відповідає напрямку відведення тепла по всій довжині вирощуваного кристала. За рахунок більш високих значень поверхневої енергії і відповідних цьому змін швидкості росту граней, відбувається накопичення більшої кількості перехідного металу на фронті кристалізації. Це в свою чергу призводить до порушення регулярності структури на границях евтектичних субзерен, і викликає в мікрооб'ємах формування структури заевтектичних сплавів зі значно більшими розмірами диборидної фази [37].

Вплив хімічного складу. На регулярність структури боридних композитів впливають відхилення від евтектичного складу [14], що призводять до виділення первинної боридної фази MeB_2 або матриці LaB_6 , і зменшують вміст евтектичної складової.

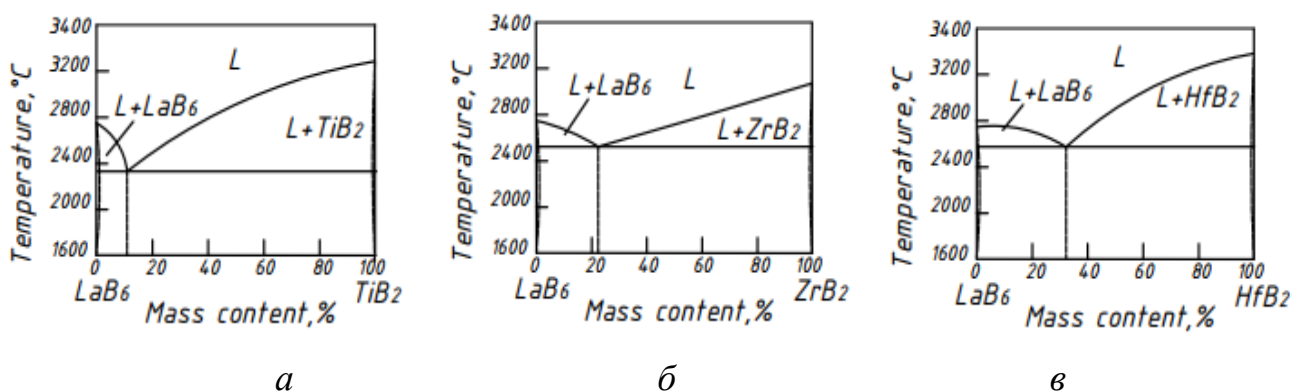


Рисунок 1.7 – Діаграма стану LaB_6 - TiB_2 (а), LaB_6 - ZrB_2 (б) LaB_6 - HfB_2 (в) [35, 42-45]

Із ростом концентрації бору в розплаві температура початку кристалізації зерен тугоплавкої сполуки зменшується, що спричиняє збільшенню кількості волокон TiB_2 і зменшенню їх розміру. Надлишок бору підвищує поверхневий натяг розплаву. Відповідно, крапля розплаву при одній і тій же потужності нагрівання утримуватиметься протягом більш тривалого часу і розігріватиметься до більш високої температури. Це сприятиме формуванню більш одноріднішого за хімічним складом розплаву, що і спричинятиме зменшення діаметру волокон.

Бор є активним відновником оксидів практично всіх металів при температурах 1100 - 1500°C [37]. Причому на відміну від традиційних відновників вуглецю і водню бор у процесі відновлення утворює оксиди, що мають низьку температуру плавлення і високу пружність пари при $T \geq 1000$ °C, і тому можуть ефективно виводиться з зони взаємодії шляхом випаровування і наступної конденсації на холодних стінках

Таблиця 1.1 – Температура плавлення і склад евтектик псевдобінарних систем боридів [12, 37, 42]

Характеристики	Евтектичні сплави $LaB_6 - MeB_2$		
	TiB ₂	ZrB ₂	HfB ₂
Температура, °C	2407	2447	2577
	2357	2467±40	2750±40
	2977	2467±40	3347
Мас.%	15	21	30
	11,5	20	26,7

1.3 Формування залишкових напружень в евтектичних сплавах під час спрямованої кристалізації

До ключових факторів, що формують залишкові напруження при спрямованій кристалізації, відносять: теплові градієнти вздовж і перпендикулярно до вісі кристалів; невідповідність напрямку росту на неплосинному фронті кристалізації до напрямку максимального температурного градієнту; різницю в коефіцієнтах теплового розширення матриці та армуючих волокон та ін.

Швидка кристалізація дозволяє виготовляти евтектичні сплави з надзвичайно малою міжфазною відстанню, однак високі термічні напруження під час направленої кристалізації, викликані гартуванням, лімітують розмір зразків [46]. Під час лазерної плавки досягаються термічні градієнти величиною 10^4 K/см [47-49], а

розмір кристалів не перевищує кількох міліметрів. Теплові залишкові напруження вимірювалися в оксидних евтектиках, [50-52] такими методами, як рентгенівська дифракція, нейтронна дифракція та комбінована спектроскопія.

Під час вирощування композитів БЗП виникнення термічних напружень спричинене наявністю повздовжніх і поперечних температурних градієнтів. Величина осьових температурних градієнтів залежить від інтенсивності охолодження вирощуваного кристалу (головним чином від інтенсивності тепловідводу вздовж осі росту). Зі збільшенням швидкості вирощування осьовий градієнт температури зменшується. На величину радіальних температурних градієнтів впливає ступінь асиметрії теплового поля, в якому вирощують кристал, і співвідношення значень тепловідводу вздовж осі зростаючого кристалу і з поверхні (рис.1.8).

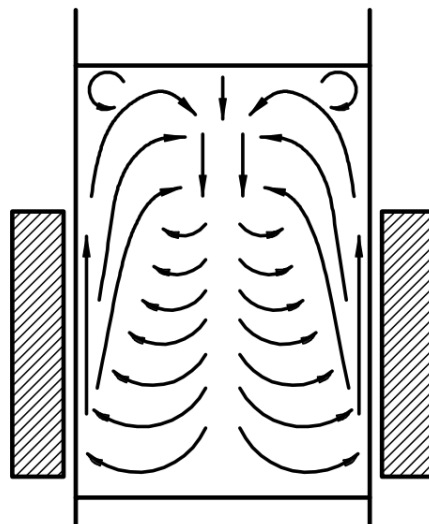
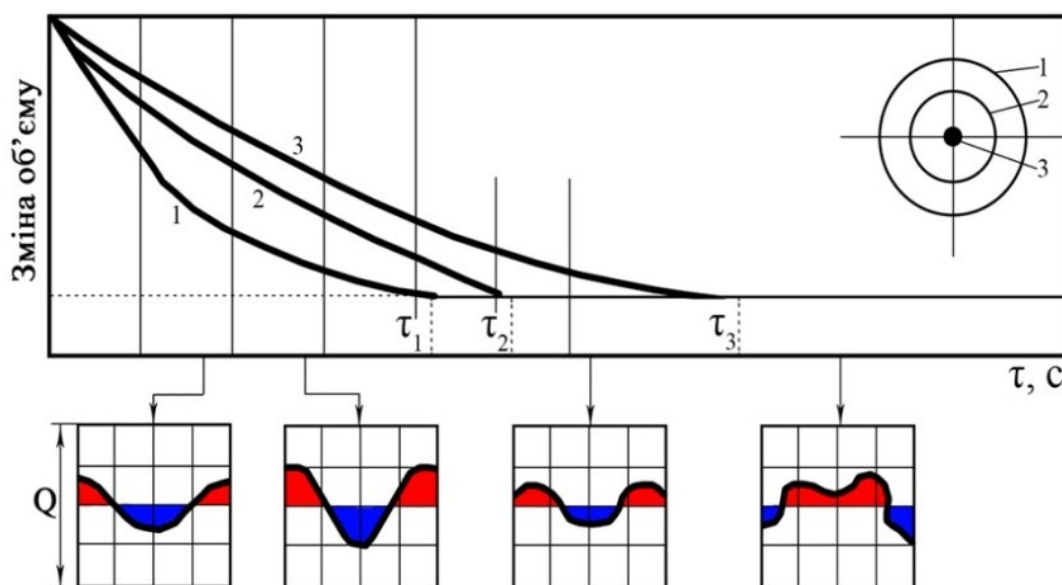


Рисунок 1.8 – Теплові потоки на міжфазній границі біля поверхні стержня, що кристалізується

Великі різниці температур на малих відстанях викликають значні механічні напруження завдяки різному температурному стисненню окремих ділянок кристалу (рис.1.9). Якщо при цьому напруження перевищують межу міцності кристалу, то виникне його пластична деформація з утворенням великої кількості дислокацій та інших дефектів. Зазвичай при охолодженні зразків після кристалізації в результаті

того, що охолодження йде з бокової поверхні на певній довжині – зовнішні шари охолоджуються швидше, ніж внутрішні. Більш гарячі внутрішні шари перешкоджають звуженню зовнішніх шарів, тобто відновленню відповідності між температурою шару і міжатомними відстанями. В результаті виникають термопружні напруження – розтяг по периферії і стиснення в центрі зразка. Якщо ці напруження перевищують межу міцності матеріалу за цієї температури, то вони викликають пластичну деформацію, яка повністю або частково знижує температурні напруження [53].



1 – поверхня; 2 – проміжна зона; 3 – серцевина

Рисунок 1.9 – Криві розподілу термічних напружень по перерізу під час охолодження [53]

Дислокації, таким чином, компенсують термопружні напруження і викликають стискання в периферійних і розтяг у внутрішніх шарах виливка. Внаслідок чого після охолодження і вирівнювання температур в кристалі (радіальний температурний градієнт зникає) виникають термічні напруження, протилежні зазначеним вище. Але в цьому випадку при низьких температурах

границя текучості матеріалу значно вища і напруження, що з'явилися – зберігаються.

Значну роль у величині і знаку залишкових напружень відіграють механізми росту під час кристалізації матеріалу. Орієнтація затравки при вирощуванні композиційних матеріалів є також основним ключовим чинником, що формує залишкові напруження після спрямованої кристалізації. На рисунку 1.10 [54] показано розподіл залишкових напружень у поперечних перерізах кристалів, отриманих з різною швидкістю кристалізації з орієнтаціями осей $\langle 111 \rangle$ і $\langle 100 \rangle$, що мають симетрії відповідно 3 та 4 порядку.

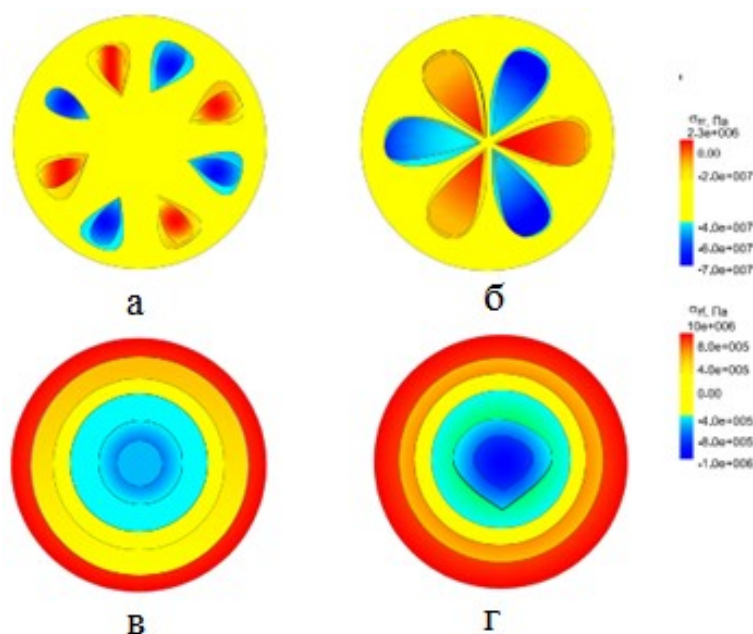


Рисунок 1.10 – Розподіл напружень σ_{rr} (середина) та $\sigma_{r\phi}$ (нижня частина) по поперечному перетину циліндричних зразків, отриманих направленою кристалізацією на затравках $\{100\}$ (а, в) та $\{111\}$ (б, г) зі швидкістю росту 2,5 мм/хв

Для орієнтації кристалів $\{100\}$ бічна поверхня поперечних перерізів перебуває у стані розтягу, тоді як центральна частина стискається, що відповідає негативному значенню напружень на рентгенівських дифракційних моделях. Оскільки швидкість кристалізації зменшується, то абсолютні значення залишкових напружень також

зменшуються. Зміна знака напружень від центру до бічної поверхні симетрична і виникає рівномірно для будь-якого радіального напрямку. У кристалах з орієнтацією $\{111\}$ спостерігається зміна знака залишкових напружень по колу. Коли швидкість кристалізації зменшується, то абсолютні значення залишкових напружень також зменшуються, але зміна знака напружень залишається, хоча і в меншій частині матеріалу. Розподіл залишкових напружень у поперечному перерізі монокристалів пов'язаний зі взаємним розташуванням площин ковзання, напрямком переважного росту та температурним градієнтом на фронті кристалізації.

Так у роботі [55] за допомогою рентгенівської мікродифракції і мікромеханічного аналізу напружень вимірювали розподіл деформації в матричній NiAl та армуючій Mo фазах. Показано, що в модельному композиті NiAl/Mo після наноіндентування деформація в композиційному матеріалі відрізняється від очікуваної деформації однофазного матеріалу. Ця різниця частково пов'язана із залишковими тепловими деформаціями обох фаз композиту під час вирощування. Взаємодія між залишковими тепловими деформаціями і зовнішньою механічною деформацією призводить до складного розподілу деформації розтягу в матричній фазі NiAl та армуючій фазі Mo і відрізняється в різних місцях вдавлювання індентора. Так в матриці NiAl спостерігається чергування знака деформації розтяг/стиснення/розтяг.

1.3.1 Вплив різниці коефіцієнтів термічного розширення на напружено-деформований стан композитів

На величину залишкових напружень, які виникають внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення, впливає наявність місфіту між фазовими складовими композиту.

В композитах із відсутньою когерентністю (або напівкогерентністю) в фазових складових композиту залишкові напруження формуються аналогічно двофазним сплавам. При охолодженні спечених матеріалів від температур, нижче

яких фази не можуть пластично деформуватися, відбувається утворення внутрішніх напружень навколо частинок із різним КТР. Ці напруження можуть бути високими в спрямовано закристалізованих евтектиках тому, що температура їх отримання є вищою, ніж під час спікання або гарячого пресування і можуть релаксувати за рахунок деформації. Зазвичай при кімнатних температурах напруження близькі до величин, передбачених відмінностями коефіцієнтів теплового розширення та модулів пружності, якщо припустити, що температура релаксації напружень становить $\sim 60-80\%$ від температури плавлення евтектики [56-57].

Згідно з рівнянням 1.8 [4] різниця коефіцієнтів термічного розширення матриці (α_m) та іншої фази (α_f) веде до утворення радіальних стискаючих напружень у зернах матриці (σ_{rad}) і розтягуючих тангенціальних напружень (σ_{tan}) вздовж границі розділу матриця/включення (коли $\alpha_m > \alpha_f$), що є результатом спонтанного розповсюдження тріщини вздовж границі розділу протягом охолодження від температури спікання.

$$\sigma_{rad} = -2 \cdot \sigma_{tan} = \frac{(\alpha_m - \alpha_f) \Delta T}{\frac{(1 - 2\nu_f)}{E_f} + \frac{1 - \nu_m}{2E_m}}, \quad (1.8)$$

де ν_m – коефіцієнт Пуасона матриці;

ν_f – коефіцієнт Пуасона включень;

E_f – модуль пружності волокон;

E_m – модуль пружності матриці;

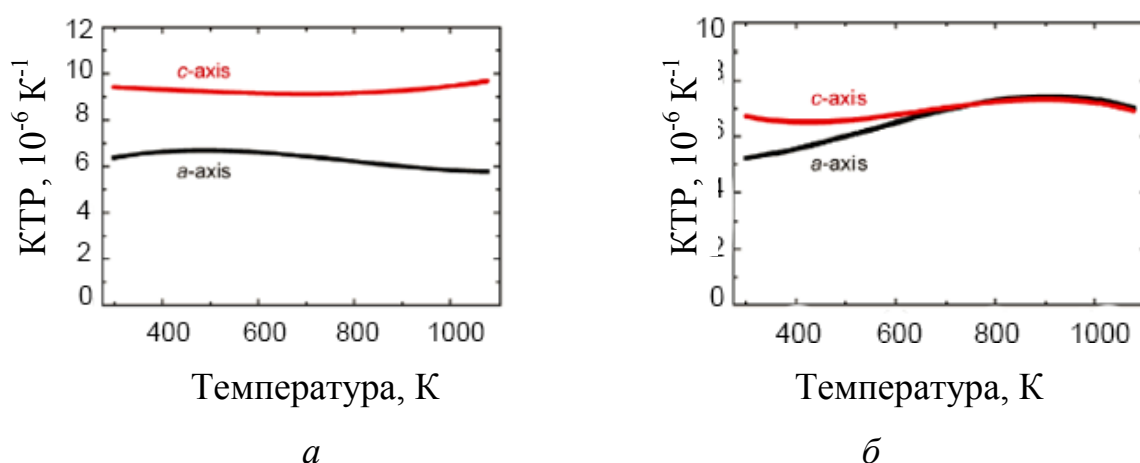
R – радіус включень;

r – відстань між включеннями.

Напруження зростають зі збільшенням розміру армуючої складової, що робить необхідним контролювати розмір включень та відстань між ними.

В композитах із когерентним (або напівкогерентним) зв'язком пластична складова деформації від напружень, які виникають внаслідок різниці КТР, обмежена і тому залишкові напруження в таких композитах вищі.

На КТР впливають кристалічна будова твердого тіла і перш за все атомна структура, тобто тип кристалічної ґратки. Для кубічних ґраток залежність КТР від напрямків найменша – значення КТР найбільш ізотропні. Для всіх інших кристалічних структур – анізотропність КТР збільшується. На рисунку 1.11 показано залежність відносного видовження і коефіцієнту термічного розширення диборидів залежно від температури з урахуванням анізотропії кристалів по вісям a і c [58].



Рисунки 1.11 – Залежність коефіцієнту термічного розширення від температури для ZrB_2 (а) та TiB_2 (б) [58]

Дибориди Ti , Zr , Hf мають гексагональну ґратку із відношенням c/a при $20^\circ C$ відповідно 1.06, 1.12 та 1.106.

Зростання коефіцієнту термічного розширення з підвищенням температури пояснюється послабленням при цьому сил зв'язку між йонами в кристалічній ґратці. Як показано в літературі механічна поведінка оксидних направлено закристилізованих евтектик залежить від залишкових напружень [5, 7, 59-60]. Менше відомо про залишкові напруження в направлено закристилізованих боридах та карбідах, хоча доцільно припустити, що саме в цих системах важливість

залишкових напружень може бути ще більш значущою, оскільки температури евтектики та модулі пружності, як правило, вищі, ніж в оксидах. У роботах [11, 61] моделюються тензори для термічного залишкового напруження в боридних композитах $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ і $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ (рис. 1.12) з використанням методу кінцевих елементів для розуміння локальних розподілів напружень. Після охолодження композиту $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ фаза TiB_2 перебуває в стані розтягу, а матриця V_4C – стиснена, що є очікуваним, так як КТР TiB_2 є більшим, ніж КТР V_4C . Напруження в матриці з карбиду бору (далеко від волокон TiB_2) становлять ~ 150 МПа і, тоді як у волокнах TiB_2 напруження досягають 1,4 ГПа. У матриці V_4C навколо волокон TiB_2 присутні поля розтягу з напруженнями $\sim 500\text{-}800$ МПа (рис. 1.12). Проте, важко провести порівняння між залишковими напруженнями і міцністю фазових складових композиту, так як про розтягуючі напруження в кераміці часто не повідомляється. Оскільки за своїм характером евтектичні матеріали є монокристалічними, часто за відсутності дефектів, таких як пори та включення, міцність фаз у евтектиці може значно перевищувати міцність полікристалічних складових матеріалів. При моделюванні матеріали нагрівали до 2073 К, що становить 80% від температури плавлення евтектики ($T_E = 2583$ К), та охолоджували до кімнатної температури. Показано, що залишкові напруження мають великий вплив на характер руйнування.

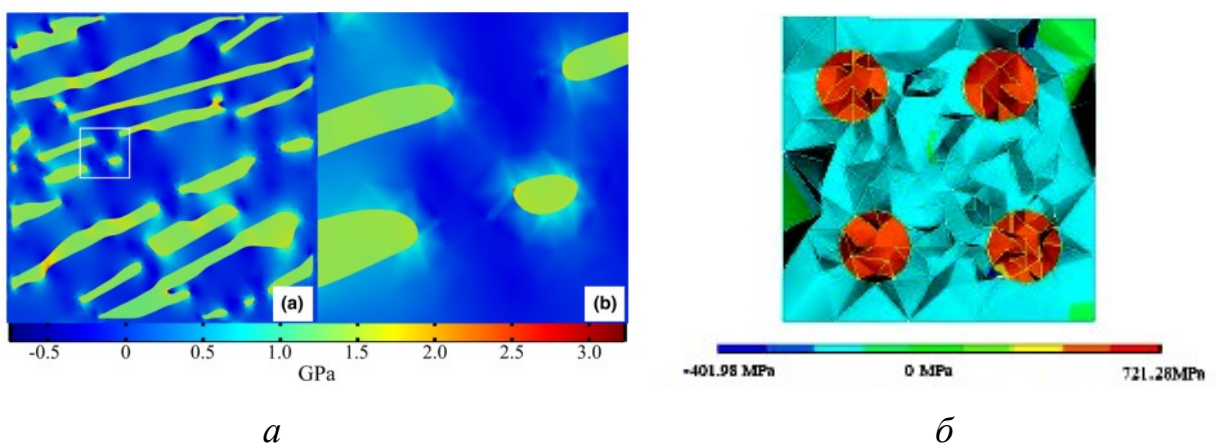


Рисунок.1.12 – Напруження в евтектиці $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ (а) та структурна одиниця керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ (б) [11, 61]

Дослідження композиту після деформації показує переважне руйнування на границі розділу матриця-волокно і біля вершин волокон саме в областях, де присутні максимальні напруження розтягу.

1.4 Дефекти в евтектичних сплавах $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$

У кристалах, що вирощуються із розплаву, структурні дефекти утворюються за рахунок механізму, який можливий у тому випадку, коли поверхня між вирощуваним кристалом та розплавом викривлена, існує пластична деформація, є когерентність фазових скаладових. Відомо, що на міцність матеріалів впливає дефектність структури [62]. Тому важливу увагу привертає вивчення впливу умов вирощування на дефектність отримуваних композитів. Гексаборид лантану має кристалічну ґратку CsCl (просторова група $(Pm\bar{3}m; O_h)$). Елементарна ґратка кожного з'єднання має сім атомів: один атом металу і шість атомів бору, які утворюють октаедр (рис.1.13).

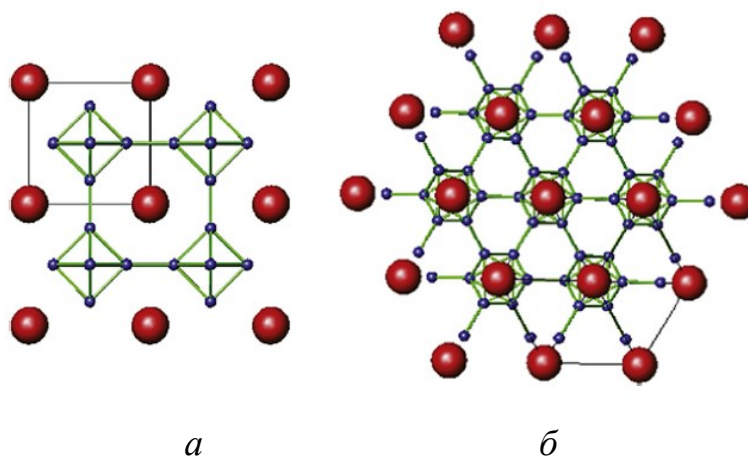


Рисунок 1.13 – Кристалічна будова LaB_6 в площинах $\{001\}$ (а) і $\{111\}$ (б)

Було встановлено, що під час кристалізації композиту $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ у напрямку $\langle 001 \rangle$ пари бору у площинах LaB_6 (110) та ZrB_2 (120) з'єднуються між собою і незалежно від напрямку росту зберігається паралельність між (-110) LaB_6 та (-110) ZrB_2 [36]. Композити $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ мають когерентну границю, що сприяє сильній міжфазній взаємодії та чудовій термічній стабільності. Підґратка дибориду в обох

структурних складових має близькі значення, і їх з'єднання можливе в процесі спільної кристалізації в евтектиці [63]. Бориди La та перехідних металів 4-групи (Ti, Zr, Hf) нерозчинні один в одному через відмінності у електронних d- і f- оболонках, але утворюють різні хімічні з'єднання.

Між октаедрами існує міцний ковалентний зв'язок, який формує каркас із атомів бору [64]. Температура плавлення гексабориду лантану перебуває в інтервалі 2370-2990 К. Невеликий надлишок або недостача бору призводить до зменшення $T_{пл}$ гексабориду лантану згідно до діаграми стану (рис. 1.14) [65].

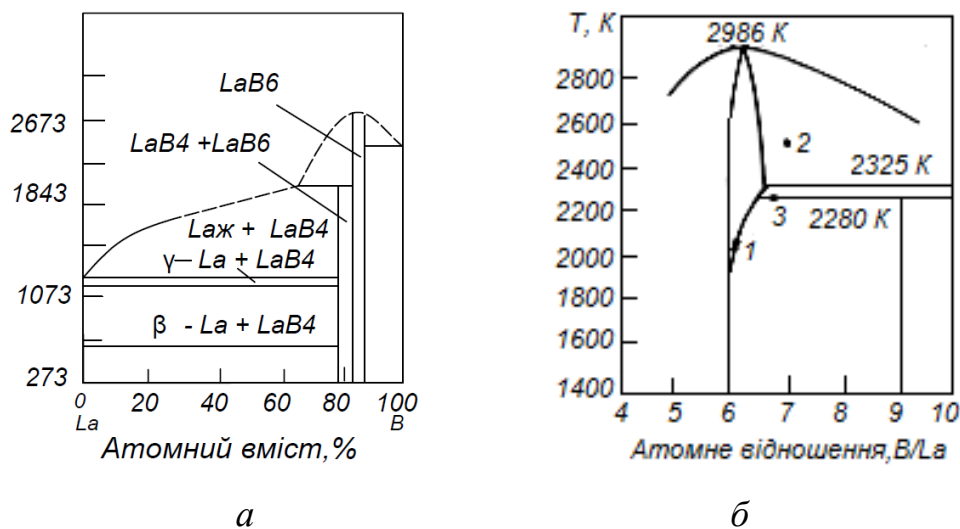


Рисунок 1.14 – Діаграма стану La-B (а) і уточнена область La-B_{6+x} (б) [66-68]

Нахил лінії солідусу, як із боку La, так і із боку бора невідомий, навіть в такій найбільш вивченій системі La-B, що не дозволяє оцінити рівноважний коефіцієнт розподілу бору або La між твердою і рідкою фазами при вирощуванні із розплаву нестехіометричного складу. Рівноважний коефіцієнт розподілу дорівнює [69]:

$$K_0 = C_{ТВ} / C_p, \quad (1.8)$$

де $C_{ТВ}$ – концентрація домішки чи надлишкового компонента в кристалі;

C_p – концентрація домішки у рівноважній з кристалом рідкій фазі.

Лінія солідусу перпендикулярна вісі концентрацій, а лінія ліквідусу має незначний нахил із боку бору і дещо більший із боку La, тому рівноважний коефіцієнт розподілу буде менше одиниці, при чому для атомів бору він буде мати менші значення, ніж для атомів La.

У роботі Джонсона і Даана [70] вказується, що LaB_6 має змінний склад від LaB_6 до $\text{LaB}_{7,8}$. Зразки, що відповідають складу $\text{LaB}_{7,8}$ мали густину $3,98 \text{ г/см}^3$ (рис.1.15), що дозволило авторам висунути гіпотезу про дефектну структуру бориду з дефіцитом лантану по відношенню щодо LaB_6 . У роботі [71] при вивченні фазових рівноваг в системі La-B за хімічною активністю компонентів, швидкістю випаровування і складом парової фази, а також із застосуванням термічного аналізу виявлено існування фази блакитного кольору зі складом, близьким до LaB_9 .

Рентгенографічні дослідження гексабориду лантану показали, що з підвищенням вмісту бору відбувається незначне зменшення елементарної комірки цього бориду, що дозволило вказати доволі малу область гомогенності: від LaB_6 до $\text{LaB}_{6,5}$ [71]. Це пояснюється тим, що зі зменшенням кількості атомів La в кристалічній ґратці LaB_6 зменшується концентрація електронів, необхідних для утворення міцних міжатомних зв'язків борного каркасу. Відповідно зменшується міцність зв'язку між атомами бору, що зумовлює зростання періоду ґратки (рис. 1.15) та зменшення твердості LaB_6 [72].

Попередні дослідники дійшли висновку, що сітки бору впливають на деформаційні механізми в монокристалі LaB_6 , завдяки тому, що LaB_6 має просту кубічну ґратку LaB^* , де октаедр можна замінити псевдоатомом $\text{B}^*=\text{B}_6$. Основними типами дефектів в кристалах LaB_6 , вирощених із заготовок стехіометричного складу, є дислокації та субґраниці, утворені упорядкованим розподілом дислокацій, пори, вакансії та включення тетраборидної фази [9]. Дислокації присутні, як у волокнах ZrB_2 , так і в матриці LaB_6 [73]. При цьому дані про дефектність структури фазових складових композиту $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ у літературних джерелах різняться [74].

Так у роботах Лободи П.І., Богомола Ю.І. за допомогою ТЕМ-мікроскопії встановлено, що волокна TiB_2 є бездефектними (рис. 1.16).

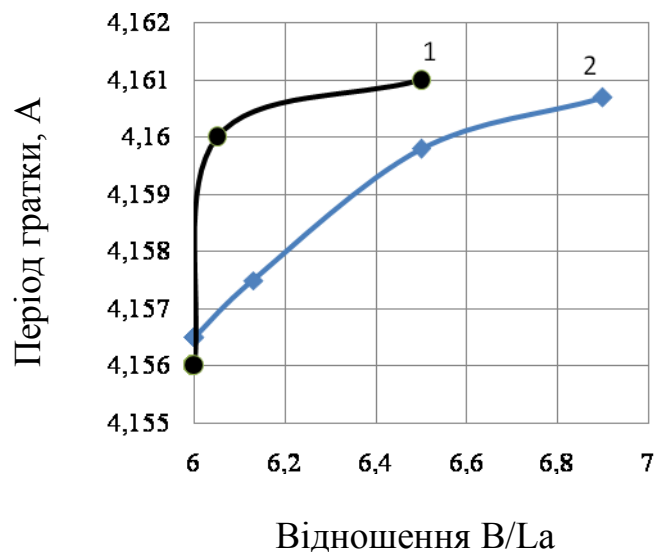
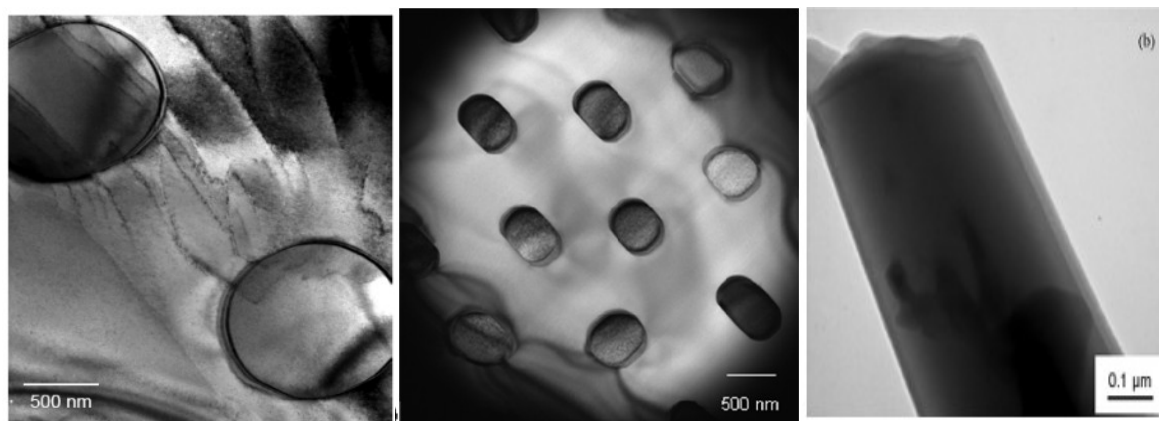


Рисунок 1.15 – Вплив надлишку бору на період ґратки LaV_6 за експериментальними даними (1) [72] та теоретичними (2) [37]

Причиною цього є відмінності умов росту, швидкості кристалізації, градієнтів температури і, пов'язані з ними розмір і форма границі розділу тверде тіло – розплав під час кристалізації.



a

б

в

Рисунок 1.16 – ТЕМ-зображення композитів $\text{LaV}_6\text{-ZrB}_2$ (*a*, *б*) та $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ (*в*) після спрямованої кристалізації [73-74]. Дефектні (*a*) і вільні від дислокацій волокна (*б*, *в*).

1.5 Характер руйнування квазібінарних евтектичних сплавів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$

Під час руйнування відхилення тріщин у евтектичних композитах може відбуватися на границі розділу фаз або полями внутрішніх напружень, що вносяться цими фазами. Вплив відхилення полягає у тому, що рух тріщини в напрямку, що не співпадає з перпендикуляром до розтягуючих напружень, приводить до зниження рушійної сили її розповсюдження, що може розглядатися, як підвищення тріщиностійкості. З енергетичної точки зору підвищення ефективної енергії руйнування пов'язане з утворенням великої кількості вільних поверхонь при непрямолінійному шляху тріщини. Відхилення тріщини може відбуватись як за рахунок огинання волокон, так і за рахунок видовження фронту тріщини прогинанням між частинками (рис.1.17). В обох випадках ефект зміцнення залежить від об'ємної вмісту волокон і відстані між ними. Загальний висновок більшості робіт полягає в тому, що більша кількість енергії розсіюється у разі розриву міжфазної границі [9, 75-76], ніж у разі руйнування матриці або розтріскування волокон. Для впливу на в'язкість руйнування композиту $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ додавали атоми TiB_2 , щоб утворився твердий розчин з диборидом цирконію, і параметр ґратки волокна змінювався [75].

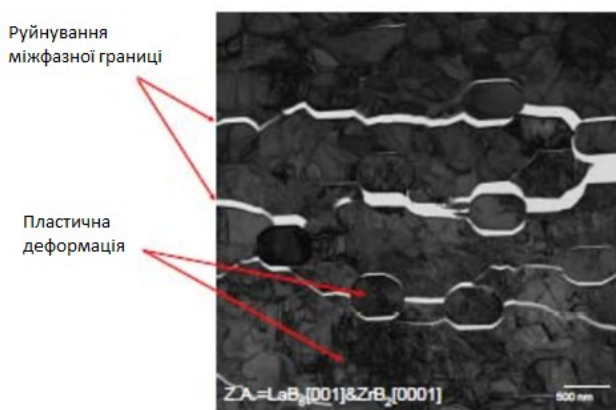
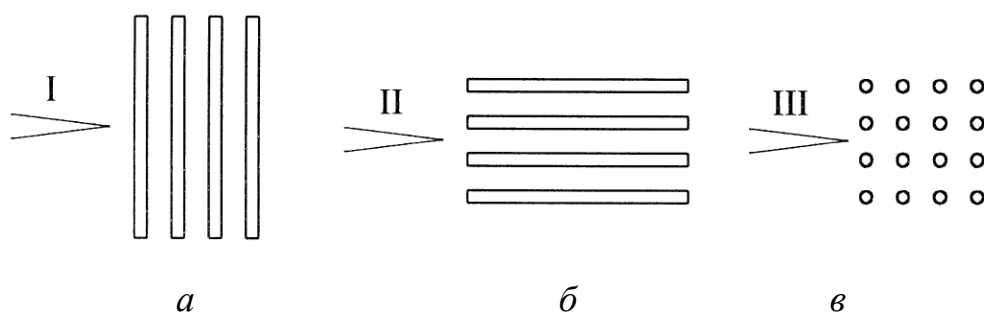


Рисунок 1.17 – ТЕМ мікрознімок спрямовано закристалізованого композиту $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ після навантаження 19,6 Н перпендикулярно до напрямку росту

Зменшення найменшої відстані між атомами бору в матриці та волокні від 3,2% до 2,8% могло б призвести до значного збільшення міжфазної когезивної енергії. Це створює складні поля залишкового напруження стиснення навколо волокон. Збільшення співвідношення між модулями зсуву волокна та матриці, а також зменшення значення цих модулів змінює розподіл напружень біля краю тріщини [75-76]. Це зменшує розтягуючі напруження в матриці паралельно границі розділу. У результаті, загальні напруження стиснення, спричинені різницею КТР, повинні мати більш високе значення при поширенні тріщини.

У направлено закристалізованих анізотропно армованих композиційних матеріалів в'язкість руйнування буде залежати від напрямку прикладання навантаження (рис. 1.18) [76]. В'язкість руйнування у напрямку I (рис.1.18) залежить від відхилення тріщин волокнами (fiber bridging), захоплення (crack trapping) та руйнування границі розділу матриця-волокно (interface debonding).



a – рух тріщини перпендикулярно до напрямку росту волокон; *б* – рух тріщини вздовж границі розділу матриця-волокно; *в* – рух тріщини із фронтом паралельним до напрямку волокон

Рисунок 1.18 – Схема поширення тріщини в анізотропно армованому композиті $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$

У міру того, як тріщина наближається до границі розділу, вона гальмується волокнами і може залишатися на межі поділу фаз або, в деяких випадках, тріщина може проходити через волокно. Відхилення або розгалуження тріщин біля волокна

може статися через орієнтацію переважних поверхонь руйнування (слабкі границі зерен, розкол площин). Волокно може ініціювати закриття тріщини і перешкоджати її переміщенню доти, доки не зруйнується. Проковзування волокон у матриці збільшує енергію розсіювання. Захоплення тріщини також можна спостерігати за допомогою нерівностей матриці у зоні контакту з волокнами (подібний ефект спостерігається в NiAl-Мо композитах [55]).

У роботі [77] досліджувались механічні властивості природних композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$, вирощених на затравках із різними орієнтаціями. У полярних координатах спостерігається залежність твердості від кристалографічного напрямку кристалічної ґратки LaB_6 , що обумовлюється кількістю звязків бор-бор. Мікроіндентуванням за методом Віккерса поперечного перерізу композиту, отриманого спрямованою кристалізацією, встановлено, що чим менший розмір волокон і відповідно більша швидкість кристалізації, тим вищу твердість мають композити (рис. 1.19)[6, 37].

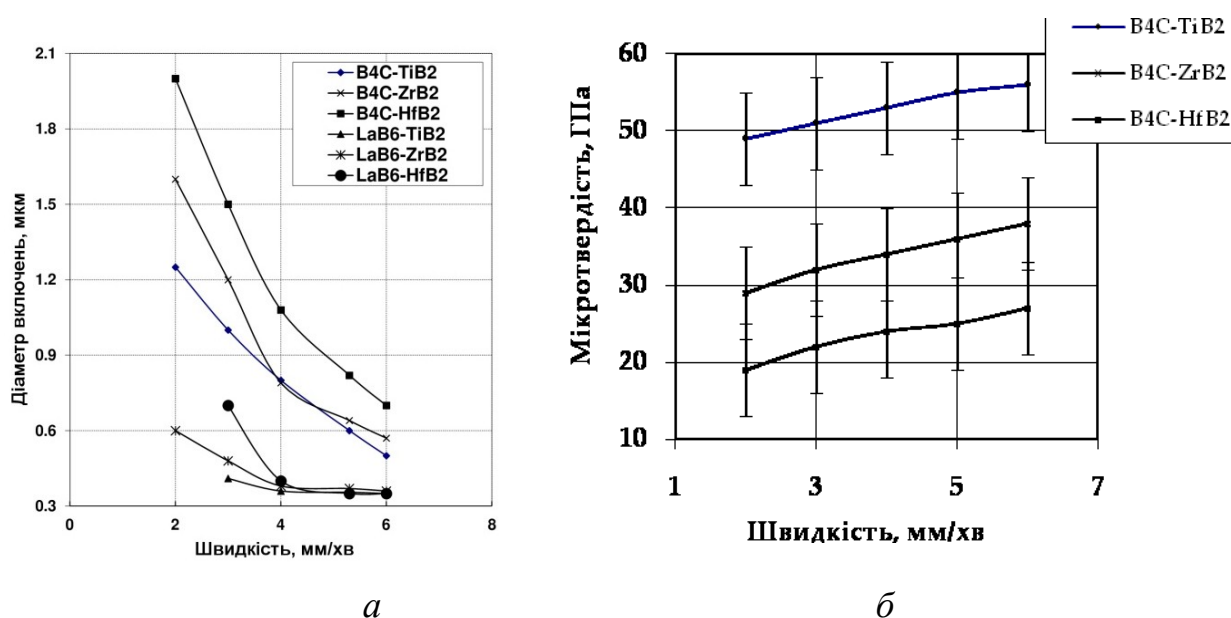
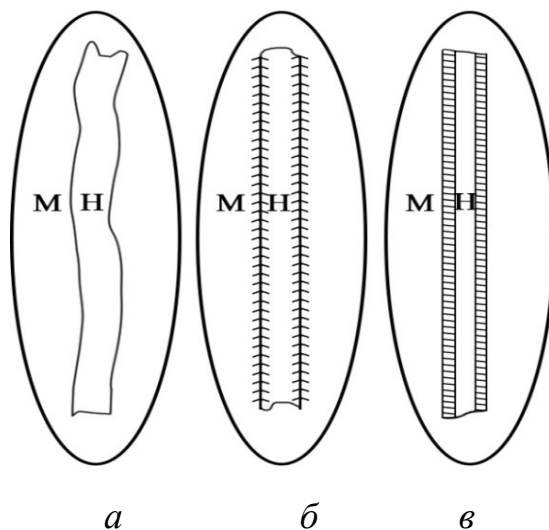


Рисунок 1.19 – Залежність діаметру волокон (а) та мікротвердості (б) спрямовано закристалізованих сплавів від швидкості кристалізації

1.6 Металокерамічні композити

КМ на металевій основі – конструкційні матеріали поліфункціонального використання з унікальним поєднанням властивостей (високі питома міцність, жорсткість, в'язкість руйнування, електро- і теплопровідність, зносостійкість та ін.). Складові КМ – матрицю і наповнювач – найчастіше отримують окремо, а остаточну структуру і експлуатаційні властивості формують штучно - у процесі виготовлення деталей або заготовок і подальшої обробки [78]. При розробці нових КМ найбільша увага приділяється фізичним і хімічним процесам на поверхні розділу фазових складових у місцях контакту. Інтерфейс є ключовою особливістю ММК, що грає вирішальну роль при вимірюванні властивостей. Можна отримати рівномірний розподіл частинок армуючої фази в об'ємі матриці, але якщо границя розділу слабка, то такий композит буде неефективним для використання [79]. Між матрицею і наповнювачем можуть бути такі типи зв'язків: механічний; при змочуванні і розчиненні; реакційний зв'язок і об'ємно-реакційний (рис.1.20) [80].



a – механічна зв'язок; *б* – зв'язок при розчиненні і змочуванні;
в – реакційний і об'ємно-реакційний зв'язок

Рисунок 1.20 – Схеми зв'язків між наповнювачем (Н) і матрицею (М)

Алюмоматричні композити. Завдяки низькій вартості та малій густині алюміній є найбільш широко використовуваним матеріалом для створення різного типу композитів. Для алюмоматричних композитів характерні високі значення міцності і пластичності під час нормальної і підвищеної температурах, високі технологічні властивості і корозійна стійкість. Основна вимога до алюмінієвих матриць – сумісність із матеріалом армуючої складової за температур отримання і експлуатації КМ. Класифікація алюмоматричних композитів за типом зміцнюючої фази: зміцнені частинками, зміцнені волокнами, зміцнені безперервними волокнами, зміцнені мононитками.

Найчастіше алюміній та його сплави армують частинками кераміки-боридами, оксидами, карбідами (SiC, TiC, TiB₂, ZrB₂, Al₂O₃, SiO₂) та ін., що дозволяє покращити їх експлуатаційні властивості [81–87]. Основні фізико-механічні властивості алюмоматричних композитів представлено в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Фізико-механічні властивості алюмоматричних композитів [82–85]

Al ₂ O ₃ -Al		Властивості			
Розмір зміцнюючої фази, мкм	Вміст зміцнюючої фази	Мікротвердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа	Міцність на розтяг, МПа	Межа текучості, МПа
25	20 мас.%	44,6	82,8	145	114
50	20 мас.%	44,6	82,4	138,5	107
25	40 мас.%	62,4	110,15	156,5	131
50	40 мас.%	59,1	102,85	141,5	125
Al-TiB ₂					
25	5 об.%	-	73	-	80
25	10 об.%	-	99,2	-	87
25	15 об.%	-	97,2	-	95
25	20 об.%	-	107,6	-	115
Al-TiC					
0,5	3 мас.%	32,92	-	-	123
0,5	5 мас.%	37,83	-	-	142
0,5	10 мас.%	44,17	-	-	189

Для зносостійких матеріалів об'єм зміцнюючої фази не перевищує 30 об.%, однак в матеріалах для електротехнічного застосування він може сягати 70 об.%. Зміцнюючі частинки можуть бути введені в алюмінієву матрицю за допомогою методів лиття та порошкової металургії. Під час процесу лиття часто відбувається агломерація керамічних частинок, що призводить до погіршення механічної міцності композитів. Більш рівномірний розподіл керамічних частинок в Al-матриці може бути досягнутий за допомогою процесів порошкової металургії.

Наявність відносно великої кількості зміцнюючої фази в алюмінієвій матриці впливає на характер поведінки композитів під час виробництва, термічної обробки, і в подальшому використанні. Ці зміни є внутрішніми: деградація мікроструктури, теплові властивості та напружено-деформований стан, і зовнішніми: стійкість до зношування. Ці характеристики впливають на фізичні, механічні та трибологічні властивості. Керамічні частинки можуть слугувати бар'єром для дифузії тепла і рідини, є підкладкою для зародження і росту зародків під час кристалізації з розплаву, обмежують конвекцію рідини і викликають нестабільність морфології на границі розділу рідина-тверде тіло.

Величина залишкових внутрішніх напружень пов'язана з багатьма факторами, в тому числі: типом зміцнюючих частинок, об'ємним вмістом, діаметром і та ін. Наявність залишкових напружень впливає на механічні властивості, характер руйнування і повзучість АМК. При розгляді температурних кривих КТР композитів Al-TiB₂ з'являється пік мінімуму при 380°C протягом першого етапу нагрівання для композитів з вмістом TiB₂ ≥ 15 об.%. [84]. Це відповідає температурі початку пластичної деформації композитів з Al-матрицею в результаті релаксації стискаючих напружень. Межа міцності при розтягу композитів, армованих TiB₂ ≥ 15 об.% погіршилась після термічних циклів за температури 85-600 °C. Це пов'язано з розвитком великих термічних напружень в Al матриці в результаті збільшення вмісту TiB₂. Повторення циклів в інтервалі досліджуваних температур в кінцевому результаті призводить до погіршення механічної міцності.

Мідноматричні композити. Характерними властивостями міді і її сплавів є високі тепло- і електропровідність, висока корозійна стійкість, пластичність. Основним недоліком цього матеріалу є низька міцність при підвищених температурах. З метою зменшення цього недоліку мідь армують вольфрамом, молібденом, карбідом кремнію та ін. Додавання до міді хрому забезпечує підвищення міцності та корозійної стійкості при підвищених температурах за рахунок старіння через випадання хрому з твердого розчину [88]. Дуже часто проводять легування мідних сплавів молібденом, диборидом титану, карбідом кремнію та ін. (табл. 1.4). Ці сплави використовуються для виготовлення електронних з'єднувальних контактів, перемикачів в електричних пристроях, всередині корпусів для магнітних перемикачів, без-іскрових контактів, та ін. [88-89]. Одним із найбільших технологічних недоліків є використання токсичних легуючих елементів (Be, Ni), які значно ускладнюють процес виготовлення та експлуатації електродів, оскільки під час зварювання відбувається часткове їх випаровування. Іншим перспективним напрямком розробки ефективних контактів для точкового зварювання є виготовлені за технологією порошкової металургії матеріали, які являють собою електропровідну матрицю (Ag або Cu) з дисперсними частинками тугоплавкої сполуки (W, WC) [90-92].

Таблиця 1.4 – Властивості мідноматричних композитів [93-94]

Матеріал	Об'ємний вміст армуючої складової, об.%	Густина, г/см ³	Твердість (НВ)	Міцність на стиснення, МПа	Електричний опір, 10 ⁻⁶ Ω·см ⁻¹
Cu/Mo	70±1	9,69±0,01	193±8	647±18	3,9±0,1
Cu/TiB ₂	48±1	6,78±0,01	218±10	659±15	3,4±0,1
Cu/SiC	50±1	5,92±0,01	260±12	651±18	19,5±0,7
Cu/Mo	30±1	9,32±0,01	107±5	282±11	2,4±0,1
Cu/TiB ₂	35±1	7,37±0,01	148±5	442±17	2,8±0,1
Cu/SiC _w	35±1	7,00±0,01	178±7	425±11	7,7±0,3

Однією з проблем таких контактів є те, що зі збільшенням вмісту електропровідного металу контактний опір зменшується також погіршуються стійкість до ерозії, що тягне цілу низку проблем. У зворотному випадку, коли вміст тугоплавкої сполуки зростає - зношування контакту зменшується, однак ступінь зварювання різко знижується.

Такі небажані процеси відбуваються по причині кардинальної відмінності між матрицею та дисперсними включеннями [91]. Тому на сьогодні актуальною задачею є створення нових, як за структурою, так і за фазовим складом, матеріалів, які б ефективно працювали у зазначених умовах.

1.7 Висновки та постановка задач досліджень

Застосування тугоплавких сполук із різним типом хімічного зв'язку відкриває можливість регулювати в широких межах тепло- і електропровідність, в'язкість, міцність і пластичність композиційних матеріалів і при цьому досягати принципово нового рівня геометричних розмірів керамічних конструкційних елементів, не боячись їх руйнування в процесі виготовлення й одержання нероз'ємних з'єднань з іншими функціональними матеріалами. У порівнянні з металевими сплавами, за інших рівних умов, керамічні мають більш високі температури початку повзучості ($0,5-0,7T_{пл}$) і можуть використовуватися в термонавантажених пристроях, де необхідно зберегти форму, розміри і цілісність мініатюрних деталей. Механічні властивості спрямовано армованих композитів переважно визначаються внутрішніми напруженнями, геометричними розмірами, морфологією та регулярністю розташування фазових складових. Оскільки, відхилення тріщин може відбуватися при взаємодії з границями зерен, включеннями інших фаз або полями внутрішніх напружень, що вносяться цими фазами необхідно створити максимальну кількість вільних поверхонь при непрямолінійному русі тріщини - досягти мінімальних розмірів волокон із бездефектною структурою. Використання методів керування евтектичною структурою, наприклад, за рахунок швидкості кристалізації

евтектичного сплаву із розплаву, дає змогу цілеспрямовано впливати на параметри структури керамічних матеріалів. Отримання і застосування армованих керамічних композитів в якості зміцнюючої фази в металевих матрицях розширює межі використання цих композитів та відкриває можливість виготовлення деталей складної форми із формуванням ізотропних за структурою та властивостями матеріалів.

Виходячи з проведеного літературного огляду, були сформульовані такі завдання для дослідження:

- Дослідити вплив кінетичних параметрів процесу кристалізації на формування структури, фазовий склад та фізико-механічні властивості модельних сплавів систем $\text{LaV}_6\text{-MeV}_2$.

- Дослідити вплив накладання механічних коливань під час спрямованої кристалізації на формування структури та властивості евтектичного сплаву системи $\text{LaV}_6\text{-ZrV}_2$.

- Визначити величину макронапружень фазових складових керамічного композиту і їх вплив на механічні властивості металокерамічних композиційних матеріалів.

- Вивчити вплив термічної обробки на хімічний склад, структурно-геометричні характеристики, механічні властивості та напружено-деформований стан фазових складових направлено закристалізованих з монокристалічною та полікристалічною матрицями, та порошкових евтектичних сплавів системи $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$.

- Встановити взаємозв'язок між природою фазових складових, структурною досконалістю та тепловими і пружними властивостями направлено закристалізованих композитів системи $\text{LaV}_6\text{-MeV}_2$.

- Отримати та дослідити структуру та властивості металокерамічних композитів з електропровідними матрицями із алюмінію та міді та частинками порошку армованого керамічного композиту $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$. Встановити вклад границь зерен у величину міцності цих металокерамічних матеріалів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Вихідні матеріали

Для отримання керамічних та металокерамічних композиційних матеріалів використовували порошки LaB_6 , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 чистотою 98 мас.% Донецького заводу хімічних реактивів (розмір зерна ≤ 1 мкм); аморфного бору (ТУ 1-92-154-9, розмір зерна 0,2 мкм), алюмінію (ГОСТ 5494, розмір зерна 0,25-0,50 мкм), міді (ПМС-1, розмір зерна < 100 мкм).

2.2 Технологічні процеси отримання композитів

2.2.1 Безтигельна зонна плавка

Вирощування об'ємних композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ проводилося в індукційній високочастотній установці "Кристал 206" у кільцевому індукторі. Ця індукційна установка призначена для вирощування високочистих монокристалів кремнію. Для вирощування монокристалів з гексабориду лантану і його сплавів була змінена конструкція індуктора, що дало можливість одержувати високу щільність магнітних ліній на одиницю об'єму матеріалу, що дозволяє розігрівати його до температури плавлення. Одержані стержні закріплювалися в робочій камері пічного блоку установки "Кристал-206" у затискач нижнього рухомого штоку, а в аналогічний затискач верхнього рухомого штоку закріплювалася затравка. Після цього штоки приводилися в дію із метою підведення затравки до стержня – по можливості відстань між затравкою і не спеченою пресовкою повинна бути мінімальною. Обидва затискачі мають цангову конструкцію і виконуються з нержавіючої сталі. Після закріплення стержня камера герметизувалась і вакумуувалась до 10^{-3} Па. Плавлення проводилось в атмосфері інертного газу з надлишковим тиском 10^{-5} Па, що перешкоджає інтенсивному випаровуванню кристала при температурі плавлення. Технологічна схема зображена на рисунку 2.1.

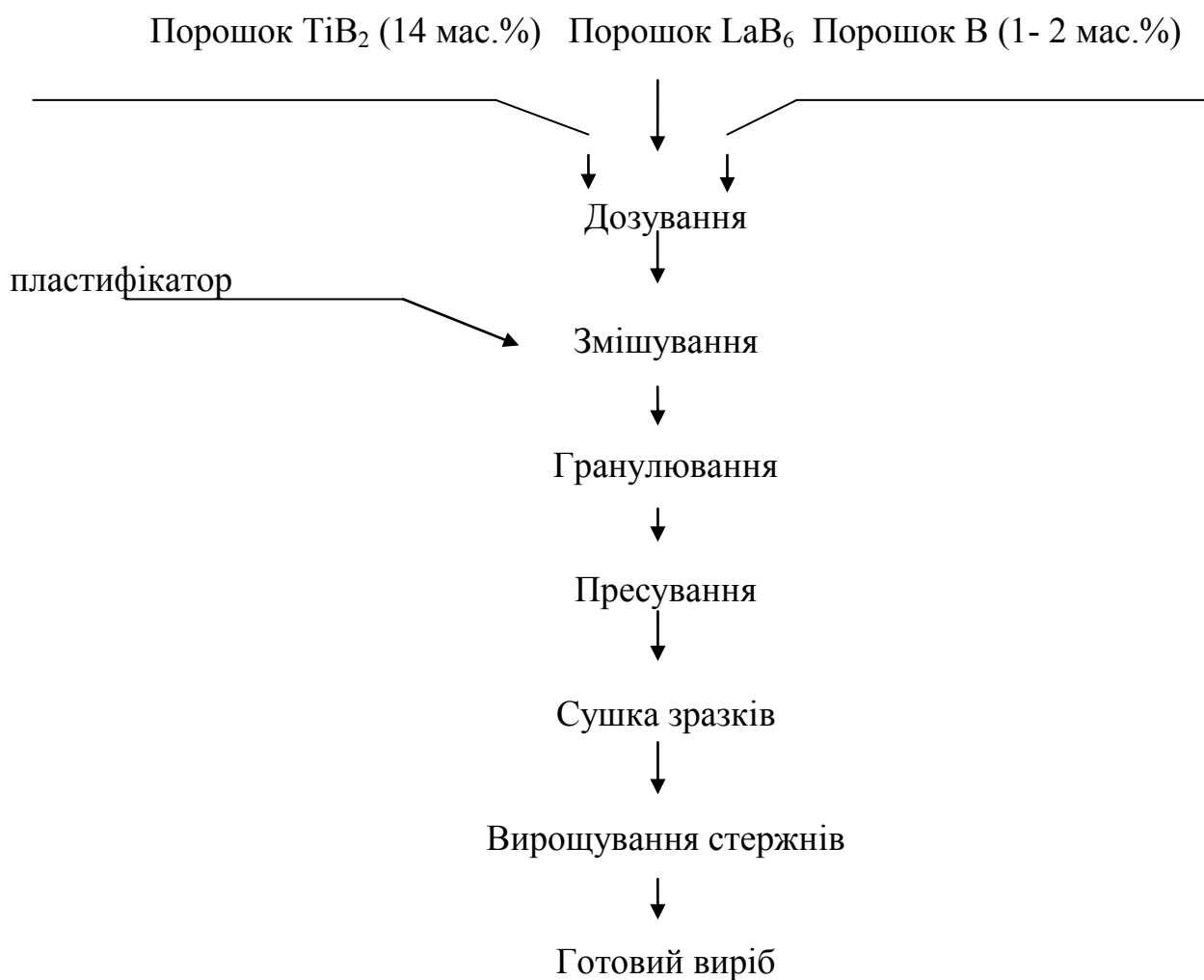


Рисунок 2.1 – Технологічна схема отримання об'ємних композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$

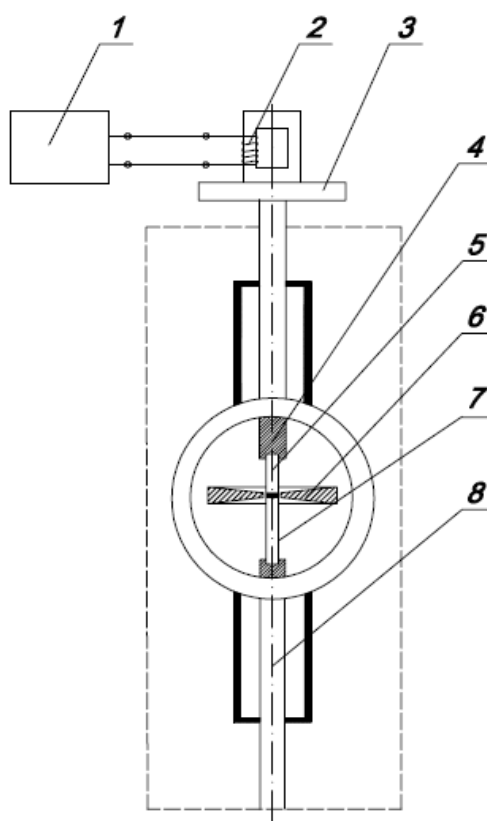
Випаровування домішок і самого розплавленого матеріалу може призвести до спалахування розрядів у камері. Для перешкодження цьому камера заповнюється гелієм He . Після появи розплавленої зони включався рух зразка і він переміщується з установленою швидкістю відносно індуктора. Температура кристалізації контролювалась за допомогою пірометра "Промінь". В установці "Кристал 206" швидкість росту кристалів становила 3 мм/хв.

Розпилення на мідну пластину. Отриманий стержень виймався з установки і піддавався механічній обробці на електроіскровому станку для того, щоб відокремити нижню частину, яка була зафіксована в тримачі. Після цього стержень знову поміщався в камеру. Після закріплення стержня камера герметизувалась і

вакуумувалась до 10^{-3} Па. Верхній край закріплювався в штоці, а нижній оплавлявся за допомогою індуктора і розпилявся на мідну підкладинку [95].

Накладання механічних коливань проводилось за допомогою настільної ультразвукової установки. Прилад закріплювався на верхньому штоку установки «Кристал 206» спеціальним затискачем (рис.2.2).

Принцип роботи установки полягає в тому, що електричні коливання частотою 50 Гц, що генеруються транзисторним генератором блоку живлення, перетворюються магнітострикційним перетворювачем випромінювача в механічні пружні коливання відповідної частоти, які впливають на середовище, поширюючись вздовж кристала, через зону розплаву і вихідну заготовку.



1 – генератор УЗК; 2 – магнітострикційний перетворювач; 3 – верхній шток; 4 – верхній зажим; 5 – затравка; 6 – індуктор; 7 – пресовка; 8 – нижній шток

Рисунок 2.2 – Схема установки для вирощування зразків в полі механічних коливань

2.2.1.1 Підготовка суміші порошків для БЗП

Порошки LaB_6 і TiB_2 з розміром частинок 1-5 мкм змішувалися механічно шляхом протирання через сито з розміром комірок 100 мкм 10 разів. Для більшої чистоти порошків в процесі БЗП у вихідну шихту вводилась добавка порошку аморфного бору. Бор є інтенсифікатором спікання, яке відбувається перед початком плавлення пресовок і забезпечує їх зміцнення та ущільнення. У зв'язку з тим, що порошки боридів – тверді крихкі матеріали, які погано ущільнюються під час пресування в суміш вводилась зв'язка із 2,5% розчину полівінілового спирту в воді в кількості 50 мл на 100 г суміші. З метою гранулювання суміш порошків протиралася через сито з розміром комірок 1000 мкм три рази і надходила на пресування. Наважки для пресування циліндричних пресовок розміром $l = 144$ мм, $d = 10$ мм та $l = 35$ мм, $d = 30$ мм розраховувалися за формулою:

$$G = V \cdot \rho_k (1 - \Pi) \cdot K, \quad (2.1)$$

де G – маса порошку, г;

V – об'єм пресовки, м^3 ;

ρ_k – густина компактного матеріалу, $\text{кг}/\text{м}^3$;

Π – пористість пресовки;

K – коефіцієнт, $K = 1,01$.

Об'єм пресовки визначався за формулою:

$$V = \pi \cdot h \cdot d^2 / 4, \quad (2.2)$$

де h – довжина пресовки, см;

d – діаметр пресовки, см.

2.2.1.2 Пресування сумішей

Довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 144 мм формувалися на гідравлічному пресі в розбірній прес-формі при тиску 100 МПа. Пресуванням до упору виготовлялися заготовки з середньою пористістю 40 – 45%. (рис.2.3). Рівномірний розподіл порошку по довжині робочого об'єму пресовки досягався за рахунок струшування під час засипки порошку в прес-форму. Після пресування прес-форма розбиралась по частинах – спочатку знімали бокову плиту, потім верхній пуансон, після цього стержень переміщався вздовж другої бокової плити з нижнього пуансону на скляну підкладинку.



Рисунок 2.3 – Спресований стержень для БЗП

2.2.1.3. Сушка зразків

Після пресування зразки є маломіцними та потребують обережного поводження з ними. Їх розміщували на скляних пластинах, які ставили на металеві пластини товщиною 3–4 мм і завантажували у вакуумну сушильну шафу марки СНВС – 80/350. Сушка стержнів проводилася при температурі 100°–120°С протягом 10 годин у вакуумі під тиском 1 Па. Сушка пресовок проводиться для видалення вологи із заготовок, а також підвищення їх міцності за рахунок полімеризації пластифікатора.

2.2.2 Відцентрове плазмове розпилення

З метою дослідження впливу процесу відцентрового розпилення на структурний склад та властивості композитів систем $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ була розроблена та створена лабораторна установка в Інституті електрозварювання ім. Е.О. Патона. В основу установки покладений відцентровий метод, при якому джерелом нагріву слугує плазмова дуга, а розпилення розплаву здійснюється за рахунок відцентрового ефекту. Технологічну схему представленою на рисунку 2.4.

Зразки діаметром 30 мм та висотою 35 мм були сформовані на гідравлічному пресі при тиску 50 МПа. Щоб надати більшу міцність, пресовки сушили у вакуумній сушильній шафі при $100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 8 годин і спікали у вакуумній електричній печі при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв.

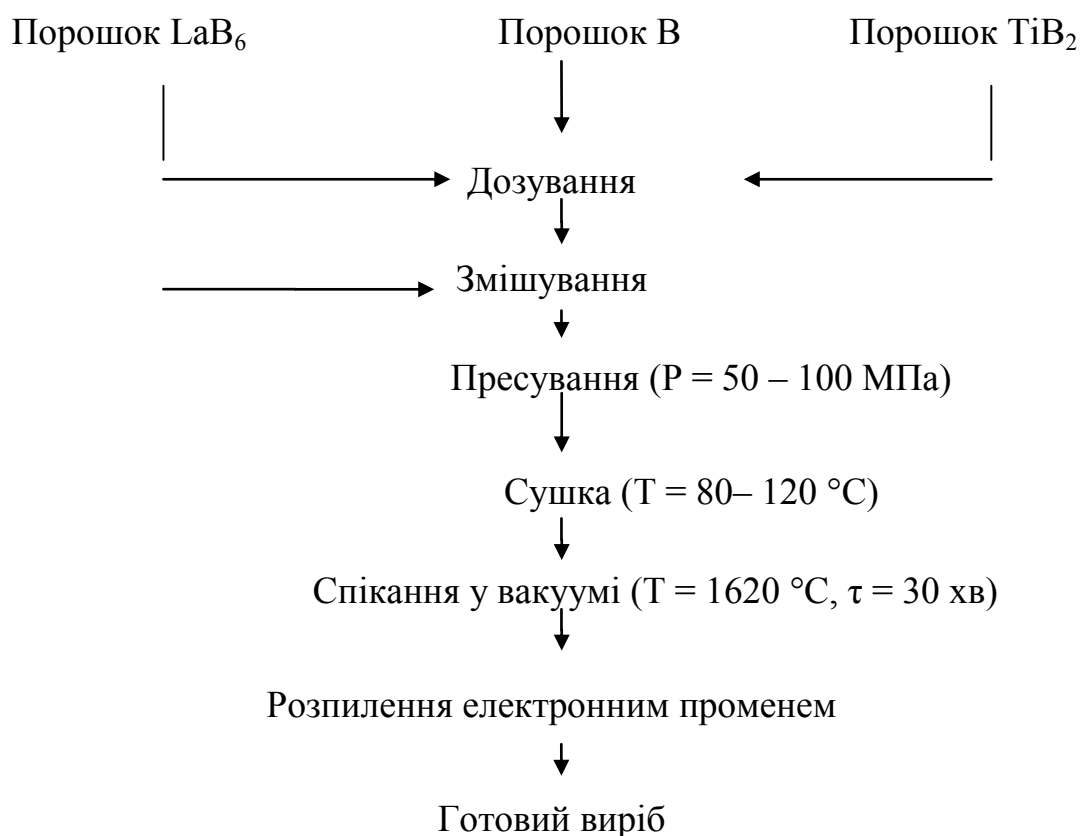


Рисунок 2.4 – Технологічна схема отримання порошків системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

При температурах спікання 1450-1850 °С відбувається відновлення оксидів, які знаходяться в пресовці. Спечений зразок використовували в якості електрода, який оплавливали електричною дугою у заповненій аргоном камері і обертали зі швидкістю 4000 об/хв. Процес може йти як при постійному, так і при змінному струмі. Розплав під дією відцентрових сил видаляється з торця стрижня в вигляді крапель і кристалізується у польоті. У міру розплавлення стрижень подається догори. Поверхня камери охолоджується водою. У нижній частині камери розташовані збірники для готових частинок; розмір їхній в основному визначається швидкістю обертання стрижня, яку можна змінювати в широких межах.

Отримані порошки сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ мають сферичну форму. Залежно від швидкості обертання стрижня змінюється швидкість охолодження в межах $10^3 - 10^6$ °С/с, що впливає на структуру та хімічний склад отриманих порошків. Для досягнення швидкості охолодження 10^5 °С/с встановлювалась швидкість обертання електроду – 4000 об/хв. Сила струму плазмової дуги – 550-590 А, напруга – 38-40 В, швидкість подачі стрижня – $6 \cdot 10^{-3}$ м/с. У якості захисних газів використовувались аргон та азот, а плазмоутворюючих – аргон, азот та суміш цих газів (50:50).

2.2.2.1 Створення модифікованої морфології поверхні частинок евтектичних порошків

Порошки керамічних композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ оброблялись таким чином, щоб на поверхні частинок залишились оголені включення армуючої фази. Для досягнення цієї мети потрібно було видалити з поверхні матричну фазу (гексаборид лантану). При цьому армуюча фаза (диборид титану) повинна залишитися недоторканою. Найбільш простим методом для цього може стати хімічне травлення. Так, для порошку евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, найбільш підходящим реагентом є азотна кислота HNO_3 , яка у концентрованому вигляді є відомим травником для гексабориду лантану, проте не реагує з диборидами перехідних металів. Таким чином, було отримано евтектичні порошки з бажаною модифікованою поверхнею.

2.2.3 Просочування

З метою отримання ізотропних армованих композиційних матеріалів досліджено можливість одержання металокерамічного композиту із порошків армованих керамічних матеріалів. Попередньо отримані відцентровим плазмовим розпиленням керамічні евтектичні порошки системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ змішували в ступці з сумішшю $\text{Al} - 3 \text{ мас.}\% \text{ B}$ у кількості: 1, 3, 6 і 9 об.%. Заготовки діаметром 12 мм, висотою 4 мм і масою 1,5 г пресувалися на гідравлічному пресі з зусиллям 0,4 ГПа з додаванням 0,2 – 0,5 мл 2,5% розчину полівінілового спирту. Просочування Al проводили в електронно–променевої установці «ЭЛА-6» протягом 3 с. при температурі 800 °С.

2.2.4 Ізостатичне пресування

У цій роботі порошок композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ із середнім діаметром сферичних частинок 300 мкм, механічно змішували з сумішшю 13,4 об.% Al –6,6 об.% B і 26,8 об.% Al –13,2 об.% B і формували під тиском 0,4 ГПа в пресовки діаметром 10 мм і висотою 4 мм. Готувались пресовки двох груп: I- з частинками порошку композиту після розпилення, II – порошки із оголеними волокнами дибориду після витравлювання матриці LaB_6 на глибину~10 мкм т. Пресовки поміщали у латексні оболонки, які вакуумувались, герметизувались і піддавались ХІП під тиском 0,2; 0,3; 0,4 і 0,6 ГПа.

2.2.5 Іскроплазмове спікання

Для отримання металоматричних композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-30 об.}\% \text{ Cu}$ було обрано метод іскро-плазмового спікання (SPS). Технологічна схема процесу представлена на рисунку 2.5. При цьому зразки було розділено на дві групи, у першій групі порошки розпиленого $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ а у другій у порошках $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$

було витравлено з поверхні матрицю LaB_6 (час травлення – 15 с у концентрованій азотній кислоті) так, щоб оголились волокна TiB_2 , після цього порошки композиту обкатували та проводили іскроплазмове спікання.

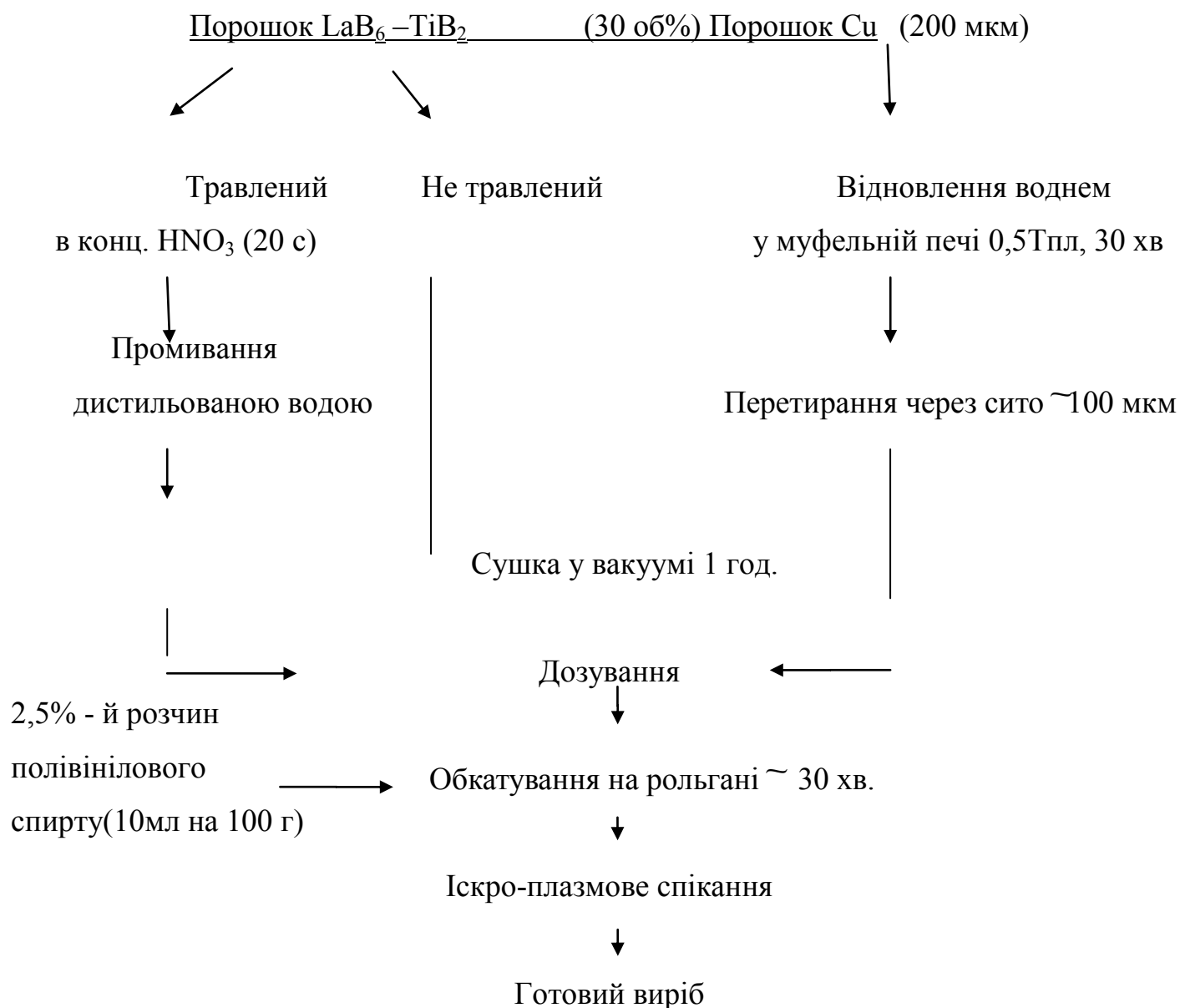


Рисунок 2.5 – Технологічна схема отримання металокерамічних композитів системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Cu}$

Під час витримки прикладали зусилля 2,5 кН. Використана в роботі методика визначення густини зразків пресовок і спечених матеріалів враховувала положення

стандарту [96], що використовується в порошковій металургії і рекомендаціях із вимірювання густини різних матеріалів [97].

2.3 Дослідження мікроструктури та хімічного складу сплавів

Зйомкою від шліфа досліджували мікроструктуру отриманих сплавів за допомогою оптичного мікроскопу NEOPHOT 21 (збільшення 5 – 1000 разів), растрового електронного мікроскопу PEM-106I (збільшення 1000 – 5000 разів) та XL30 FEG, крім мікроструктури досліджувався і хімічний склад методом мікрорентгеноспектрального аналізу.

Кількісний фазовий аналіз, морфологія фазових складових, пористість зразків визначали за допомогою програми Seo Image Lab 2.0. Мікроструктура спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву досліджувалася в площині поперечного і поздовжнього перерізів відносно напрямку вирощування кристалів.

2.4 Рентгеноструктурні дослідження та визначення залишкових напружень

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили на дифрактометрі UltimaIV фірми “Rigaku” в $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,154187$ нм) випромінюванні: за розподілом інтенсивності ($I_{\mathbf{q}_{\parallel}}$) вздовж дифракційного вектора (\mathbf{q}) на « $\theta-2\theta$ » дифрактограмах із кроком пересування зразка по 2θ в $0,02^\circ$, експозицією 4 с. та обертанням; за азимутальним розподілом інтенсивності в площині, перпендикулярній дифракційному вектору ($I_{\mathbf{q}_{\perp}}$) для окремих зерен компонентів композиту та фазових складових LaB_6 та TiB_2 з кроками обертання та нахилу $0,2-0,1^\circ$ і $0,2-0,5^\circ$ та експозицією 2 с.; за полюсними фігурами із кутами обертання та нахилу по $2,5^\circ$ та експозицією 1с. Дифрактограми оброблялися з використанням пакету програм RIR та Ріетвельда в програмному забезпеченні PDXL. Напруження фазових складових вимірювали за допомогою рентгенівської тензометрії – методом « $\sin^2\psi$ » та за зсувом дифракційних

максимумів. Мікронапруження і ОКР встановлювалися за розширенням ліній в різних фазових складових зразків. Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) визначався за формулою Дебая-Шерера.

Аналіз текстури проводили дифрактометричним методом із використанням прямих полюсних фігур (ППФ) базованим на вимірюванні інтенсивності (I_{hkl}) інтерференцій НКЛ для різних положень зразка (положення площин відбиття $\{hkl\}$ відносно до падаючого пучка променів і до площини гоніометра).

2.5 Визначення модуля пружності

Дослідження температурної залежності модуля пружності та внутрішнього тертя проводилися з використанням методу генерування імпульсів (ASTM-C1259-08) в установці НТВР-1750°С ІМСЕ: графітова піч з інертною атмосферою чи вакуумом (рис.2.6). Робоча температура до 1500°С. Швидкість нагрівання $< 5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.



Рисунок 2.6 – Положення зразка в печі під час вимірювання динамічного модуля пружності

Довжина зразка 40-100 мм. Метод генерування імпульсів базується на аналізуванні вібрацій зразка після збудження в ньому імпульсів. Резонансні частоти є характеристиками об'єкту, що тестується, бо вони пов'язані із жорсткістю, масою і геометрією. Прилад вимірює основну резонансну частоту тестових зразків відповідної геометрії, збуджуючи коливання механічно – спеціальним

інструментом. Датчик (безконтактний мікрофон) сприймає результуючі механічні коливання зразка і перетворює їх в електричні сигнали. Відповідно основні резонансні частоти, габарити і маса зразка використовуються для розрахунку модуля пружності, і коефіцієнту Пуасона.

2.6 Визначення коефіцієнту термічного розширення

Теплове розширення композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ вимірювалось на дилатометрі DIL-402C виробництва фірми NETZSCH (Німеччина) з корундовим тримачем і стержнем в інтервалі температур 293-1673 К при нагріванні зі швидкістю 5 К/хв. Вимірювання проводились кожні 3 с, що забезпечувало крок по температурі 0,1 К і дозволяло отримати за ~10годин експерименту $13\text{-}14 \cdot 10^3$ точок за один нагрів. В якості захисної атмосфери використовувався чистий аргон 99,998 об.%, і суміш газів аргону та гідрогену у кількості 95 і 5 об.% відповідно. Температура вимірювалась термопарою типу S (Pt/Rh), яка перебувала біля зразка. Зразки мали форму прямокутних паралелепіпедів і циліндрів завдовжки 8-15 мм. За вихідну температуру приймалась величина $T_0 = 293,15$ К (вакуум 10^{-2} Па). На першому етапі нульовий хід дилатометру вимірювався в умовах, ідентичних умовам основних експериментів, на стандартних зразках спечених корундів довжиною 10 і 15 мм залежно від розмірів досліджуваного зразка.

2.7 Вимірювання мікротвердості та тріщиностійкості

Мікротвердість вимірювали за методом Вікерса за допомогою цифрового твердоміра Model FV-700. У поверхню зразка вдавливався алмазний індентор у формі чотиригранної піраміди з кутом біля вершини 136° . Після зняття навантаження (5 і 30 Н, час витримки 15 с), вимірювали дві діагоналі відбитку, що залишились на поверхні зразка. Значення мікротвердості, що визначається

відношенням навантаження до площі бічної поверхні пірамідально відбитку, експериментальна установка видає на дисплей автоматично.

Мікротвердість визначалась за формулою (ASTM E384-11) [98]:

$$H_{\mu} = 1,854P/d^2, \quad (2.3)$$

де H_{μ} – твердість виміряна за Віккерсом, ГПа;

P – навантаження на піраміду, Н.

Для кожного зразка проводилось по 10 вимірювань, отримані дані оброблялися за такими формулами:

$$x = \sigma \pm x_{cp}, \quad (2.4)$$

$$x_{cp} = \sum x_i / n, \quad (2.5)$$

$$\sigma = (x_i - x_{cp}) / (n(n-1))^{1/2}. \quad (2.6)$$

де n – число вимірювань;

x – значення твердості;

σ – нормальне відхилення середнього арифметичного.

Коефіцієнт тріщиностійкості вимірювали за допомогою інденування за Віккерсом, і розраховували за формулою А. Еванса [99]:

$$K_{1c} = 0,16 \cdot H_v \cdot \alpha^{1/2} \cdot (c/\alpha)^{-3/2}, \quad (2.7)$$

де H_v – навантаження, Н;

α – половина діагоналі відбитка індентора, м;

c – половина діагоналі відбитка індентора з тріщиною, м.

2.8 Відпал кристалів

Відпал кристалів проводився у вакуумі (10^{-3} Па) зі швидкістю нагрівання 20-25°C/хв. до 1200°C, 1400°C та 1600°C в графітовому тиглі протягом 1 та 2 годин. Зразок охолоджувався разом з установкою.

2.9 Випробування міцності на стиснення

Випробування міцності на стиснення розпиленого порошкового композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ виконувалися за класичним методом – руйнування поодиноких зерен при одновісному стисненні [100]. Прилад для визначення міцності ДОСМ-3-5 (рис. 2.7). Частинку 1 поміщають між двома пластинками з карбіду вольфраму. Верхній пуансон діє на частинку за допомогою навантаження стиснення пружини, яке задавалося вручну на гідравлічному пресі. Спостереження за нею фіксують візуально, вимірявши перед цим її розмір ситовим аналізом. Навантаження руйнування частинки фіксується показником шкали. На приладі можна проводити експерименти для частинок при навантаженні руйнування до 1000 Н.



Рисунок 2.7 – Схема приладу для визначення міцності на стиснення порошку після розпилення

Випробування матеріалів на стиснення проводилося на установці Zwick/Roell Z100 згідно ISO 13314:2011 (E). Швидкість навантаження становила 0,5 мм/хв.

Формула, за якою проводився розрахунок характеристик міцності матеріалів:

$$\sigma = \frac{P}{F} \quad (2.8)$$

де P – прикладена сила;

F – площа поперечного перерізу.

2.10. Вимірювання електричного опору

Електричний опір зразків вимірювали за допомогою одинарно-подвійного мосту постійного струму РЗОО9 із поелементною перевіркою й підстроюванням, призначеного для вимірювання в діапазоні від 10^{-8} до $1,1111 \cdot 10^8 \Omega$ на постійному струмі по ТЕ 3.454.019. Міст складається із вимірювального блоку, автокомпенсатора і підсилювача.

Вимірювання проводили на призматичних зразках із площею перетину $S_{\text{пер}} = 35\text{--}40 \text{ мм}^2$ таким чином. До зразків підключали електроди й установлювали значення мосту. Замикали ланцюг батареї й встановлювали струм по амперметру в ланцюзі, шляхом зміни опору реостатом R_p . По вольтметру встановлювали напругу, що рекомендується, і проводили вимірювання на автокомпенсаторі.

Підрахунок значень вимірюваного електричного опору проводиться за формулою:

$$\rho = \frac{S \times R_o}{L}, \quad (2.9)$$

де S – площа перетину зразка, мм^2 ;

L – довжина зразка, м;

R_o – показання приладу, Ом.

2.11 Визначення технологічних характеристик порошку

Метод визначення насипної щільності порошоків засновано на вимірюванні маси певної кількості порошку, який у вільно насипаному стані повністю заповнює ємність (стакан) відомого об'єму. Насипна щільність $\rho_{\text{нас}}$, г/см³ обчислювалася за формулою:

$$\rho_{\text{нас}} = m_{\text{п1}}/V, \quad (2.10)$$

де $m_{\text{п1}}$ – маса порошку у стакані, г;

V – об'єм ємності, см³.

Об'єм ємності при виконанні дослідження становив $V=50$ см³.

Маса порошку $m_{\text{п1}}$, г, розраховувалась згідно формули:

$$m_{\text{п1}} = m_{\text{в1}} - m_{\text{в0}}, \quad (2.11)$$

де $m_{\text{в1}}$ – маса ємності з порошком, г;

$m_{\text{в0}}$ – маса ємності, г.

У дисертаційній роботі використані стандартні методи для дослідження структури та властивостей матеріалів.

Використані методики достатні для належного управління процесами отримання матеріалів з необхідною структурою і властивостями, а також для формулювання однозначних висновків.

РОЗДІЛ 3
ВПЛИВ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА
СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ
LaB₆-MeB₂

Під час спрямованої кристалізації під впливом концентраційного переохолодження плоска поверхня фронту кристалізації втрачає стабільність, що призводить до формування комірчастої або дендритної структури евтектики. Зменшити величину концентраційного переохолодження можна за рахунок збільшення співвідношення температурного градієнту до швидкості кристалізації ($\Delta G/v$), що перевищуватиме температуру ліквідусу. При зменшені величини співвідношення $\Delta G/v$ перед фронтом кристалізації з'являється шар розплаву з високою концентрацією компонентів, що призводить до зниження температури плавлення і збільшення величини концентраційного переохолодження. Причиною виникнення концентраційного переохолодження може також бути недостатнє перемішування розплаву біля фронту кристалізації. Незалежно від частоти коливань механічна енергія, введена у розплав, тією чи іншою мірою може ініціювати: подрібнення потенційних зародків кристалізації; механічне руйнування фронту кристалізації; зростання внутрішньої енергії, котра не обов'язково розсіюється у розплаві, а натомість може акумулюватись у напруженнях чи дефектах несформованої структури твердого тіла.

**3.1. Формування структури та властивості композиту LaB₆-ZrB₂,
вирощеного спрямованою кристалізацією з накладанням механічних коливань**

Мікроскопічним аналізом мікроструктури кристалів об'ємних композитів LaB₆-ZrB₂, вирощених із розплаву з накладанням та без накладання механічних коливань (рис. 3.1) на затравці з орієнтацією {110}, виявлено, що під час

спрямованої кристалізації формується матриця з надлишком бору порівняно зі стехіометричним складом гексабориду лантану [101].

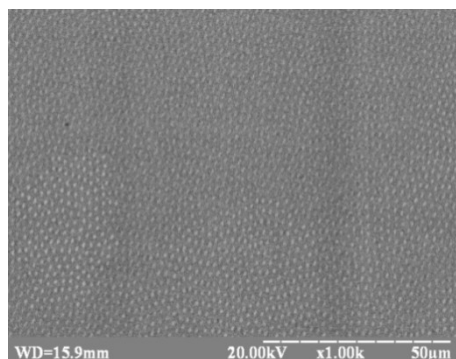
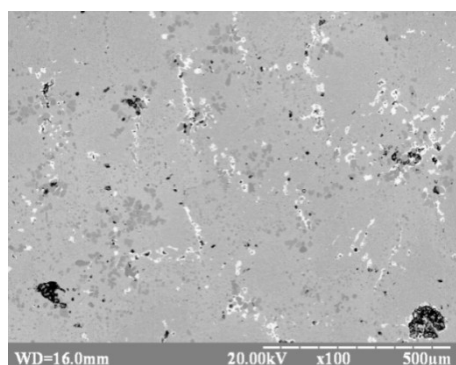
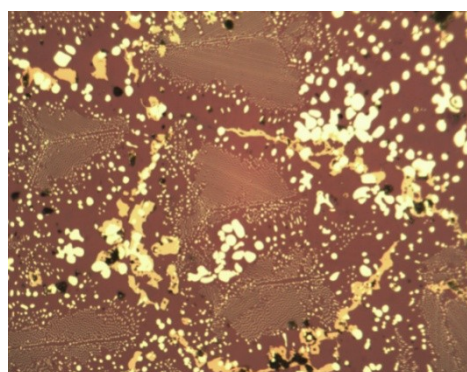
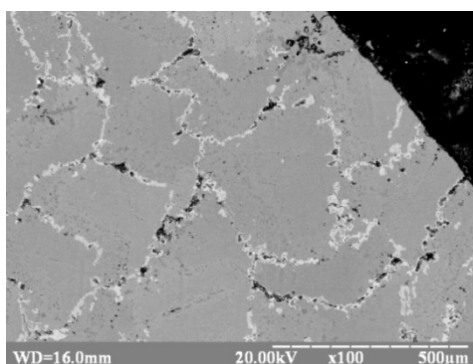
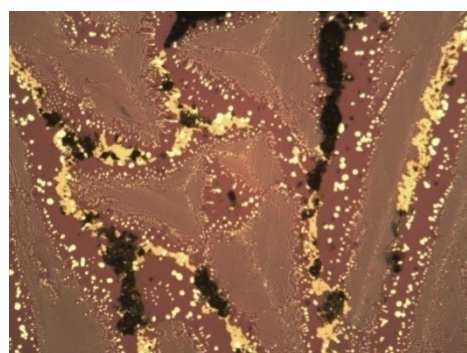
*a**б (x 500)**в**г (x 500)**д**е (x 500)*

Рисунок 3.1 – Мікроструктура поперечних перерізів кристалів СЗЕ $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, вирощених без використання (*a, б*) та з використанням механічного коливачів (*д-е*) при швидкості кристалізації 2 мм/хв. (*в, г*) та 3 мм/хв. (*д, е*)

Згідно з роботою [1] у міру підвищення концентрації надлишкового бору колір гексабориду лантану змінюється. При дослідженні в оптичному мікроскопі надлишок бору фіксується за зміною кольору матричної фази від пурпурово-фіолетового до блакитного. Надлишок бору зменшує температуру плавлення гексабориду лантану, а тому взяті згідно з діаграмою стану в евтектичному співвідношенні компоненти не дозволяють отримати однорідну структуру евтектики по поперечному перетину кристалу. У всіх випадках спостерігається структура доевтектичного сплаву з характерним надлишком, порівняно з евтектичним, фази світло-жовтого кольору, яка за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, являє собою диборид цирконію.

Накладання механічних коливань під час процесу кристалізації розплаву евтектичного складу підсилює структурну неоднорідність, збільшується кількість диборидної фази (рис.3.1, *в-е*). Причому, у міру зростання швидкості кристалізації від 2 до 3 мм/хв., кількість диборидної фази у вигляді крупних зерен зростає. Оскільки крупні зерна округлої форми розташовуються в площині поперечного перетину кристалу переважно по границях ділянок із рівномірним розподілом тонких регулярно розташованих волокон диборидної фази, то можна стверджувати, що формується комірчаста структура, яка відповідно до теорії процесу кристалізації [34] зумовлюється концентраційним переохолодженням. Величина концентраційного переохолодження зменшується у міру збільшення температурного градієнту в кристалі. Останній збільшується у міру підвищення швидкості кристалізації - саме тому кількість крупних зерен фази із дибориду зростає. При цьому чітко виявляється, що накладання механічних коливань, змінює форму і розміри комірок. По мірі зростання швидкості кристалізації розмір комірок зменшується, а накладання механічних коливань, призводить до формування комірок близьких до правильної форми, тоді як без накладання комірки витягнуті майже по всьому поперечному перетину кристала. Окрім того, крупні зерна дибориду по границях комірок коагулюють утворюючи ланцюги, а при максимальних швидкостях 3мм/хв. відбувається утворення скелетної форми із

коагулюваних частинок дибориду. Це може бути обумовлено конвективними потоками в розплаві, що виникають у локальних областях під дією механічних коливань.

Як наслідок впливу дії механічних коливань на умови росту та підвищення швидкості кристалізації, деяких змін зазнала морфологія волокон – їхня бокова поверхня стала більш неправильною і звивистою, що добре помітно на повздовжніх розрізах композитів (рис. 3.2-3.3 в, г).

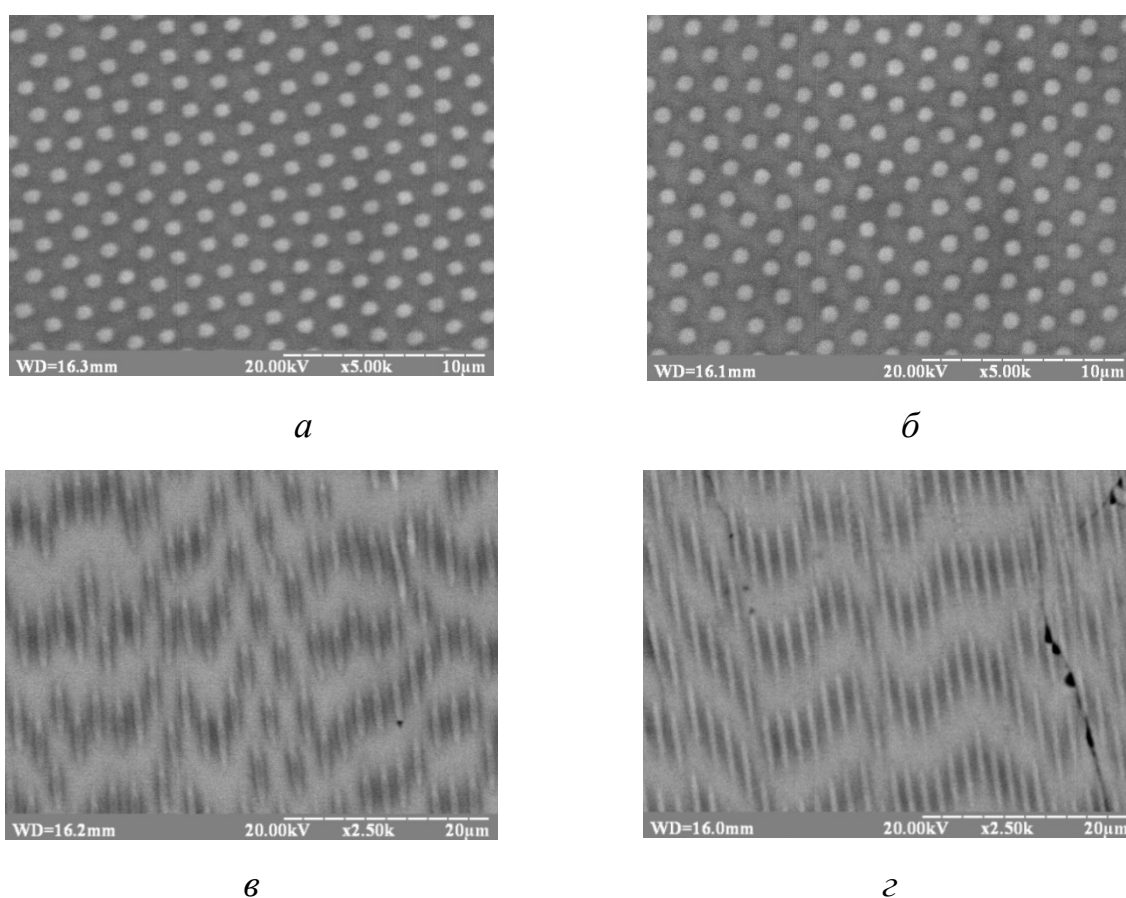
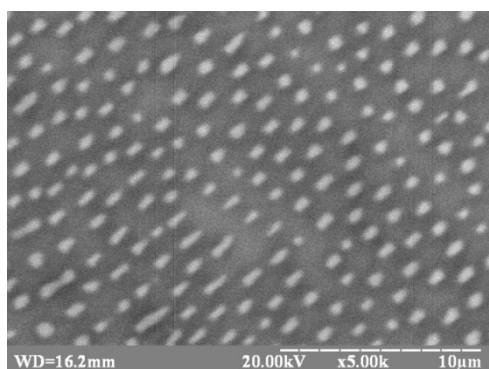


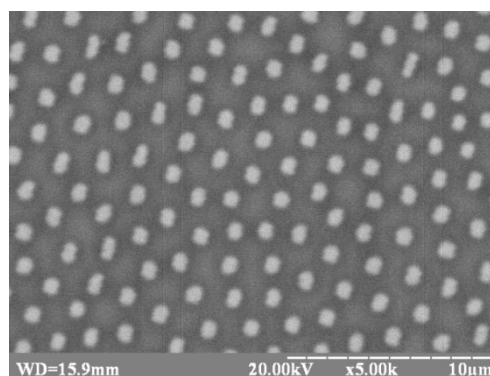
Рисунок 3.2 – Мікроструктура поперечного (а, б) та повздовжнього (в, г) перерізів кристалу $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, вирощеного БЗП без використання (а, в) та з використанням механічних коливань (б, г) при швидкості кристалізації 1 мм/хв

За рахунок інтенсифікації перемішування, що ініціюється зсувними напруженнями проходить активація процесу коагуляції частинок диборидної фази,

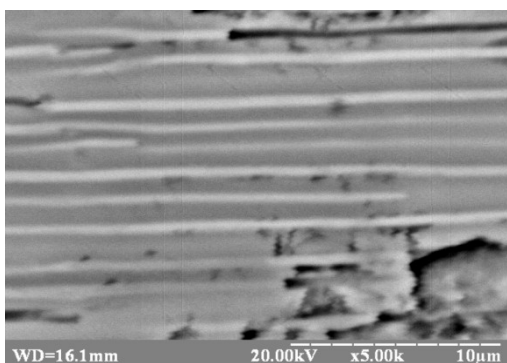
що утворюється поблизу фронту кристалізації внаслідок підвищеної концентрації атомів цирконію, величина якої збільшується у міру зростання швидкості кристалізації. Накладання механічних коливань призводить до вирівнювання концентраційного профілю розподілу атомів цирконію перед фронтом росту кристалу, що і спричиняє більш дрібну комірчасту структуру та активує процес коагуляції зерен диборидної фази, формування скелету із частинок дибориду, що оточує область із регулярним розташуванням диборидних волокон у матричній фазі із гексабориду лантану.



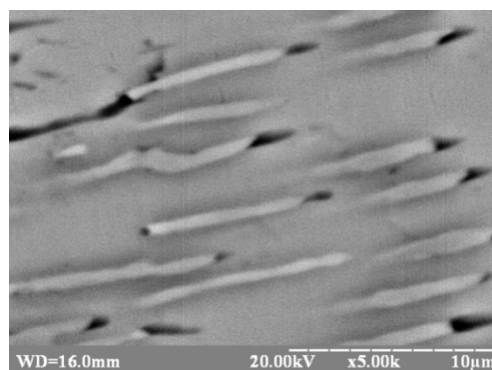
а



б



в



г

Рисунок 3.3 – Мікроструктура поперечного (а,б) та повздовжнього (в, г) перерізів кристалів СЗЕ $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, ірощених без використання (а, в) та з використанням механічних коливань (б, г) при швидкості кристалізації 3 мм/хв

Зміну морфології волокон можна пояснити тим, що за рахунок коливань активується дифузійний масопереніс атомів Zr і La вздовж фронту кристалізації. Атоми Zr приєднуються до вже утворених диборидів, які продовжують рости і збільшуватись в діаметрі. Зменшується концентрація атомів Zr в прошарку розплаву між двома сусідніми волокнами ZrB_2 і зародки нових волокон не виникають. Ростуть і збільшуються в діаметрі вже раніше утворені волокна (рис. 3.2, 3.3 б,г). При вирощуванні в полі механічних коливань спостерігається збільшення середнього діаметру включень у площині поперечного перерізу в напрямку сусідніх волокон (рис. 3.3 б,г), що призводить до зменшення їх кількості (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Вплив швидкості кристалізації та механічних коливань на кількість включень армуючої фази ZrB_2 в матриці із LaB_6

Швидкість кристалізації, мм/хв	Умови вирощування	Кількість включень, шт/м ²
1	без накладання механічних коливань	$520 \cdot 10^9$
	з накладанням механічних коливань	$498 \cdot 10^9$
3	без накладання механічних коливань	$570 \cdot 10^9$
	з накладанням механічних коливань	$500 \cdot 10^9$

Якщо вважати, що кількість волокон визначається кількістю зародків диборидної фази, що періодично утворюються на фронті кристалізації матричної фази LaB_6 і, що їх кількість обумовлена перш за все концентрацією атомів Zr в прошарку розплаву, що прилягає до фронту кристалізації, то накладання коливань викликає прискорений дифузійний перенос атомів Zr, що спричиняє зменшення в 3 рази кількості зародків диборидних волокон у міру збільшення швидкості кристалізації. Причому волокна змінюють напрямок кристалізації, що зумовлює їх хвилясту форму (рис. 3.2 ж, з). Підвищення швидкості кристалізації евтектичних

сплавів, вирощених без накладання механічних коливань, від 1 до 3 мм/хв. на затравці {110} призводить до зменшення середнього діаметра волокон від 0,9 до 0,7 мкм (рис.3.3) і незначного збільшення їхньої кількості (табл.3.1).

Результати вимірювань (рис. 3.4) показали, що твердість зразків, вирощених в полі механічних коливань, дещо нижча ніж у тих, які отримали без накладання механічних коливань і, на відміну від останніх, знижується з підвищенням швидкості кристалізації. Таку поведінку можна пояснити зміною морфології включень дибориду цирконію, а також збільшенням дефектності матричної фази за рахунок порушення регулярності їх структури та зменшенні кількості включень.

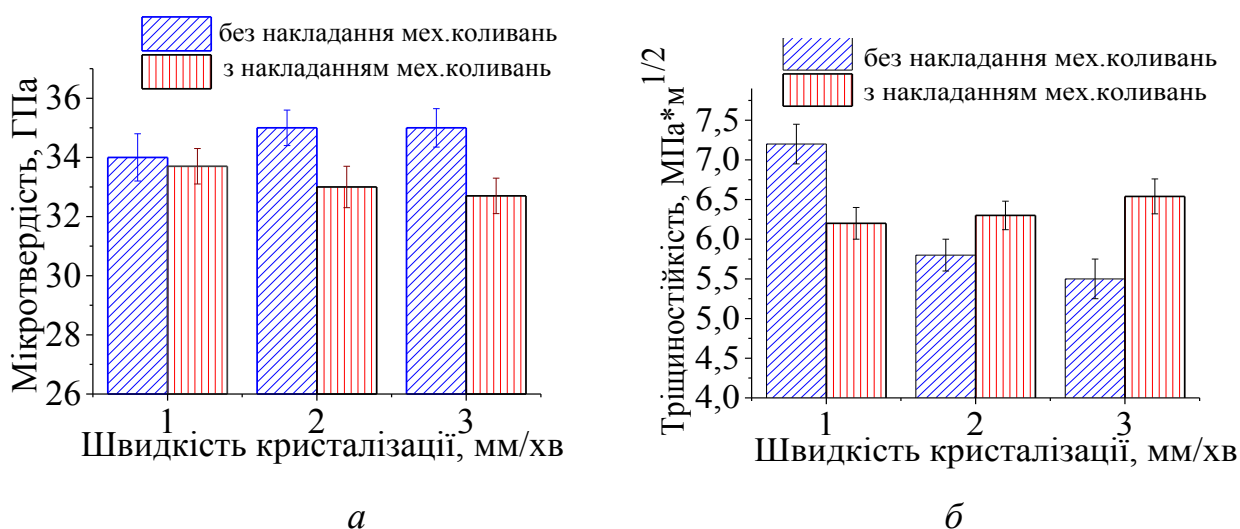


Рисунок 3.4 – Вплив швидкості кристалізації на мікротвердість (а) та трщиностійкість (б) СЗЕ LaB_6-ZrB_2 вирощеного з накладанням та без накладання механічних коливань

Накладання коливань впливає на кристалографічну будову композитів, вирощених на затравках (рис.3.5, 3.6).

Кристалографічну досконалість структури можна визначити за появою відбитків від різних кристалографічних площин на полюсній фігурі. Збільшення кількості відбитків від кристалографічної площини відповідає появі полікристалічної складової (руйнуванню монокристалічної структури).

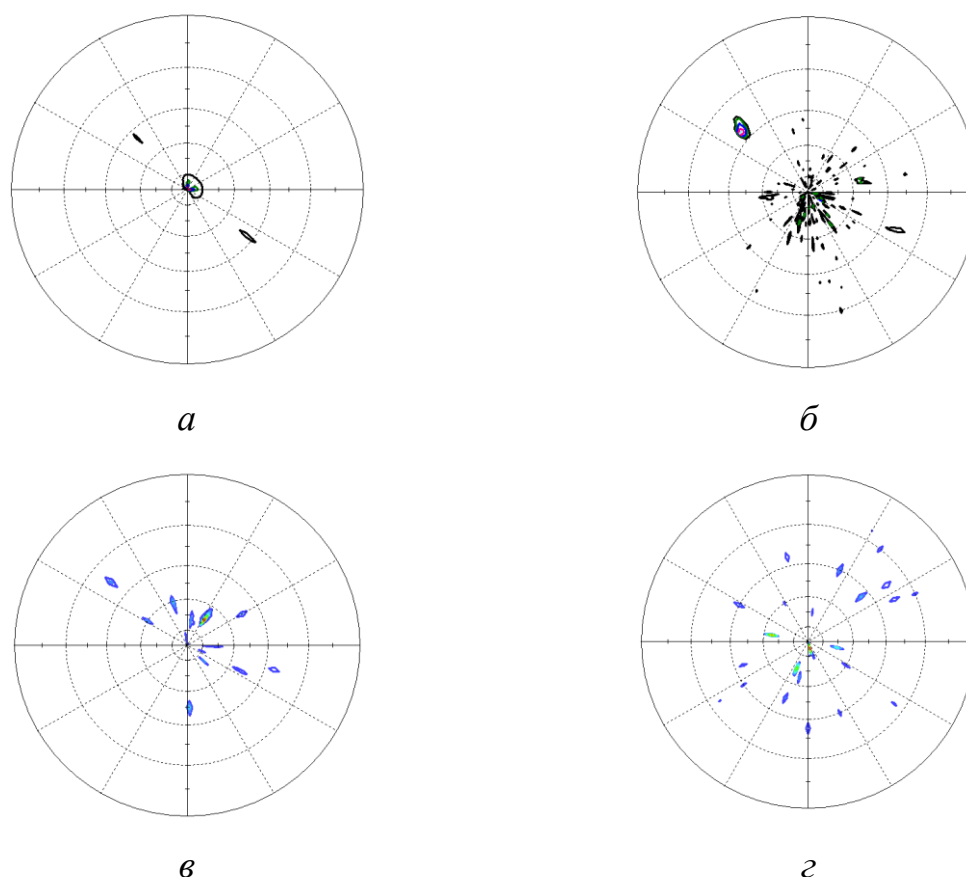


Рисунок 3.5 – Полюсні фігури матричної фази LaB_6 (а, в) та волокон TiB_2 (б, г) композиту $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, отриманого направленою кристалізацією при швидкості 1 мм/хв на затравках $\{110\}$ без (а, в) та з накладанням (б, г) механічних коливань

При кристалізації механічні хвилі поширюючись від затравки і проникаючи в розплав змінюють процес кристалізації на границі тверде тіло-рідина. При проходженні механічних хвиль через закристалізований композит відбувається деформація і підвищується густина дислокацій в кристалах. У матеріалі виникають змінні напруження, величина яких залежить від амплітуди коливань. Такі змінні напруження викликають поперечне ковзання і переповзання дислокацій, які рухаються не тільки в своїх кристалографічних площинах. Шляхом рекомбінації позитивної і негативної дислокацій, що рухаються назустріч одна одній виникає ланцюг точкових дефектів. Вакансії також утворюються по сходинах дислокацій,

утворених при перетині краєвих дислокацій та завдяки багатократному знакозмінному переміщенні дислокацій з порогами. Відхилення від основного напрямку росту фазових складових евтектичного сплаву і виникнення субзерен із відмінними від початкової (в затравці) кристалографічної орієнтації в монокристалі LaB_6 можна пояснити зміною швидкості росту окремих ділянок кристалу, що обумовлено інтенсивним перемішуванням окремих областей розплаву під дією механічних коливань.

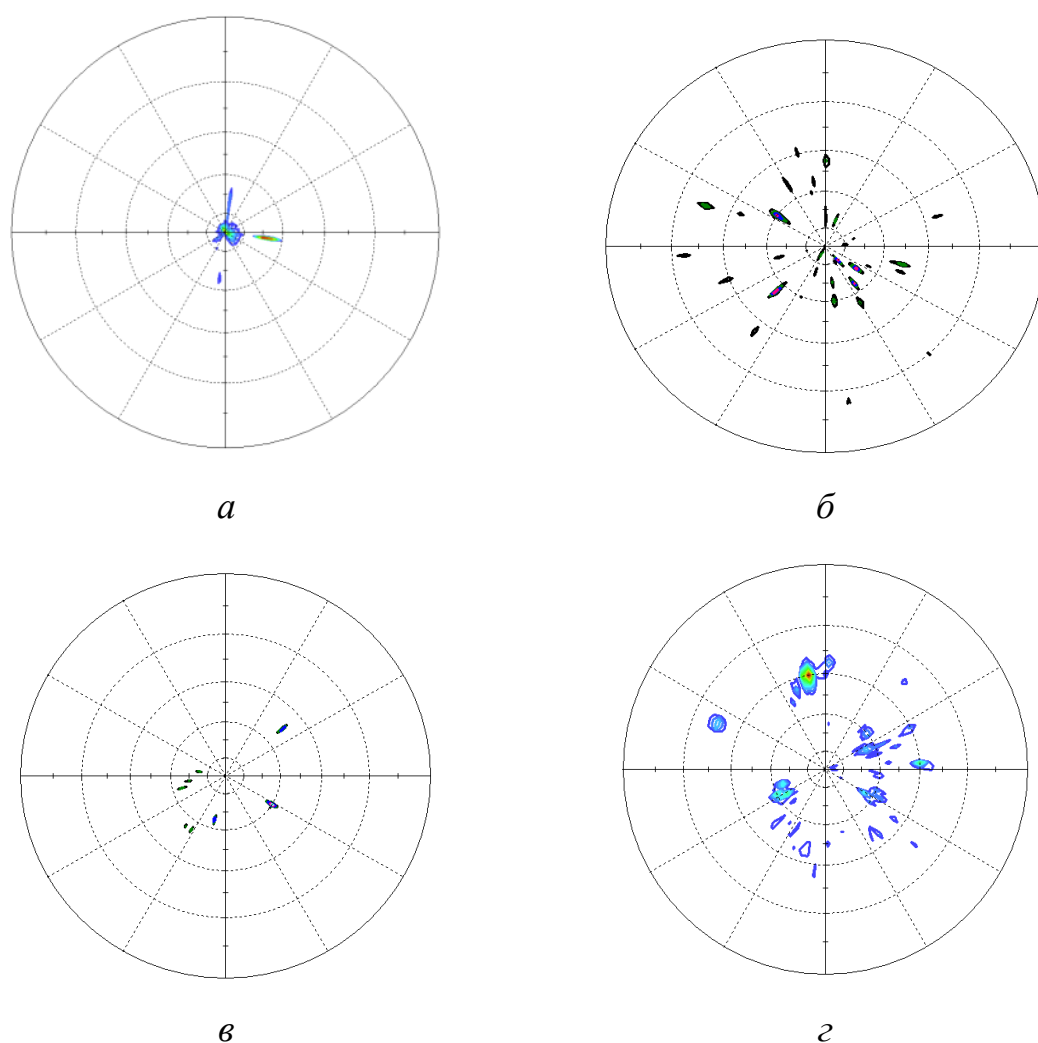


Рисунок 3.6 – Полюсні фігури матричної фази LaB_6 (а, в) та волокон TiB_2 (б, г) композиту $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, отриманого направленою кристалізацією при швидкості 3 мм/хв на затравках $\{110\}$ без (а, в) та з накладанням (б, г) механічних коливань

Такий характер структури супроводжується збільшенням розмірів областей когерентного розсіювання (табл.3.2).

Таблиця 3.2 – Розміри областей когерентного розсіювання евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$

Розмір областей когерентного розсіювання, Å				
Фазовий склад	1 мм/хв		3 мм/хв	
	без накладання мех. колив.	з накладанням мех. колив.	без накладання мех. колив.	з накладанням мех. колив.
LaB_6	-	424(235)	1063(39)	692(72)
ZrB_2	2151(4195)	383(6)	-	85 (164)

Так, із підвищенням дефектності кристалічної будови порушується регулярність структури монокристалічного зразка. Оскільки місця виходу дислокацій, а також точкові дефекти (домішки, вакансії) на поверхні затравки слугують центрами зародкоутворення. У місці виходу дефекту на поверхню зростає енергія зв'язку атомів з основою, що приводить до зменшення енергії активації процесу зародкоутворення. Відбувається вакансійний механізм дифузії по границях зерен, що дорівнює сумі енергій утворення і руху вакансій. Коефіцієнт дифузії в свою чергу збільшується за рахунок підвищення амплітуди коливання атомів, внаслідок впливу механічних коливань та підвищення температури.

Колівання впливають на пористість кристалів. Дифузійна пористість виникає в результаті нерівності парціальних коефіцієнтів дифузії, що є причиною неоднорідності дифузійних потоків. У результаті чого в підгратці La або B утворюються надлишкові вакансії, які внаслідок протікання процесу коалісценції утворюють пори.

Встановлено, що для композиційного матеріалу $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ із армуючими дискретними волокнами ZrB_2 дуже суттєвою характеристикою є розорієнтація, яка виникає в кожній структурній складовій (матриці та волокнах), а також між

матрицею та армуючими волокнами. При цьому як матриця, так і волокна можуть складатися із неперервних або дискретно розорієнтованих об'ємів матеріалу (рис. 3.5 – 3.6).

Із швидкістю кристалізації, розорієнтація блоків збільшується, а стрибкоподібна зміна швидкості руху фронту кристалізації призводить до збільшення відхилення від основного кристалографічного напрямку. Збурення розплаву і наявність мікропор у зразках, вирощених у полі механічних коливань можна пояснити тим, що механічні коливання також безпосередньо впливають на скупчення газових пухирців у об'ємі розплаву. За акустичної частоти, рівної або дещо меншої за резонансну частоту основної маси газових включень, механічні коливання активно взаємодіють з близькими до випромінюваної поверхні газовими пухирцями, викликаючи їх зростання. Під дією акустичної течії формується фронт, який при переміщенні витісняє скупчення бульбашок до поверхні рідини. Біля фронту кристалізації збільшується кількість газових пухирців, а флуктуація швидкості росту, викликана нестійкістю конвективних потоків та зміною теплових умов кристалу, полегшує їх захват зростаючим кристалом. Зміна форми зони може проходити у зв'язку з порушенням однорідності і накопиченням газових включень, що спричиняє підвищення вмісту мікропор в кристалі та зміну періоду ґратки (табл.3.3). Причиною зменшення періоду ґратки бориду під час накладання механічних коливань при швидкості кристалізації 1 та 3 мм/хв є дефектність структури, спричинена дефіцитом La і надлишком бору. У процесі кристалізації металеві атоми і атоми бору, які мають різні розміри і масу, переміщуються в розплаві в напрямку фронту кристалізації з різною швидкістю, що призводить до формування кристалів із точковими дефектами в підґратках металу і бору [100-102]. Окрім того, за рахунок різниці величин коефіцієнтів дифузії атомів бору та лантану на фронті кристалізації, за рахунок сегрегаційного ефекту, накопичується надлишкова концентрація металевих атомів порівняно зі стехіометричною для гексабориду лантану та дибориду цирконію. У міру зростання швидкості кристалізації концентрація атомів лантану та цирконію на фронті кристалізації

зростає. Оскільки перерозподіл атомів лантану між розплавом і кристалом, що росте у відповідності до коефіцієнту сегрегації, переважно визначається будовою діаграм стану та дифузійними властивостями атомів розплаву, то у міру збільшення швидкості росту кристалу концентрація атомів лантану збільшується у розплаві .

Таблиця 3.3 – Періоди ґраток $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$

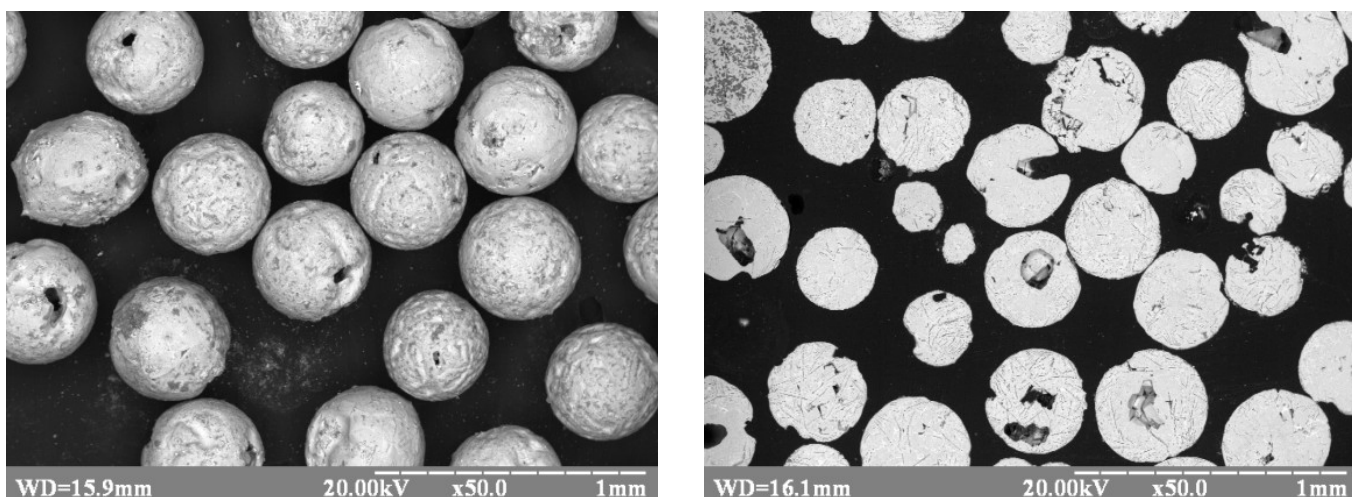
Швидкість вирощування, мм/хв			
1 мм/хв		3 мм/хв	
Умови вирощування			
без накладання механічних коливань	з накладанням механічних коливань	без накладання механічних коливань	з накладанням механічних коливань
Параметр «а» для LaB_6 , Å			
4,1550	4,1574	4,1550	4,1512
Параметри «а» і «с» для ZrB_2 , Å			
«а»	3,1559	3,1629	3,1639
«с»	3,5195	3,5193	3,5094

Механічні коливання за рахунок зміни морфології армуючих волокон ZrB_2 , порушення регулярності їх структури та зменшення кількості знижують ($\leq 10\%$) твердість та збільшують тріщиностійкість ($\leq 8\%$).

3.2 Формування структури та властивості композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ при швидкості охолодження 10^5 °C/с

Зменшити розмір волокон, і відповідно підвищити міцність композиту $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ можна збільшивши відношення температурного градієнту ΔG до швидкості кристалізації v , за рахунок підвищення швидкості охолодження до $10^5\text{-}10^6$ °C/с. Підвищення відношення $\Delta G/v$ мінімізує вплив концентраційної складової

переохолодження, зменшує ширину переохолодженої зони, що підвищує дифузійний розподіл атомів компонентів на фронті росту. У подальшому композит $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ отримували шляхом відцентрового плазмового розпилення з розплаву [103] із 11 та 14 мас. % TiB_2 , оскільки в літературі зустрічаються різні дані відносно хімічного складу евтектики [37, 43]. За даними мікроскопічного аналізу під час відцентрового плазмового розпилення сплавів $\text{LaB}_6\text{-11 мас.}\%$ TiB_2 та $\text{LaB}_6\text{-14 мас.}\%$ TiB_2 із додаванням 1 мас. % В формуються головним чином частинки близької до сферичної форми розміром 30-600 мкм [95] (рис.3.7).



a

б

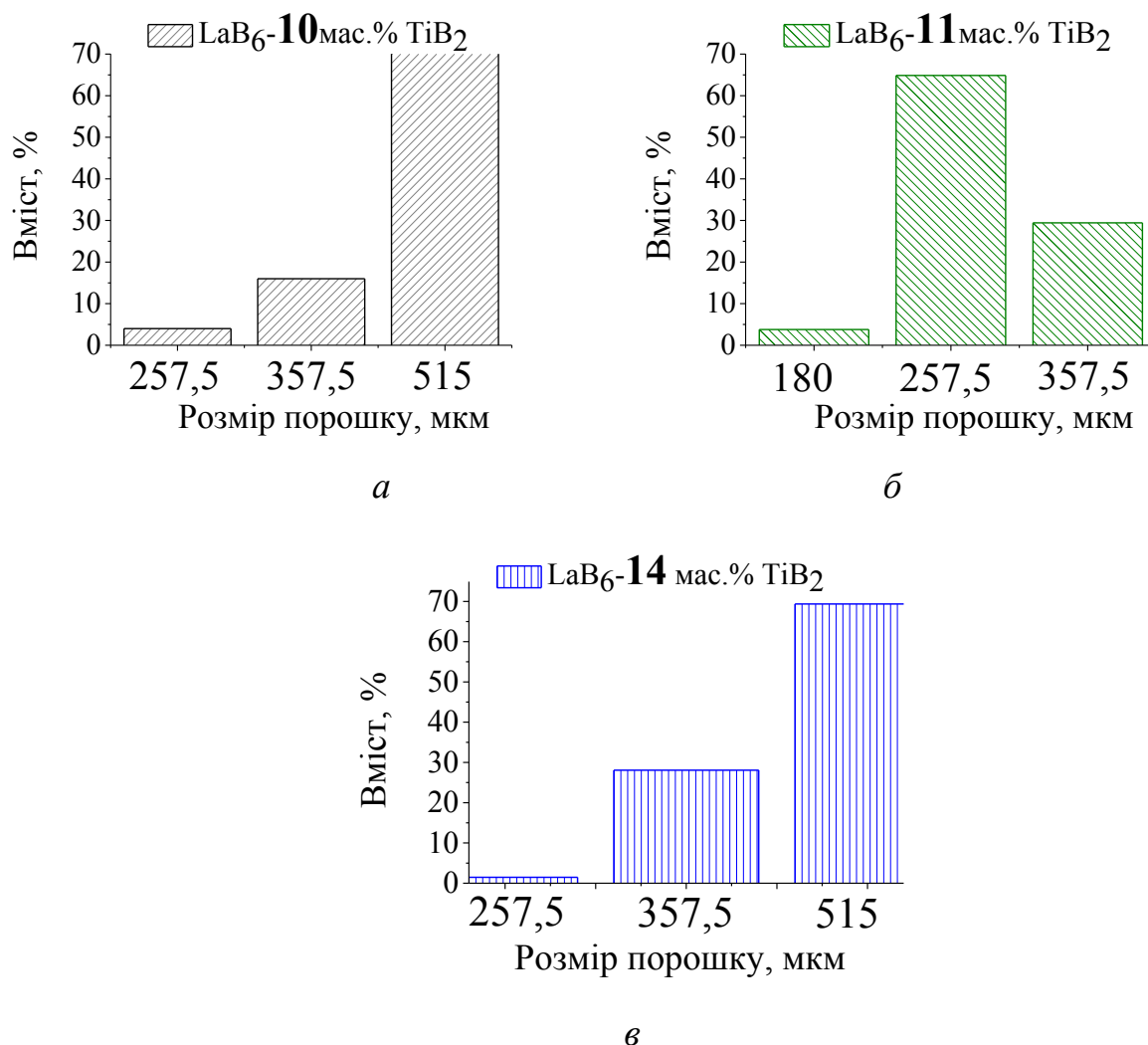
Рисунок 3.7 – Макроструктура поверхні (*a*) та перерізу (*б*) порошкового композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

Бор входить до складу фазових складових композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ і не є домішкою [37]. Додавання його до суміші порошків композиту також збільшує поверхневий натяг розплаву, і відповідно забезпечує отримання більш однорідного розподілу компонентів в об'ємі перед розпиленням. Під час спікання у вакуумі відбувається відновлення оксидів і очищення контактної поверхні між частинками [104-105]. Порошки мають пори різного розміру, які перебувають усередині або виходять на поверхню. Причиною цього може бути те, що під час розпилення під високим тиском в пористу заготовку заходить газ і внаслідок його розчинення в

середовищі розплаву дифузійним шляхом і значно інтенсивніше в умовах конвекційного перемішування газонасиченість може підвищуватись. Пухирці газу спливають у розплаві в полі сили тяжіння і рухаються в полі теплового градієнту та захоплюються ламінарною течією. У тих випадках, коли концентрація газу в безпосередній близькості від пухирця буде меншою за рівновісну, то він буде зменшуватись у розмірах і розчинятись. Якщо ж концентрація у розплаві компонентів, що прилягають до пухирця, є більш рівноважною, то у відповідності до закону Генрі він буде зростати. Іншими словами, якщо вирощувати кристал надто швидко, то він буде зіпсований включеннями елементів вихідного матеріалу. Під час відцентрового розпилення газ захоплюється частинками і залежно від його кількості або залишається всередині або виривається назовні.

Ступінь подрібнення розплавленого матеріалу на пучки і краплі, а далі – на більш дрібні частинки в основному визначається в'язкістю розплаву[106]. Очевидно, що зменшення в'язкості призводить до утворення дисперсних частинок. У зв'язку з цим необхідно підвищувати температуру розплаву і забезпечувати умови розпилення, що перешкоджають охолодженню його до повного розпилення. Наявність кисню в розплаві значно підвищує в'язкість, що безпосередньо впливає на розмір порошків.

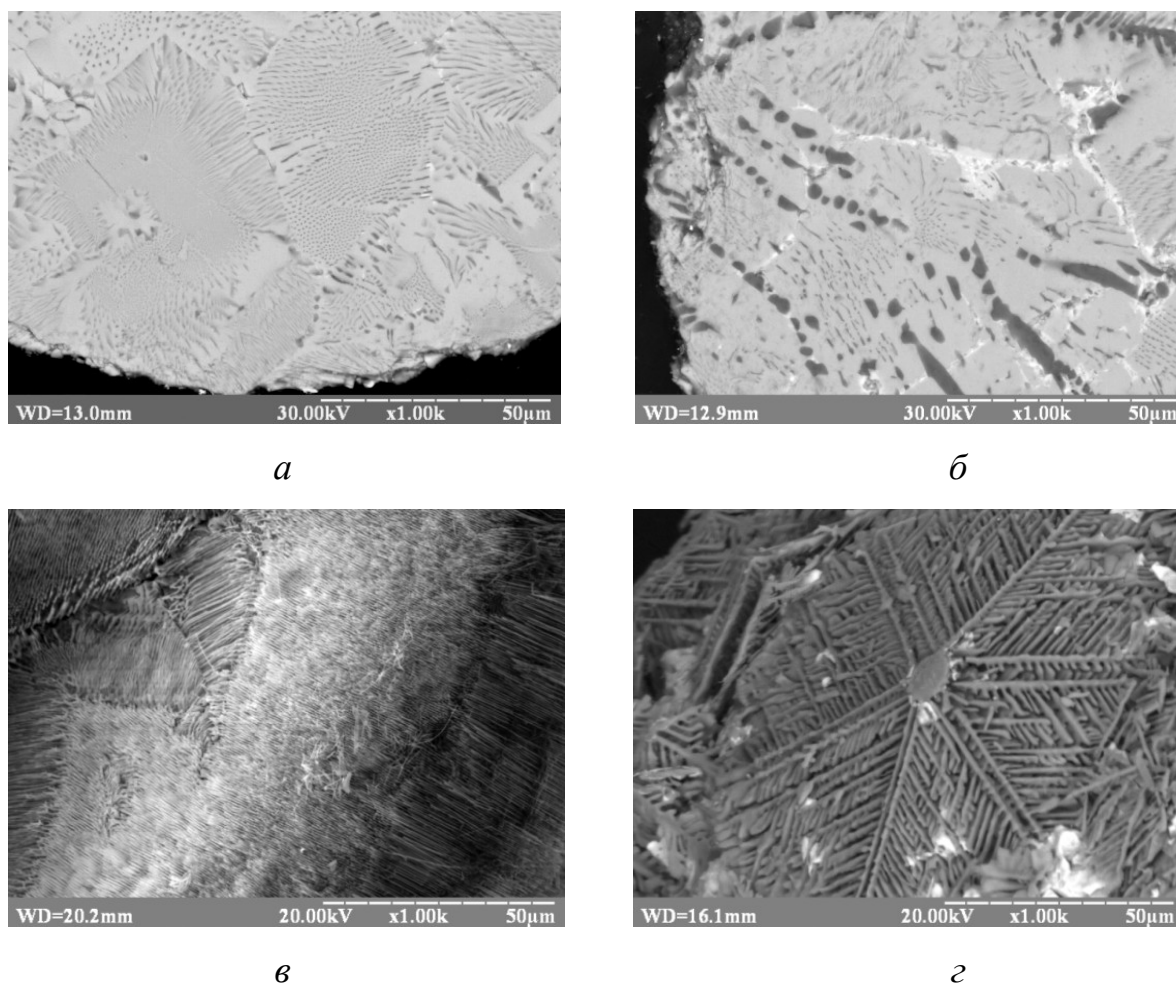
Окрім того на розмір волокон впливає масове співвідношення між компонентами LaB_6 та TiB_2 у вихідній суміші. Так, розмір порошку у сплаві з LaB_6 –14 мас % TiB_2 перебуває в діапазоні від 257,5-515 мкм (рис. 3.8), для LaB_6 –11 мас% TiB_2 81,5–357,5 мкм, для LaB_6 –10 мас% TiB_2 250–525мкм. Пікнометрична щільність порошкового композиту LaB_6 –14 мас% TiB_2 і LaB_6 –11 мас% TiB_2 становить 3,13 та 4,05 г/см³ відповідно. Насипна щільність становить 2,35г/см³ і 2,33г/см³, а текучість 5,81 та 7,35 г/с для LaB_6 –14 мас% TiB_2 і LaB_6 –11 мас% TiB_2 відповідно. Це пояснюється різним гранулометричним складом сферичних частинок порошку із слабзорозвиненою поверхнею.



a – LaB_6 - 10 мас% TiB_2 ; *б* – LaB_6 - 11 мас% TiB_2 ; *в* – LaB_6 - 14 мас% TiB_2

Рисунок 3.8 – Гранулометричний склад порошкових композитів LaB_6 - TiB_2 (швидкість охолодження 10^5 °C/с)

Мікроструктура порошкового композиту головним чином представляє собою хаотичні, спрямовано армовані, евтектичні зерна розміром 20 – 50 мкм. Зерна складаються із матриці, що представляють собою гексаборид лантану світлого кольору, який армований регулярно розташованими стержневими волокнами із дибориду титану темного кольору з середнім розміром на рівні 0,5-1 мкм (рис. 3.9). Така структура може вказувати на те, що під час розпилення розплаву евтектичного складу в частинках формується велика кількість центрів кристалізації, що і призводить до утворення евтектичних колоній.



a, в – LaB₆- 11 мас% TiB₂; *б, г*– LaB₆- 14 мас% TiB₂

Рисунок 3.9 – Мікроструктура шліфа (*a, б*) та травленої поверхні (*в, г*) частинок порошку композиту LaB₆-TiB₂, отриманого відцентровим плазмовим розпиленням

За методом мікроіндентування було досліджено інтегральну мікротвердість та тріщиностійкість порошкового композиту LaB₆-TiB₂ з 11 та 14 мас.% TiB₂ (рис. 3.10). Випробуваннями на стиснення частинок порошку армованого композиту показано, що їх міцність збільшується по мірі зменшення діаметру частинок порошку (рис.3.20). Більш високі мікротвердість та тріщиностійкість мають порошкові композити складу LaB₆- 11 мас% TiB₂ у порівнянні із композитами LaB₆- 14 мас% TiB₂ та LaB₆- 10 мас% TiB₂, що можна пояснити більш дрібнозернистою і однорідною мікроструктурою, яка дозволяє максимально реалізувати переваги армованої структури на рівні окремо взятої частинки (рис.4). Висока дисперсність

фази TiB_2 сприяє зменшенню розмірів дефектів, а наявність великої кількості міжфазних поверхонь перешкоджає прямолінійному розвитку магістральних тріщин під час руйнування.

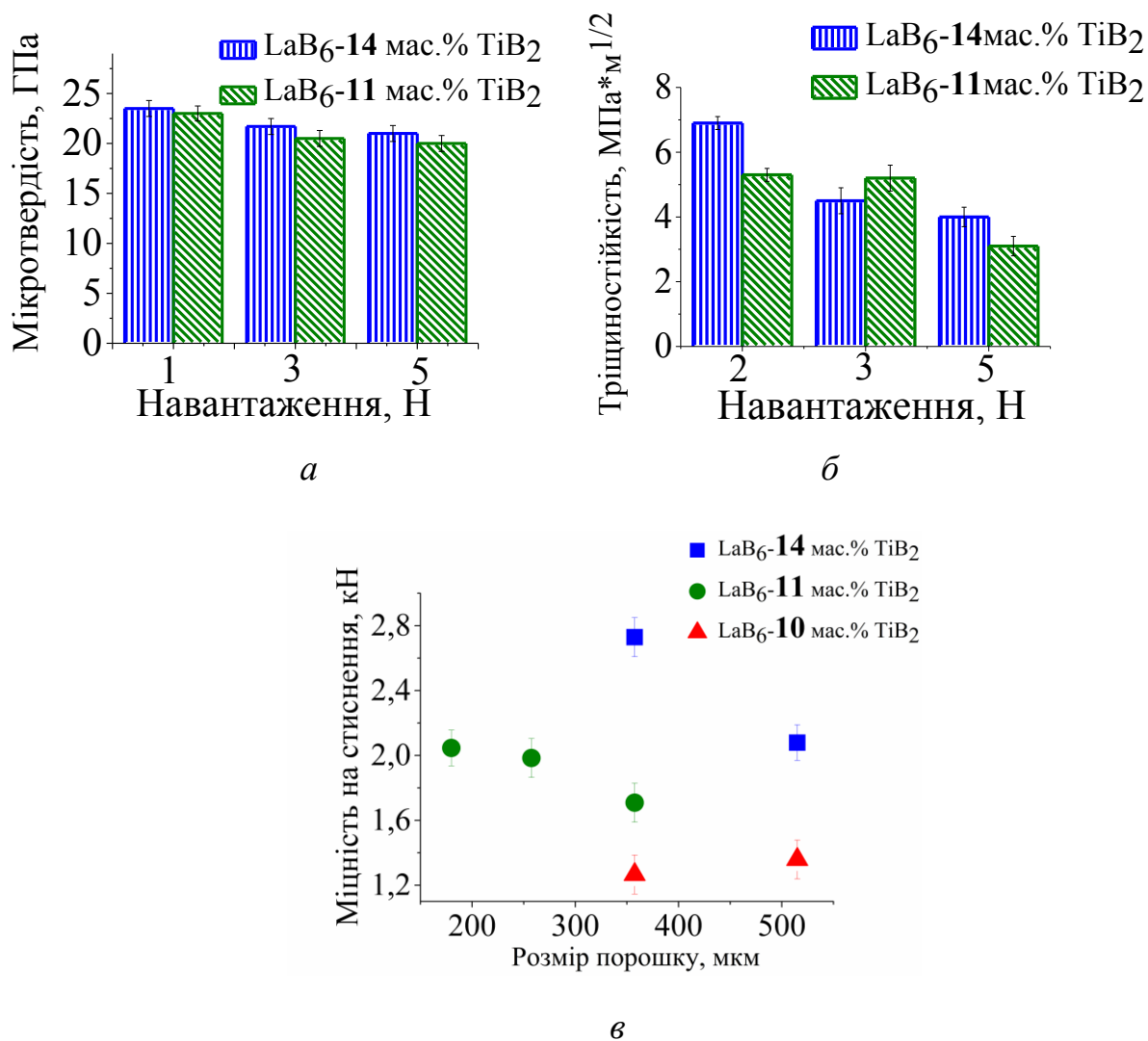


Рисунок 3.10 – Мікротвердість (а), тріщиностійкість (б) і міцність на стиснення (в) частинок порошків евтектичних сплавів LaB_6 - TiB_2

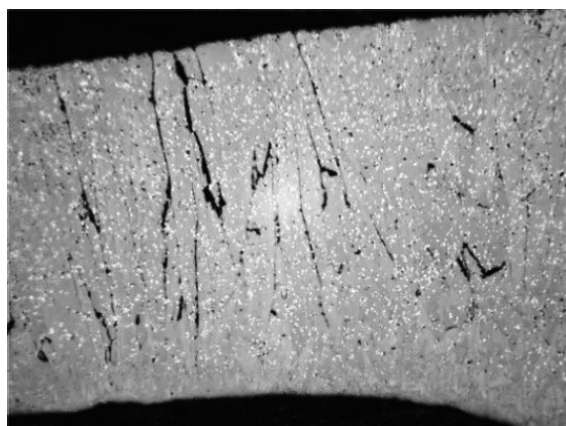
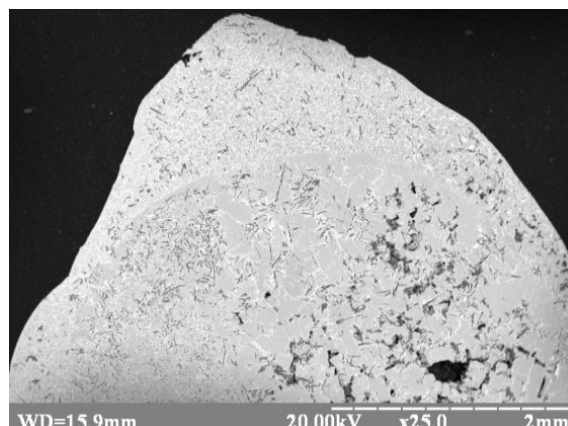
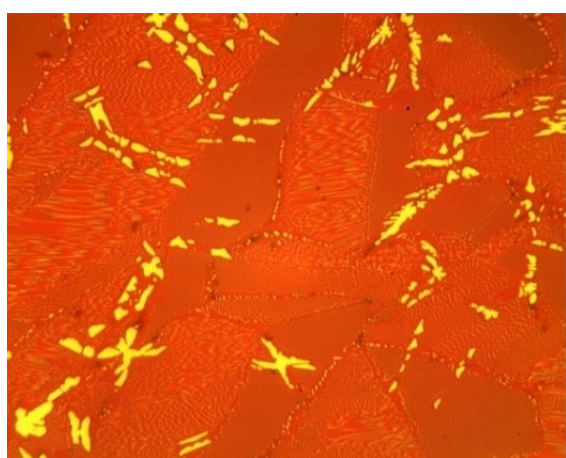
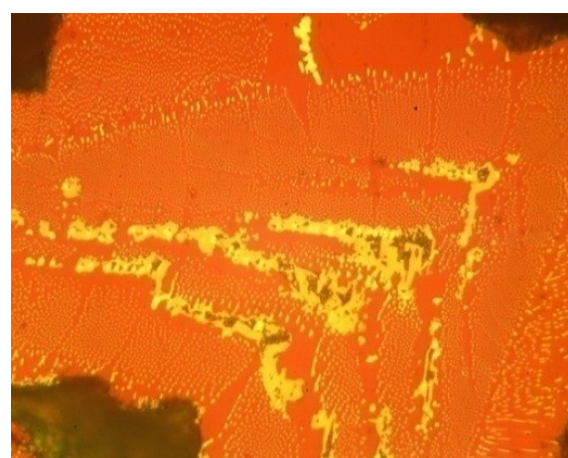
У композиті LaB_6 - TiB_2 із орієнтацією $\langle 100 \rangle$, отриманому при швидкості кристалізації 3 мм/хв міцність на стиснення перпендикулярно до росту волокон дорівнює $\sim 0,7 \pm 0,05$ ГПа, і на порядок нижча від міцності порошкового композиту, що обумовлено ізотропією його властивостей і дисперсною мікроструктурою.

3.3 Формування структури сплавів системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ при швидкості охолодження $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$

Для подальшого дослідження впливу кінетичних параметрів кристалізації на структуру і властивості композитів кристали евтектичного складу систем $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ з 2 мас.%В і $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з 1мас.% В, вирощені методом безтигельної зонної плавки, оплавлилися з нижнього торця так, що під час оплавлення формувалась висяча крапля розплаву, яка утримувалась силами поверхневого натягу розплаву до того моменту поки сила тяжіння, що зростає у міру збільшення маси краплі не перевищила силу поверхневого натягу [95]. Після відривання крапля пролітала 2 с. і потрапляла на холодну пластинку з міді. Відомо, що мідь має високу понад 500 Вт/м·К теплопровідність [107]. У результаті контакту за рахунок передачі тепла від краплі розплаву до мідної пластини реалізувалися швидкості охолодження $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$.

Мікроскопічним аналізом зразків, які були отримані методом безтигельної зонної плавки, показано, що під час кристалізації в зразку системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з 2 мас.%В формується матриця з надлишком бору порівняно зі стехіометричним складом гексабориду лантану (рис. 3.11 в). На оптичному мікроскопі надлишок бору фіксується за зміною кольору матричної фази від пурпурово-фіолетового до блакитного [37].

Для краплі, з 2 мас.% бору, у її нижній частині, через яку відбувається контактування розплаву безпосередньо з поверхнею мідної пластини, реалізується максимальна швидкість охолодження розплаву, і характерним є те, що диборидна фаза жовтого кольору має на порядок менші розміри, порівняно з об'ємом та поверхневим шаром краплі. При збільшеннях понад $\times 2000$ (рис. 3.20) видно, що диборидні волокна мають витягнуту форму, і, як правило, округлені краї. У міру віддалення від поверхні контакту з мідною пластиною, розмір диборидних волокон збільшується і вони стають більш правильної прямокутної геометричної форми з чітко ограненими краями. Як в місці контакту, так і по товщині всього прошарку утворення диборидних волокон відбувається попарно.

*a**б**в**г*

a, в - $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ з 2 мас.% В; *б, г* - $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ з 1 мас.% В

Рисунок 3.11 – Мікроструктура крапель розплаву евтектичного сплаву системи $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ (x25) закристалізованих на мідній пластинці

Тільки у міру віддалення від границі розподілу пластина-крапля, збільшується розмір другої пластини, що перебуває з боку об'єму краплі. Таке розташування та морфологія волокон дибориду в матриці із гексабориду лантану може бути пояснено в рамках концепції мінімального переохолодження. Під час кристалізації краплі тепло переважно відводиться через поверхню контакту краплі з мідною пластинкою, тому в краплі встановлюється температурний градієнт. Прошарок розплаву що прилягає безпосередньо до пластини має максимальне теплове переохолодження, що призводить до кристалізації матричної фази із гексабориду лантану та зародження

і росту волокон диборидної фази. Оскільки швидкість кристалізації висока, то волокна диборидної фази не встигають вирости до великих розмірів і рівномірно розподіляються у вигляді дисперсних волокон.

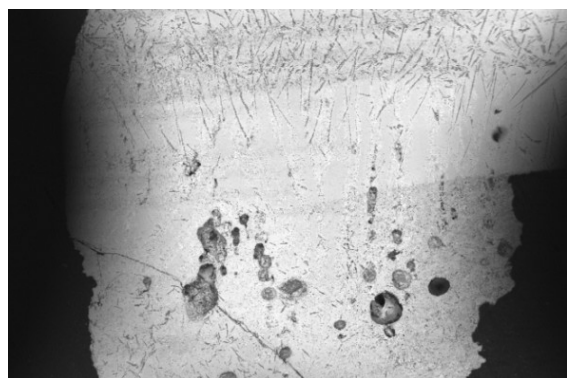
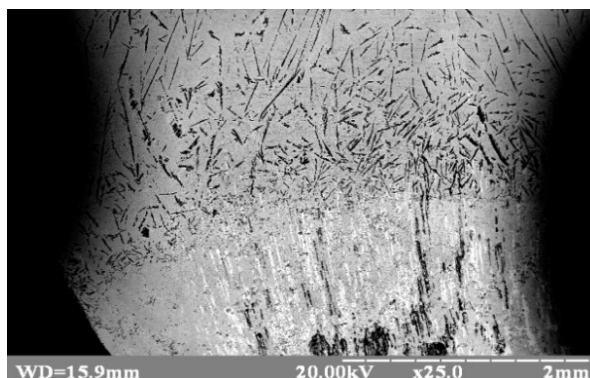
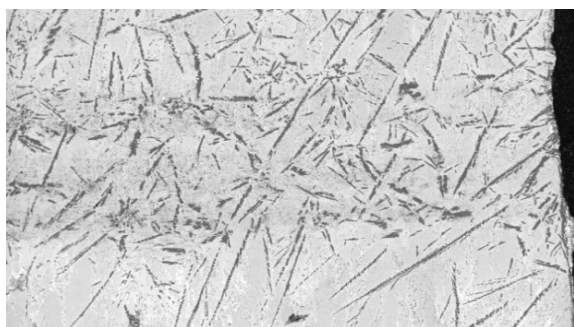
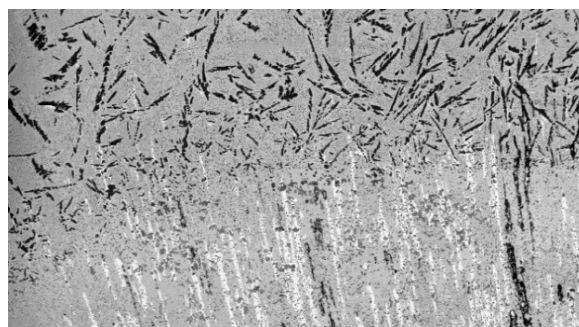
Анізотропія поверхневої енергії кристалічної ґратки дибориду, а саме поверхнева енергія грані (001), в 1,3 раз більша, ніж бокових граней гексагональної ґратки (110), тому, згідно з законом Вульфа, зародки диборидної фази ростуть із більшою швидкістю в напрямку вісі шостого порядку, і формуються витягнуті включення диборидної фази. Швидкість росту залежить від величини теплового та концентраційного переохолодження. Оскільки концентрація титану може бути неоднорідною, то за короткий проміжок часу кристалізації розплаву евтектичного сплаву на фронті кристалізації, диборидні волокна переміщуються на різну відстань від центру кристалізації і формуються волокна неправильної витягнутої форми. У міру просування фронту кристалізації по краплі розплаву в напрямку її об'єму, зменшуються величини переохолодження розплаву, утворення прошарку закристалізованого евтектичного сплаву зменшує швидкість тепловідводу від фронту кристалізації, а від так і швидкість кристалізації як гексаборидної матричної так і диборидної армуючої фаз. Час росту диборидних волокон зростає, а тому відбувається збільшення їх розмірів та формування більш правильної прямокутної форми.

У волокон, що ростуть попарно, більш не правильну форму мають ті, які перебувають ближче до границі розподілу мідна пластина крапля. Це може свідчити про те, що процес кристалізації відбувається шляхом утворення на фронті росту матричної фази підвищеної, порівняно з рівноважною, концентрацією атомів титану. Тобто зростає величина концентраційного переохолодження, яке спричиняє утворення зародка диборидної фази. Оскільки підвищена концентрація атомів перехідного металу формується вздовж фронту кристалізації матричної фази, то диборидне волокно росте переважно з більшою швидкістю вздовж фронту росту. Особливо великі за розмірами виростають волокна із дибориду, якщо концентраційне поле підвищеного вмісту перехідного металу співпадає з

кристалографічним напрямком (001) зародку кристалу диборидної фази. У міру збільшення розмірів диборидного волокна, концентраційне переохолодження зменшується і знижується швидкість кристалізації, форма включень із боку центру краплі має неправильну форму. Зменшення концентрації атомів Ті металу на ділянці фронту кристалізації розплаву евтектичного сплаву що прилягає до поверхні диборидної фази, викликає пересичення атомами La та утворення матричної фази гексабориду лантану. Саме тому ми спостерігаємо прошарок із однофазного гексабориду лантану між двома витягнутими волокнами із дибориду титану.

У міру просування в напрямку центру краплі фронту кристалізації матричної фази на його поверхні накопичується атоми перехідного металу. При досягненні концентрації більшої за рівноважну відбувається зародження диборидної фази, яка росте аналогічно описаному вище. Таким чином, формуються Н-подібні включення диборидної фази. Причиною їх виникнення може бути неоднорідність концентрації атомів перехідного металу за об'ємом розплаву евтектичного сплаву, або те, що при швидкісному охолодженні реалізуються великі значення теплового переохолодження, що призводить до виходу евтектичної системи за межі зони сумісного росту, зумовленої концентраційним переохолодженням на фронті росту фаз. Що ж стосується проміжків між диборидними волокнами, то вони заповнені евтектикою, яка являє собою матрицю із гексабориду лантану, пронизану волокнами із дибориду титану. Причому зерна евтектики витягнуті в напрямку тепловідводу, а розмір волокон мінімальний порівняно з евтектичними зернами в об'ємі та на поверхні краплі і становить 0,1–0,2 мкм.

Вихідний стержень (рис. 3.12) із якого розпилувались краплі, піддавався механічним навантаженням за рахунок багатократного нагрівання до температури плавлення та витягування із боку розплаву під дією сили тяжіння. Внаслідок проходження деформації змінювалось взаємне розташування частинок тіла пов'язане з переміщенням однієї частини відносно іншої.

 $a \times 20$  $b \times 25$  $v \times 50$  $z \times 50$

a, v – $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$ з 2 мас.% В; b, z – $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$ з 1 мас.% В

Рисунок 3.12 – Мікроструктура поперечного перерізу стержнів $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$ після термічного впливу

Під час нагрівання нижньої частини стержня паралельно на різних структурних рівнях під дією сили тяжіння проходить деформація прилеглих об'ємів зразка: змінюються відстані міжплощинні відстані та відповідно величина міжатомних сил. Високі температури процесу розпилення можуть призвести до випаровування легкоплавкого компонента композиту – бору, що підтверджує присутність фази тетрабориду лантану.

Експериментально визначена густина $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$ із 2 мас.%В становила $4,6 \pm 0,05$ г/см³, $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$ з 1 мас.%В – $5,53 \pm 0,07$ г/см³, що дещо вище теоретично розрахованої 4,67 г/см³. Згідно з результатами рентгенофазових досліджень у зразку $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$ з 1 мас.%В утворилась додаткова фаза LaV_4 (рис. 3.13) із більшим

періодом кристалічної ґратки, ніж у LaV_6 і більшою густиною, що пояснює зростання густини одержаного зразку.

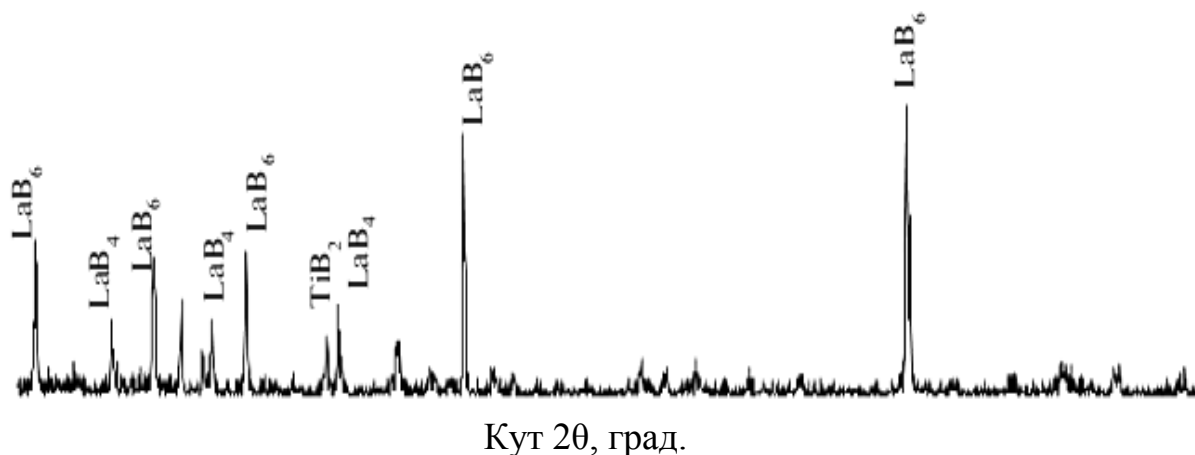
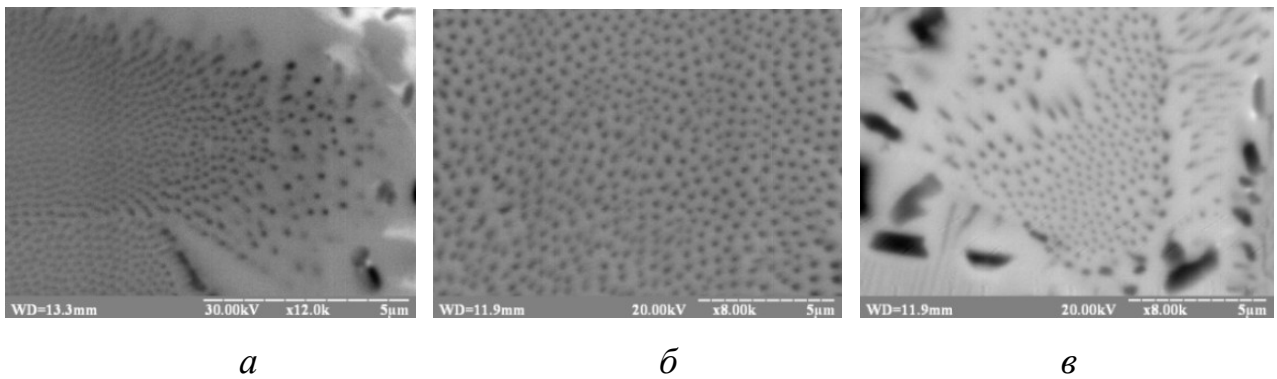


Рисунок 3.13 – Дифрактограма композиту $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ з 1 мас.% В, після розпилення на мідну пластинку

При збільшенні швидкості охолодження розплаву $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ з 2 мас.% В до 10^6 °C/с середній розмір волокон диборидної складової композиту зменшується до 0,15 – 0,2 мкм. Причому, оскільки збільшення швидкості кристалізації досягалось за рахунок розпилення розплаву евтектичного сплаву на мідну пластинку, то виявлено зростання розміру включень у напрямку центральної частини краплі розплаву, що охолоджується на мідній пластині, до 0,4 мкм. В зоні контакту розплаву з мідною пластиною швидкість охолодження збільшується до 10^6 °C/с, а діаметр волокон дибориду титану в закристалізованому композиті зменшується до 0,1 – 0,15 мкм (рис.3.14).

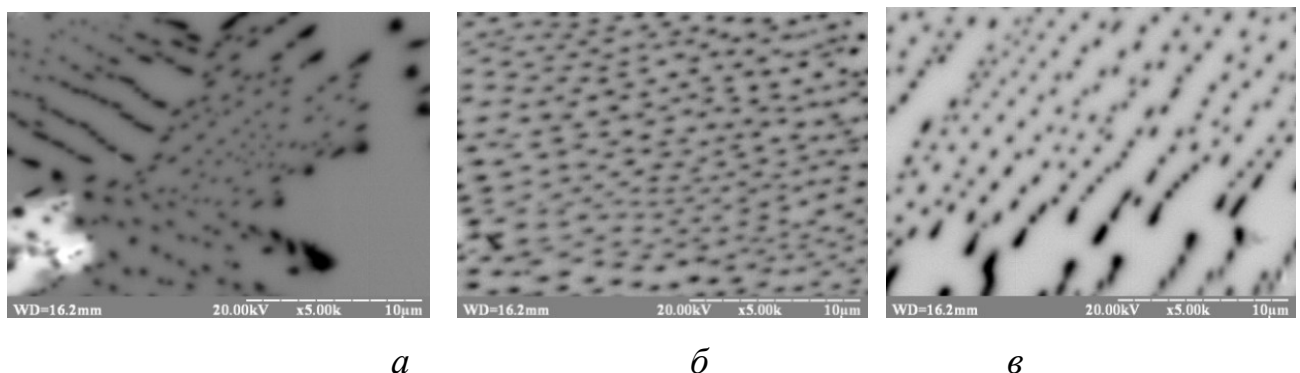
При розпилюванні оплавленого стержня $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ із додаванням 1 мас. % В формується комірчаста евтектична структура по всій площині поперечного перерізу. На границях зерен накопичується LaV_4 , а волокна TiB_2 розміщуються хаотично.



a – верх; *б* – середина; *в* – низ

Рисунок 3.14 – Мікроструктура поперечного перерізу зразка з 2 мас.% бору закристилізованого шляхом розпилення на мідну пластинку

Біля поверхні розпиленої краплі середній розмір волокон становить 0,5 мкм і збільшується в напрямку до середини до 0,7 мкм. У зоні контакту розплаву з мідною пластиною середній діаметр волокон дибориду титану в закристилізованому композиті сягає 0,4 – 0,5 мкм (рис.3.15).



a – верх; *б* – середина; *в* – низ

Рисунок 3.15 – Мікроструктура поперечного перерізу зразка з 1 мас.% бору розпиленого на мідну пластинку

З метою визначення формування волокон TiB_2 в об'ємі краплі її структуру проявляли методом хімічного травлення по площині поперечного перетину (рис.3.16).

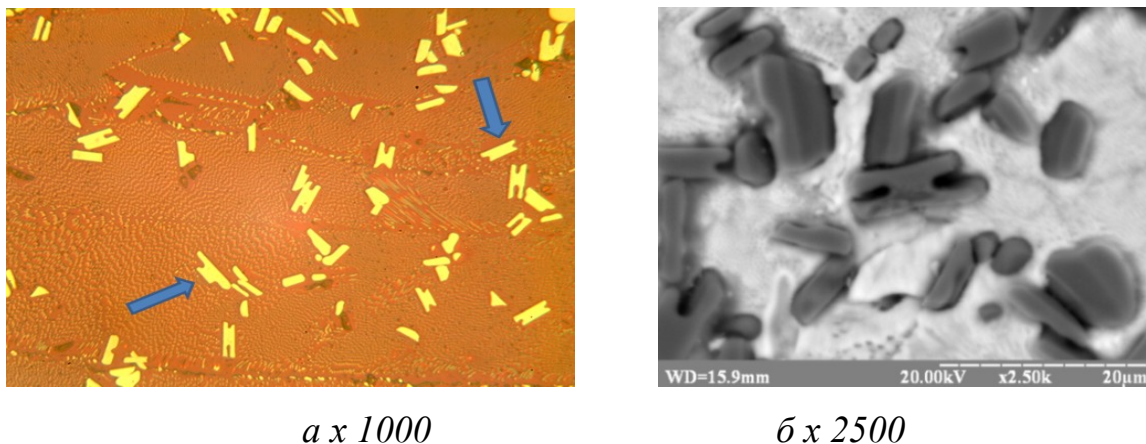
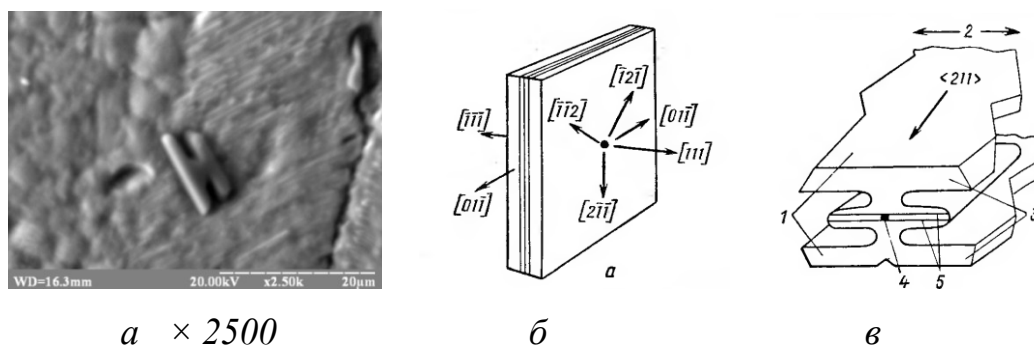


Рисунок 3.16 – Мікроструктура поперечного перерізу краплини, закристалізованої шляхом розпилення на мідну пластинку

Н-подібні голчаті TiB_2 включення або дендрити, крім ділянки, що обмежена площинами двійникування, є монокристалами (рис. 3.17).



1 – головні грані дендриту (111) та (-1-1-1); 2 – напрямок бокового росту;

3 – Н-подібні гілки; 4 – активний центр; 5 – площини двійникування

Рисунок 3.17 – Н-подібні гілки TiB_2 (а) в евтектичному сплаві LaB_6-TiB_2 з 2 мас.% В, кристалографія дендриту (б) та схема росту дендритної алмазоподібної речовини (в) [108]

Н-подібні гілки TiB_2 складається з кількох монокристалічних ділянок, кожна з яких має свій механізм росту [108]. Спочатку утворюється центральна частина дендриту (гілка першого порядку), яка має площини двійникування. Активний

центр росту дендриту розташований між площинами двійникування (рис. 3.15).
Залежність швидкості росту:

$$V \approx f(\Delta T)^n. \quad (3.1)$$

Величина n залежить від числа площин двійникування в дендриті, відстані між ними і т.д. Залежність 3.1 дозволяє припустити, що активний центр росту являє собою сходинку, що не заростає, подібно до тієї, що утворюється біля виходу гвинтової дислокації на фронт кристалізації. Після центральної частини формуються Н-подібні гілки другого порядку. Ці ділянки утворюються за рахунок тангенційного росту шарів вздовж площин, механізм їх росту близький до росту обмежених монокристалів. Простір між Н-подібними гілками заповнюється розплавом, який кристалізується на Н-подібних гілках, як на пластинці.

Отримані дані щодо впливу швидкості охолодження на розмір і кількість волокон TiB_2 зведено в таблицю 3.2.

Таблиця 3.2 – Вплив умов одержання та хімічного складу на кількість та діаметр волокон TiB_2 в евтектичному сплаві LaB_6-TiB_2

Область дослідження зразків	Швидкість охолодження, °C/c									
	$\sim 10^2-10^3$		$\sim 10^5$				$\sim 10^6$			
	LaB ₆ -14 мас.% TiB ₂ +1 мас.%B		LaB ₆ -11 мас.% TiB ₂ +1 мас.%B		LaB ₆ -14 мас.% TiB ₂ +1 мас.%B		LaB ₆ -14 мас.% TiB ₂ +1 мас.%B		LaB ₆ -14 мас.% TiB ₂ +2 мас.%B	
	d, мкм	n, шт/мм ²	d, мкм	n, шт/мм ²	d, мкм	n, шт/мм ²	d, мкм	n, шт/мм ²	d, мкм	n, шт/мм ²
Біля поверхні	0,41	130	0,15	234	0,2	231	0,35	130	0,15	270
В центрі			0,35	150	0,75	82	0,7	88	0,4	190

При швидкостях охолодження 10^6 °C/с морфологія волокон TiB_2 в композитах не змінюється, а розмір волокон зменшується на порядок порівняно зі швидкістю охолодження 10^2 - 10^3 °C/с. Однак, при неоднорідному перемішуванні під час концентраційному переохолодженні в об'ємі композиту проростають дендрити TiB_2 .

3.4. Висновки до розділу

Встановлено, що при зростанні швидкості охолодження композиту LaB_6 - TiB_2 від 10^2 до 10^6 °C/с в 10 разів зменшується середній діаметр TiB_2 -волокон, котрий при 10^6 °C/с регулюється надстехіометричним надлишком бору, 1-2 мас.% якого призводить до збільшення поверхневого натягу та кількості волокон.

Показано, що при швидкостях охолодження вищих за 10^5 °C/с формується порошковий полікристалічний композит з ізотропною мікроструктурою, в якому кристаліти, розміром 20-50 мкм армовані дисперсними волокнами TiB_2 , спрямованими в одному напрямку. Наявність великої кількості міжфазних поверхонь перешкоджає прямолінійному розвитку магістральних тріщин під час руйнування і дозволяє підвищити механічні властивості порошкового композиту.

Встановлено, що накладання механічних коливань на кристал LaB_6 - ZrB_2 під час спрямованої кристалізації формує більш однорідне концентраційне поле перед фронтом росту кристалу, що підвищує однорідність за розмірами волокон ZrB_2 у матриці LaB_6 , зменшує їх кількість та спричиняє викривлення форми. Підвищення дефектності матричної фази та зміна морфології волокон приводять до зменшення твердості та підвищення тріщиностійкості.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ПРИРОДИ ФАЗОВИХ СКЛАДОВИХ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$

Сплави системи $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ (Me-Ti, Zr, Hf) є квазібінарними евтектичними композитами, що складаються з двох взаємно нерозчинних компонентів з близькою до когерентної границею розділу [62, 76, 109-110]. На формування і стан міжфазної границі розділу в композиті $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ мають вплив фізико-механічна і термомеханічна сумісності компонентів, які визначають повноту контакту, кількість і міцність фізичних та механічних зв'язків на границі розділу фаз [37]. На когерентній границі ґратка однієї фази плавно переходить у ґратку іншої фази: атомні площини не перериваються на такій границі, а лише дещо вигинаються і продовжуються в іншій фазі. Зі збільшенням площі контакту когерентної границі зростає і пружна деформація на ній. Тому чисто когерентна міжфазна границя можлива лише на невеликій поверхні розділу фаз і тим меншій, чим більша невідповідність кристалічних ґраток [111]. Чим менший місфіт, тим важче залишковим напруженням релаксувати [110] на границі розділу фаз.

Природа фазових складових, різниця КТР впливатимуть на ЗН стиснення і розтягу в композитах систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$, отриманих методом безтигельної зонної плавки в умовах осьового і радіального температурних градієнтів (≥ 1000 °C/см) [37]. Термічні ЗН, що виникають внаслідок міцного зв'язку на границі розділу і в результаті різниці коефіцієнтів термічного розширення LaB_6 і ZrB_2 , вимірювали за допомогою рентгенофазового аналізу [11] і розраховували за допомогою моделювання [61]. Результати моделювання показують напруження розтягу у волокнах ZrB_2 і стиснення в матриці LaB_6 . Як результат, це формує багаторівневу структуру фазових складових [112-113] і впливає на фізико-механічні властивості композитів. На деформацію фазових складових також впливають: КТР, модуль пружності, коефіцієнт Пуасона, міцність, пластичність, розмір і морфологія фазових складових та ін. [11, 36, 61, 78, 114-115].

Гексаборид лантану має примітивну кубічну ґратку типу CsCl, із простим кубічним розташуванням атомів металу, центрованих октаедром бору [116]. Дибориди перехідних металів мають гексагональну ґратку типу A_1B_2 (рис.4.1). Протягом спільної кристалізації матриці LaB_6 і волокон MeB_2 евтектичних сплавів LaB_6 - MeB_2 на спільній границі розділу відбувається з'єднання пар B-B₁ між сітками бору в дибориді цирконію, і внутрішньооктаедричними атомами бору в гексабориді лантану B-B₂.

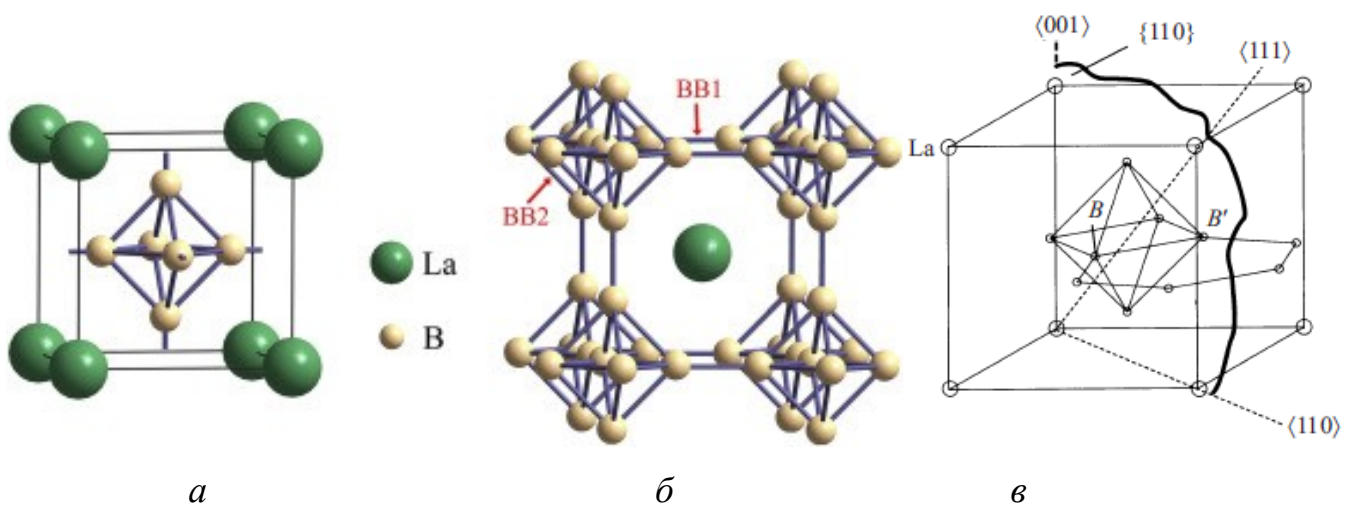


Рисунок 4.1 – Кристалічна ґратка гексабориду лантану (*a*, *б*) та напрямки її сполучення з ґраткою дибориду цирконію (*в*) [14]

Під час БЗП, внаслідок швидкого охолодження композитів LaB_6 - MeB_2 від температури плавлення за рахунок міцного зв'язку на границі розділу матриця-волокно може відбуватися пластична деформація у композиті. У цій роботі розраховано різницю між міжплощинними відстанями матричної фази LaB_6 і армуючих волокон MeB_2 (табл. 4.1). За отриманими даними можна зробити висновок, що місфіт між матрицею LaB_6 і волокнами у 5 напрямках зростає у напрямку: $TiB_2 < HfB_2 < ZrB_2$.

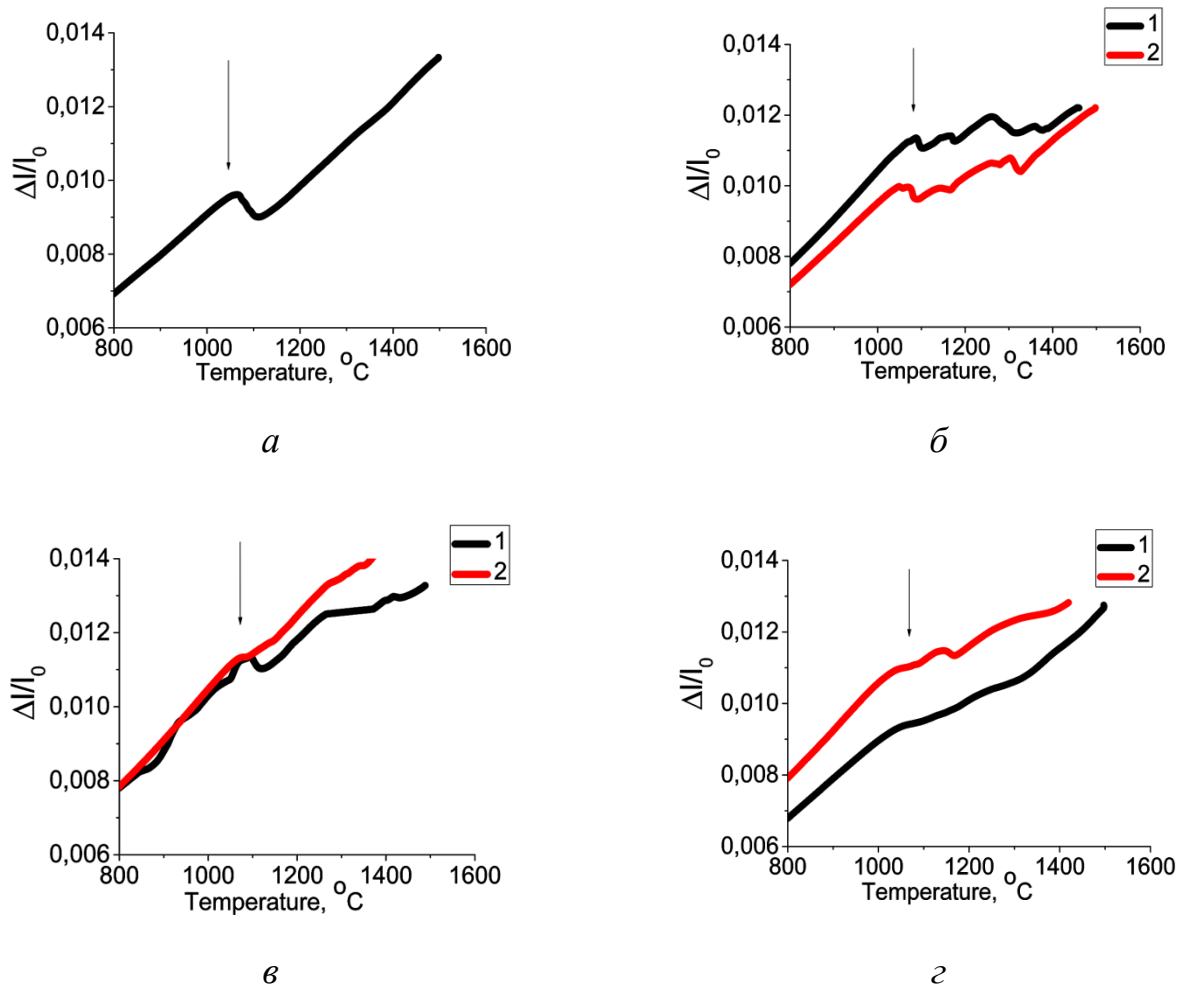
Таблиця 4.1 – Місфіт в фазових складових композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ по різних напрямках

Площини		Місфіт, %		
LaB_6 (Картка 01-073-1669)	MeB_2	TiB_2 (Картка 00-007-0275)	ZrB_2 (Картка 00-034-0423)	HfB_2 (Картка 00-0120234)
<100>	[101]	2	4,23	2,96
	[102]	0,76	7,13	5,79
	[111]	1,01	4,31	3,27
<111>	[201]	1,3	6,58	5
<210>	[211]	2,01	7,06	6,08

Відомо, що структура кристалів боридів контролюється переважно утворенням жорстких ковалентних кластерів бору [116], які утворюють ланцюги чи сітки залежно від найменшої відстані Me-B. Міжоктаедричні та внутрішньооктаедричні відстані B-B в гексабориді лантану 0,166 нм та 0,1765 нм відповідно; відстань B-B в дибориді цирконію у гексагональній сітці (в напрямку вісі c) 0,1889 нм, тобто вони є досить близькими [114], однак для TiB_2 відстань B-B є ще меншою і дорівнює 0,1754 нм [62]. Найменша відстань B-B в ґратці фази дибориду та/або октаедру бору гексабориду лантану за кімнатної температури зростає в такому порядку: $\text{TiB}_2 < \text{LaB}_6 < \text{ZrB}_2$. Враховуючи те, що різниця міжплощинних відстаней і довжини B-B у TiB_2 з LaB_6 є найменшою, то міцність зв'язку на границі розділу матриця-волокно з трьох розглянутих диборидів у нього є найвищою.

Виміряні у цій роботі температурні залежності відносного видовження композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$, отриманих БЗП, мають немонотонний характер поведінки як вздовж, так і впоперек осі вирощування (рис. 4.2).

Як видно з отриманих залежностей відносного видовження від температури, у всіх композитах систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ після 1050°C на монотонній кривій з'являються від'ємне значення КТР (показано стрілками на рис. 4.2), що може зумовлюватись як звільненням від термомеханічних напружень спільної фази LaB_6 , так і зміною міжатомного зв'язку La-B.



1 – перпендикулярно до осі вирощування; 2 - вздовж осі вирощування
 Рисунок 4.2 – Температурна залежність відносного видовження LaB_6 (а) та $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (б), $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ (в), $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ (г) композитів, отриманих БЗП

Відмінності у міжплощинних відстанях фазових складових (табл.4.1) є причиною деформації кристалічної ґратки, що змінює ангармонізм її коливання. Для перехідних металів характерною є близькість енергетичних рівнів ряду оболонки. При зміні температури легко може відбуватись перехід електронів із одного стану в інший. За даними [117] такі елементи, як: Ti, Zr, Hf, La, Ce, Pr, Nd та ін. схильні до перерозподілу електронної густини з температурою.

У цій роботі за експериментально вимірними даними встановлено, що КТР композитів $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ та $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ є меншими за КТР матриці LaB_6 (рис. 4.3), проте КТР $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ є вищим. Коефіцієнт термічного розширення матриці LaB_6 є

вищими ніж для диборидів перехідних металів (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2), як в полікристалічному, так і монокристалічному станах, окрім вісі c для TiB_2 [118-121] (рис.4.3). Це знижує КТР полікристалічного композиту згідно з правилом сумішей [122]. Для перехідних металів КТР в напрямку a не сильно змінюється з атомним радіусом, однак у напрямку c – КТР зменшується зі збільшенням атомного радіусу металу (атомний радіус Ti – 0,146 нм, Zr – 0,16 нм, Hf – 0,159 нм), що може бути наслідком підвищення міцності зв'язку $Me-B$ зі збільшенням атомного радіусу металу [116, 123-124]. Так, ZrB_2 та HfB_2 мають нижчу анізотропію КТР, ніж дибориди Ti , Nb та Ta [125]. Експериментально встановлено, що чим більше відхилення між КТР матриці і волокна, тим при більших температурах КТР матриці стає більшим за КТР композиту [126] (рис. 4.3).

Під час вирощування композитів LaB_6-MeB_2 методом БЗП і матриця, і волокна швидко охолоджуються від температури плавлення і внаслідок анізотропії теплового розширення за одними кристалографічними напрямками за рахунок міцного зв'язку на границі розділу та температурних градієнтів залишаються в стиснуті в одному, і розтягнуті в іншому напрямку.

Зміна характеру теплового розширення композитів із температурою буде також впливати на пружні властивості композитів. У цій роботі проводили вимірювання динамічного модулю пружності та внутрішнього тертя композиту LaB_6-TiB_2 під час 3 циклів нагрівання-охолодження в інтервалі температур $20^\circ C$ - $1400^\circ C$ з кроком $5^\circ C/хв$. Відповідно до ASTM-C1259-08 модуль пружності розраховувався за формулою:

$$E = 0,9465 \cdot ((m \cdot f_r^2)/b) \cdot (L/t)^3, \quad (4.1)$$

де E – резонансна частота,

m – маса матеріалу,

L , b і t – довжина, ширина, товщина.

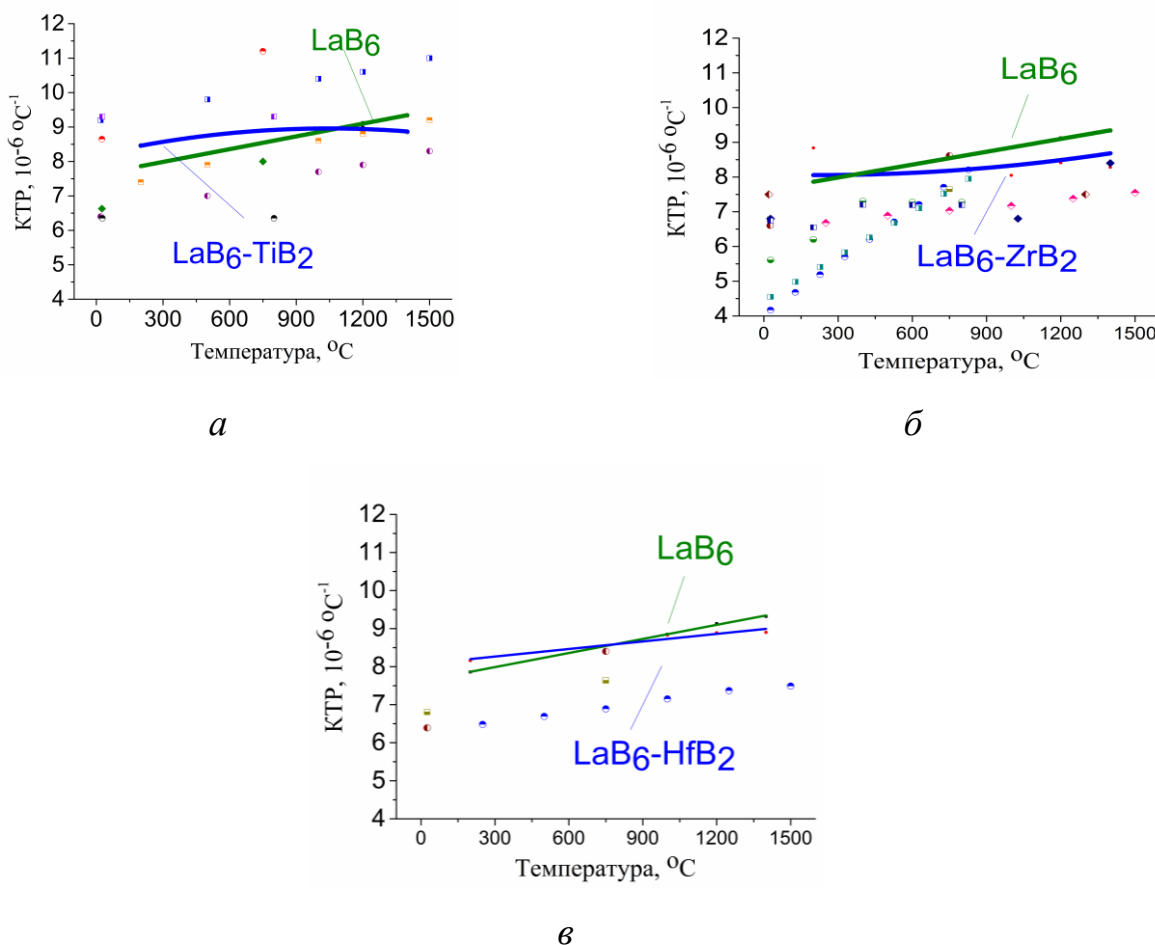


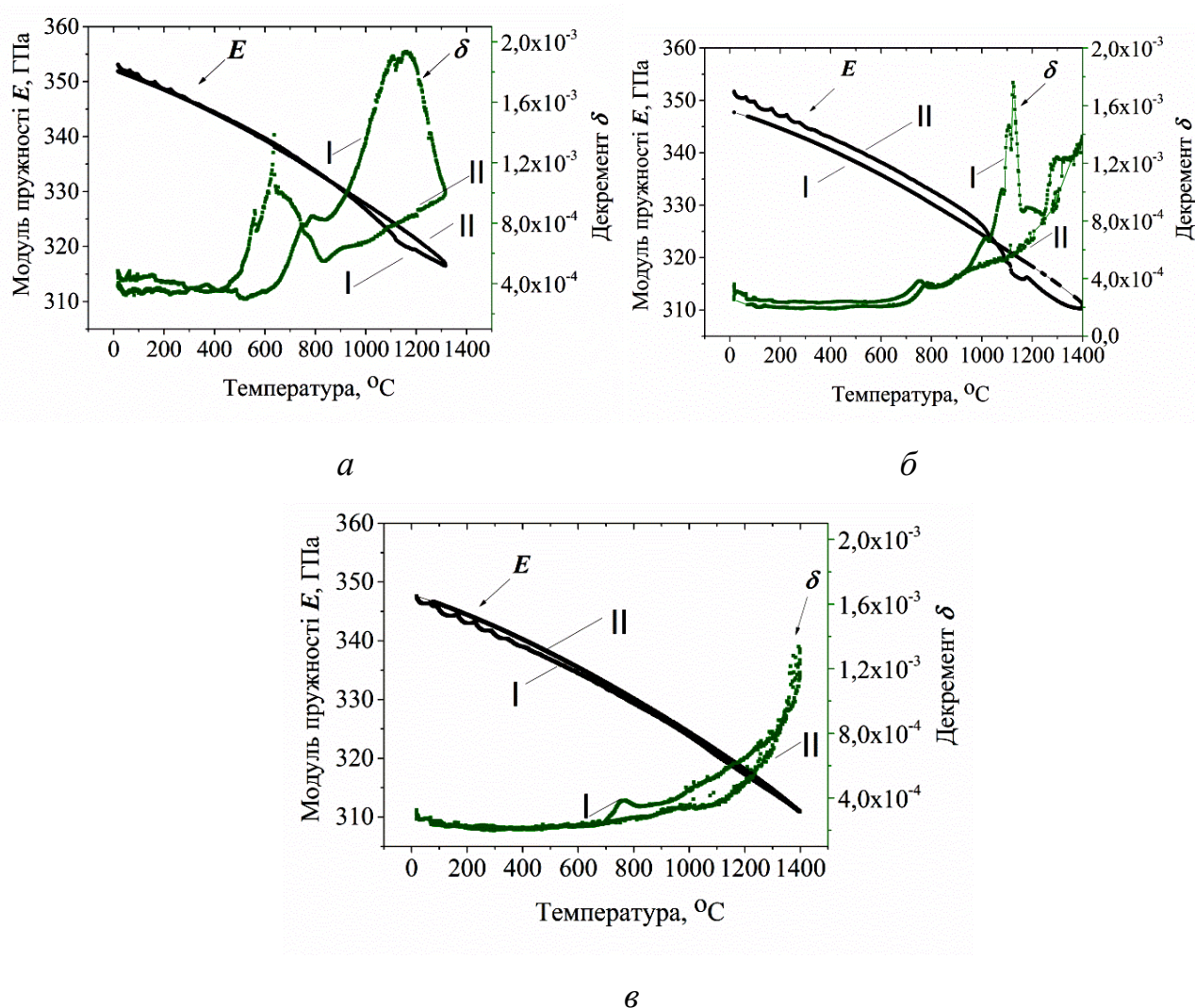
Рисунок 4.3 – Температурні залежності КТР композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (а), $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ (б) та $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ (в), отриманих спрямованою кристалізацією [112-119] (суцільними лініями показано експериментальні дані, отримані в цій роботі)

Одним з методів, який дозволяє зафіксувати будь-який ефект в системі, зумовлений поглинанням енергії і пов'язаний з релаксацією внутрішніх напружень, рухом дефектів, фазовими перетвореннями та ін. – є вимірювання внутрішнього тертя. Внутрішнє тертя розраховували за формулою:

$$Q^{-1} = K / (f_r \cdot \pi), \quad (4.2)$$

де K – параметр експоненціального розпаду, (с^{-1}).

На рисунку 4.4 показані дві характеристики: температурна залежність модуля пружності та взаємодія звукових хвиль із локальними пружними полями дефектів кристалічної ґратки при нагріванні (внутрішнє тертя). При першому та другому нагріванні спостерігався мінімум модуля пружності близько 1100°C (рис.4.4 а, б), а після третього циклу нагрівання-охолодження модуль пружності монотонно зменшується (рис. 4.4, в). Протягом першого нагрівання максимум демпфування широкий і має декілька локальних коливань (рис.4.4, а).



a – I вимірювання; *б* – II вимірювання; *в* – III вимірювання

Рисунок 4.4 – Температурні залежності модуля пружності E і декременту δ композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ після першого (*a*), другого (*б*) і третього нагрівання (*в*)

Після другого нагрівання ширина піку демпфування зменшується. Крива зберігає ряд вигинів, як і під час першого циклу нагрівання, що відповідає розсіюванню на меншій кількості, більш стійких до релаксаційних змін субструктурних меж (рис.4.4б). Під час третього нагрівання піки демпфування практично зникають (рис.4.4 в). При вимірюванні динамічного модуля пружності при першому циклі нагрівання після 1000°C монотонний характер залежності кривої змінюється і з'являється екстремум (рис. 4.4).

У цій роботі через кристали пропускали звукові коливання частотою 10^5 Гц, що дозволяє зафіксувати зміни в матеріалі, пов'язані, згідно зі спектром релаксаційних процесів за Зінером, з міжкристалітними (субграничними) тепловими потоками [127]. Технологічні параметри зонної плавки: швидкість кристалізації, форма фронту кристалізації, радіальний і осьовий температурний градієнти та ін. [62, 76] формують умови для росту зародків матричної фази різних орієнтацій. Збіги напрямку росту матриці (LaB_6) композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з максимальним температурним градієнтом, у випадку затравки (001), призводять до утворення менших залишкових напружень, ніж у випадку використання затравки (111), що впливає на анізотропію довжини тріщини після індентування [128]. Вимірювання параметрів ґратки (методом високотемпературної рентгенографії) спечених зразків TiB_2 , ZrB_2 та HfB_2 показало, що ZrB_2 та HfB_2 мають нижчу анізотропію КТР, ніж дибориди Ti , Nb та Ta . У полікристалічних ZrB_2 та HfB_2 менші внутрішні напруження після швидкого охолодження в порівнянні з іншими диборидами [125].

Співставлення даних про теплове розширення композитів, декременту звукових коливань та модуль пружності показує, що нагрівання призводить до релаксації ЗН у фазових складових композиту. Кристалографічна субструктура матриці вдосконалюється, структурні границі втрачають надлишкову щільність нетермічних вакансій, які є факторами утворення тріщин [129]. Таке вдосконалення структури призводить до збільшення міцності на вигин вище 1400 °C. Наприклад, міцність на вигин кераміки БЗП $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ зростає при 1000-1600 °C, що [115] може бути пов'язане з підвищенням пластичності матриці LaB_6 .

4.1. Висновки до розділу

Показано, що теплове розширення композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ залежить від природи фазових складових, внутрішніх залишкових термомеханічних напружень, які виникають на границі розділу матриця-волокно під час охолодження від температури плавлення. Чим більше відрізняються коефіцієнти термічного розширення матриці і волокон, тим при вищих температурах вирівнюються теплові характеристики матричної фази і композиту.

Встановлено, що зміна модулю пружності і величини затухання звукових коливань в композиті $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ залежно від температури та кількості циклів нагрівання, зумовлена взаємодією пружних полів дефектів кристалічної будови та зникненням не стійких до впливу температури залишкових напружень, обумовлених дефектами структури.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ ВІДПАЛІВ НА НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНИЙ СТАН ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

Спрямованою кристалізацією із розплавів евтектичних сплавів систем гексаборид титану дибориди перехідних металів отримують керамічні армовані композити, мікроструктура яких являє собою матрицю із однієї тугоплавкої сполуки – гексабориду лантану, пронизану рівномірно розташованими волокнами іншої тугоплавкої сполуки – дибориду титану, цирконію або гафнію [37, 77]. Однак, під час БЗП в композитах виникають значні термічні напруження, які зумовлені високими швидкостями охолодження від температури кристалізації із термічними градієнтами ≥ 1000 °C/см, та різницею теплових властивостей їхніх фазових складових [8]. Це призводить до виникнення нерівноважних фазових та структурних станів композитів[130]. Реальні матеріали мають неоднорідну структуру і присутність концентраторів напружень різної природи є одним з основних факторів розвитку неоднорідної деформації. З механічної точки зору концентрація напружень має геометричну природу і пов'язана несумісністю деформацій на внутрішніх границях розділу. Найбільш інтенсивно ці ефекти проявляються в композиційних матеріалах (металокераміці, керамічних композитах, легованих сплавах та ін.) де фізичні та механічні властивості компонентів відрізняються. Для правильного опису деформації матеріалів необхідно розробляти ієрархічні моделі, що дозволяють врахувати взаємозв'язок фізичних процесів на різних структурних рівнях[129-132].

Пластична деформація навантаженого тіла пов'язана з втратою його стійкості до зсуву і проходить як багаторівневий релаксаційний процес[133]. Спочатку втрата стійкості до зсуву протікає на мікрорівні в локальних областях кристалічної ґратки. Мікроконцентратори напружень, що виникають на структурних неоднорідностях, спричиняють локальну перебудову кристалічної ґратки в окремих кристалографічних напрямках. Таке локальне структурне перетворення проявляється як зародження і рух дислокації. Вплив мікроконцентраторів

напружень є близькодійним, тому дислокації переміщуються на невеликі відстані лише в зоні дії напружень. Під час деформації густина дислокацій (та інших дефектів) зростає, і при деякому критичному значенні втрачається стійкість до зсуву в протягнутих зонах ґратки (мезорівень). Стає можливою перебудова структури на великі відстані в довільних кристалографічних напрямках. На мезорівні виникають нові типи дефектів – мезодефекти: дисклінації, різного роду полосчаті структури, мікродвійники та ін. Вони зароджуються на мезоконцентраторах напружень і розповсюджуються на великі відстані через багато структурних елементів незалежно від їх кристалографічної орієнтації. Мезодефекти, які мають зсувну та поворотну компоненти деформації роблять можливим переміщення в деформованому тілі об'ємних структурних елементів різного масштабу: субзерен, зерен, конгломератів та ін. На мезорівні рух як цілого структурних елементів різного масштабу стає визначаючим механізмом деформації. Коли мезодефекти пронизують весь перетим зразка відбувається втрата стійкості до зсуву на макрорівні. Це призводить до виникнення в зоні локації деформації в об'ємі, фрагментації матеріалу і його руйнування.

Для розробки напрямків подальшого використання порошкових керамічних ($\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$) композитів актуальним є встановлення і зіставлення особливостей їх фазового і структурного стану з об'ємними ($\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$) моно- і полікристалічними композитами.

5.1 Фазовий аналіз об'ємних і порошкових композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ після отримання та відпалів

Мікроструктура поперечних перерізів об'ємних композитів, вирощених на монокристалічній (МК) та полікристалічній (ПК) затравках після БЗП та відпалів при 1200 °С (0,55 $T_{\text{пл}}$), 1400 °С (0,63 $T_{\text{пл}}$) та 1600 °С (0,71 $T_{\text{пл}}$) [43] представлені на рисунку 5.1.

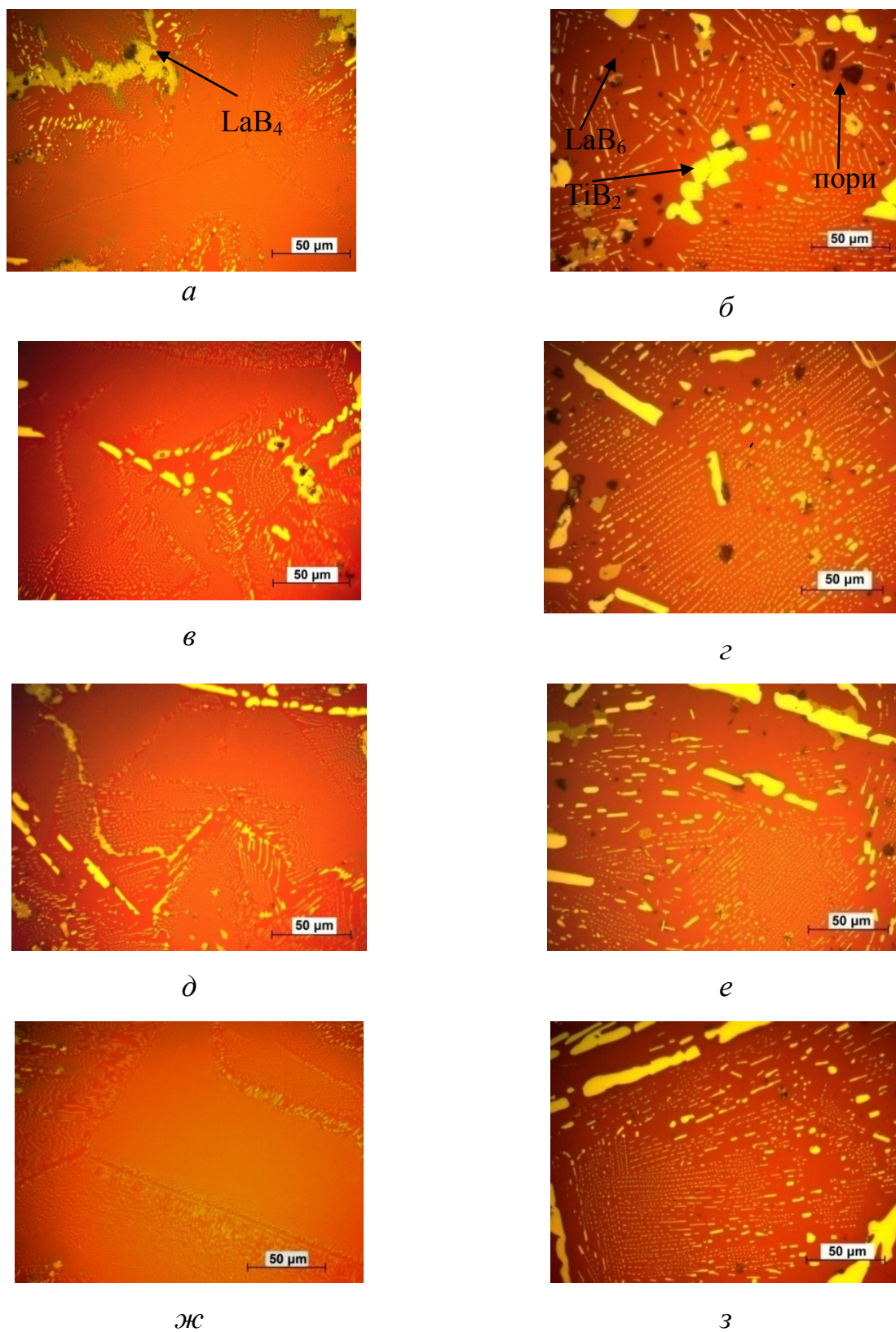


Рисунок 5.1 – Оптичні фотографії мікроструктури поперечного перерізу МК (а, в, д, ж) і ПК (б, г, е, з) LaB_6 - TiB_2 композиту після БЗП (а, б) і відпалу (1 год) за 1200°C (в, г), 1400°C (д, е) та 1600°C (ж, з)

У ПК композитах гетерогенне зародження на полікристалічній затравці призводить до проростання матриці та волокон у довільних напрямках. У випадку використання монокристалічної затравки в матричній фазі сформувалась комірчаста структура, причиною утворення якої є викривлення і втрата стабільності плоского фронту кристалізації композиту. У напрямку росту $\langle 111 \rangle$ комірочки мають вигляд тригранних пірамід. Найчастіше кожне зерно відокремлене широкою границею з фази LaB_4 , що відрізняє їх від зразків ПК групи. (рис. 5.1 *a, в, д, ж*). В обох випадках евтектика переривається великими стержнями TiB_2 оточеними матрицею з LaB_6 . Формування регулярної структури залежить від стабільності кінетичних параметрів направленої кристалізації, зміни геометричних розмірів та кількості фазових складових у композиті, і задовільно описується теорією переохолодження. Відстань між волокнами контролюється швидкістю кристалізації і критичним співвідношенням $\Delta G/v$ (ΔG – термічний градієнт, v – швидкість кристалізації). При зростанні швидкості кристалізації, час дифузії на границі розділу зменшується. Ця зміна виявляється у коротшому шляху для дифузії, і в результаті у меншій відстані між волокнами [134]. Більшість евтектичних систем підкоряються закону: $\lambda \sim v^{-1/2}$.

Після зародження перші центри кристалізації можуть проростати у напрямку збільшення концентраційного переохолодження, яке максимальне у шарах прилеглих до фронту кристалізації [135]. Когерентна границя розділу між матрицею і волокнами формується вздовж фронту кристалізації і вимагає мінімального переохолодження для спільного проростання гексаборидної і диборидної фаз. Формування однофазних смуг відбувається завдяки зміні концентрації атомів металу на фронті кристалізації і може не залежати від концентрації атомів дибориду титану у вихідному матеріалі, що підтверджується наявністю таких самих смуг в до евтектичних і заевтектичних сплавах досліджуваної системи [34].

Волокна TiB_2 у поперечному перерізі кристалів груп МК та ПК, мають діаметри в діапазоні 0,2-1,2 мкм (рис. 5.2). Відстань між волокнами TiB_2 в матриці LaB_6 неоднорідна і в евтектичних зернах становить 0,4 – 2 мкм для МК і ПК груп композитів.

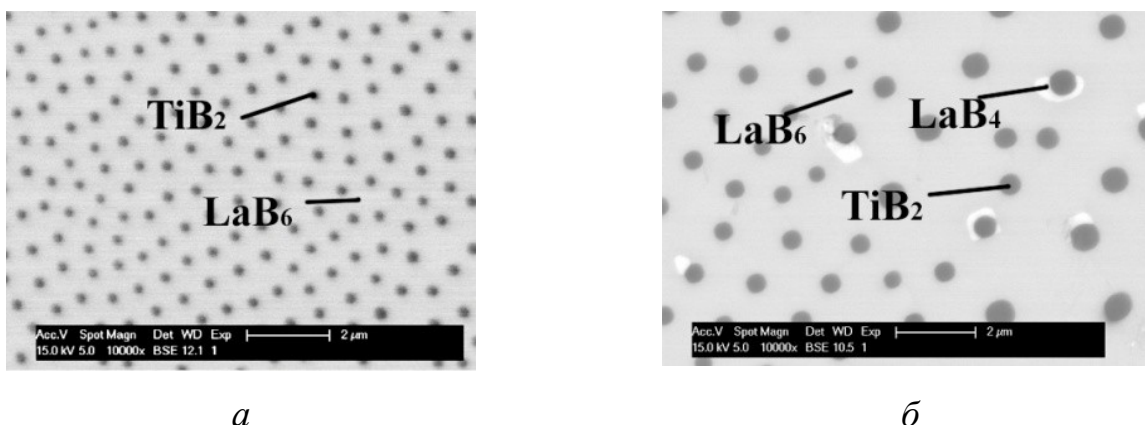


Рисунок 5.2 – Мікроструктура МК (а) і ПК (б) $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ композиту після БЗП

Відпал при 1200°C 1 год. не змінює мікроструктуру МК композитів, тоді як у ПК композитах ширина волокон TiB_2 в евтектиці і між нею починає збільшуватися в розмірах. Зі зростанням температури до 1400°C і 1600°C морфологія стержнів TiB_2 починає змінюватися в обох системах. Підвищення часу витримки до 2 годин при 1600°C спричиняє огрубіння структури, і найбільш виражено у ПК композитах [8].

На структуру порошкового композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, отриманого відцентровим плазмовим розпиленням (рис. 5.3), відпали впливають значно менше і не змінюють середній розмір волокон TiB_2 (0,15-0,3 мкм) та відстань між ними (0,2-0,6 мкм).

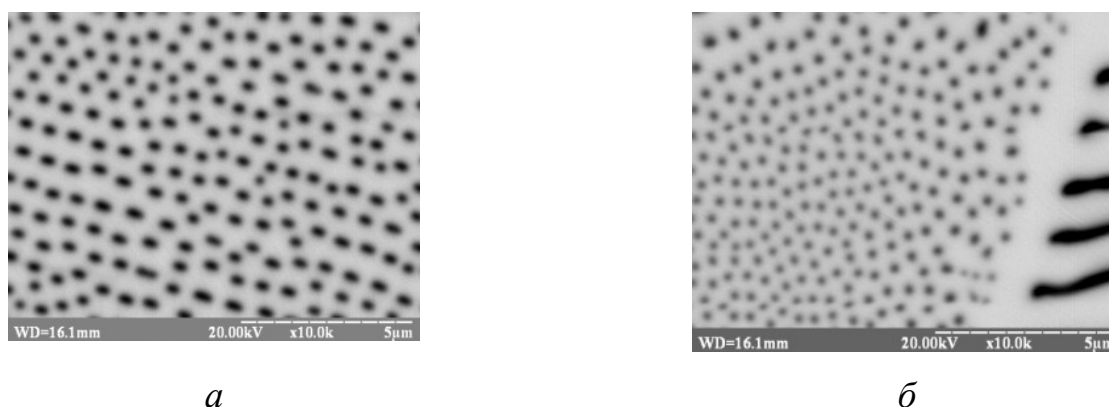


Рисунок 5.3 – Мікроструктура порошкового композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ після отримання (а) і відпалу при 1600°C (б)

Методом рентгенофазового аналізу у ПК композиті було виявлено фази: TiB_2 , LaB_6 , LaB_4 , $LaB_{6\pm x}$, а також невизначені фази із міжплощинними відстанями (d_{id}) 2.7519Å, 2.5799Å, 2.1882Å, 2.0864Å, які можуть відповідати іншим $LaB_{6\pm x}$ фазам [63] (рис.5.4). Параметри ґраток всіх фазових складових об'ємних композитів не відповідають їх рівноважному стану: всі фази перебувають у нерівноважному стані. Для МК групи після БЗП загальній вміст фаз TiB_2 і LaB_6 не відповідає евтектичному і відхиляється на 6–8 мас.% у МК групі та ≤ 5 мас.% у ПК композитах.

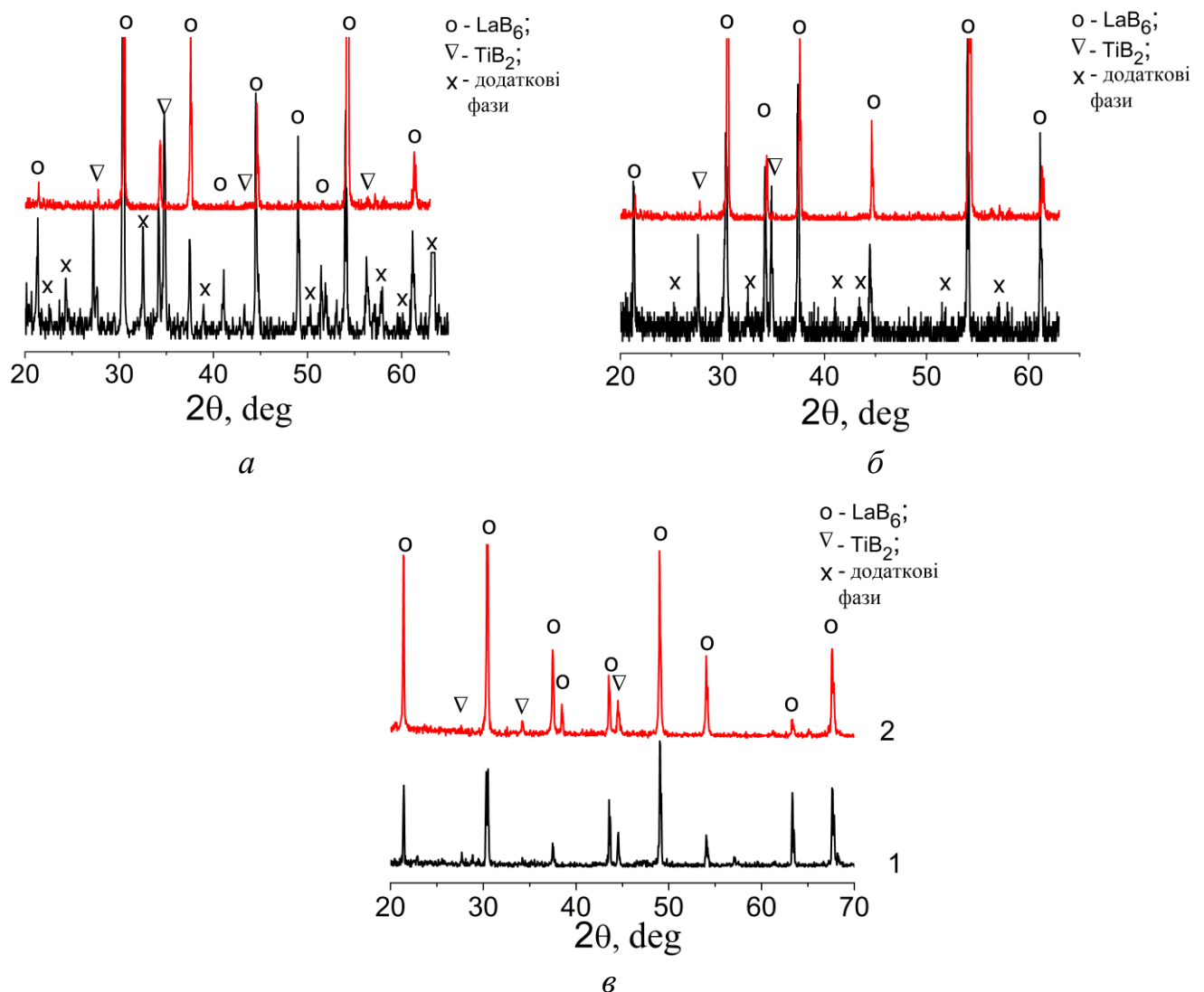


Рисунок 5.4 – Дифрактограми на полікристалічній (а), монокристалічній (б) затравках та порошкових (в) композитів LaB_6-TiB_2 після отримання (1) та відпалу при 1600°C (2)

У порошкоподібних композитах, отриманих методом відцентрового плазмового розпилення, на " θ -2 θ " дифрактограмах спостерігаються дві фази, які ідентифікуються, як стехіометричні LaB_6 і TiB_2 , а при мікроструктурних дослідженнях рідко зустрічається фаза LaB_4 . Об'ємний вміст нерівноважної фази LaB_4 (ICDD DB card number 01-071-0459) дещо зменшується з підвищенням температури відпалу у полікристалічних зразках. Для монокристалічних композитів рівноважний стан проявляється після відпалу при 1400°C протягом 1 год. Виміряна густина композитів до і після відпалу показана в табл.5.1. Густина нерівноважної фази LaB_4 $5,4 \text{ г/см}^3$ [63], коли теоретична густина евтектики LaB_6 - TiB_2 $4,67 \text{ г/см}^3$, яка порохована з використанням густини LaB_6 ($4,7 \text{ г/см}^3$) і TiB_2 ($4,5 \text{ г/см}^3$). Композити ПК групи мають густину близьку до теоретичної. Після відпалу композити МК групи мають закриту залишкову пористість $\sim 3\%$ після $0,71 T_{\text{пл}}$ (1 год), що типово для композитів, отриманих на монокристалічній затравці методом БЗП. Монокристалічні кристали TiB_2 мають дещо нижчу густину ($4,497 \text{ г/см}^3$), ніж полікристалічні ($4,52 \text{ г/см}^3$) [37].

Таблиця 5.1 – Густина і вміст невизначених фаз ПК композитів залежно від температури відпалу (1 год)

Температура відпалу	Фази, мас%		Густина, г/см^3
	Невизначена фаза	LaB_6 - TiB_2 МК композити	LaB_6 - TiB_2 ПК композити
БЗП	≤ 1	4.59	4.82
1200°C	$\ll 1$	4.57	4.68
1400°C	0	4.56	4.64
1600°C	0	4.53	4.63

Після відпалу фазовий склад ПК композитів близький до евтектичного (рис. 4.3) [44]. Атоми бору у процесі відновлення формують оксиди з низькою температурою плавлення і високою пружністю пари при 1000°C , які можуть

ефективно видалятися із зони взаємодії шляхом випаровування і подальшої конденсації на холодних стінках, виключаючи можливість виникнення зворотної реакції окислення.

Наявність LaB_4 у композитах $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, отриманих БЗП пояснюється надлишком La у вихідному порошку та випаровуванням бору (через наявність B_2O_3), цей ефект легко усувається додаванням аморфного бору до вихідних порошків [136]. У нашій роботі вміст LaB_4 фази зменшується в композиті після термічного відпалу, оскільки використовували надлишок B у вихідному складі порошків. Під час кристалізації атоми металу та бору з різним розміром і коефіцієнтом дифузії рухаються у напрямку кристалізації розплаву з різною швидкістю і співвідношення компонентів може відрізнятись від евтектичного. Завдяки різниці коефіцієнтів дифузії B, Ti і La сегрегація, що відбувається на фронті кристалізації, може призвести до накопичення надлишку атомів металу порівняно з евтектичним співвідношенням $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ і формування фаз LaB_4 , La_xB_6 , LaB_{x+6} . Диборид титану термодинамічно більш стабільний ніж LaB_6 , що вказує на те, що Ti буде першим вступати в реакцію з B, і, як наслідок, поряд з LaB_6 утворюється LaB_4 . Як повідомлялось у [137] гексаборид лантану отримується в результаті спільного нагрівання B і LaB_4 у вакуумі за $0,71 T_{\text{пл}}$ протягом 15 хв. Коли відпал $\geq 0,63 T_{\text{пл}}$, нерівноважна фаза LaB_4 зникає згідно з рівнянням: $\text{LaB}_4 + 2\text{B} = \text{LaB}_6$. Хоча вільний B не виявляється на мікроструктурі, він може бути присутнім в нестехіометричних $\text{LaB}_{6\pm x}$ чи $\text{TiB}_{2\pm x}$, що не може бути виявлено рентгенофазовим аналізом через область гомогенності. Напруження різного знаку можуть викликати більшу зміну градієнту хімічного потенціалу за об'ємом фазових складових композиту [37].

5.2 Залишкові напруження у композитах

У рівноважному стані композити $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ характеризуються міжфазними напруженнями, до яких при БЗП в умовах значних температурних градієнтів додаються залишкові температурні макронапруження. Залишкові напруження

змінюють міжплощинні відстані та зміщують положення дифракційних відбитків на « $\theta-2\theta$ » рентгенограмах залежно від знаку напруження. Вплив залишкових напружень більш помітний на відбитках під великими кутами. Для зменшення похибки оцінки залишкових напружень використовували Δd при $2\theta > 90^\circ$. Спершу проведемо обчислення міжплощинних відстаней, які спостерігаються в композитах внаслідок утворення залишкових напружень. За дифрактограмою були визначені експериментальні міжплощинні відстані в матриці (d'_{LaB_6}) та волокнах (d'_{TiB_2}) в інтервалі $20^\circ < 2\theta < 115^\circ$.

Оцінка залишкових макронапружень визначалися за законом Гука (2) [136]:

$$\sigma = (-E/\mu) (\Delta d/d), \quad (5.1)$$

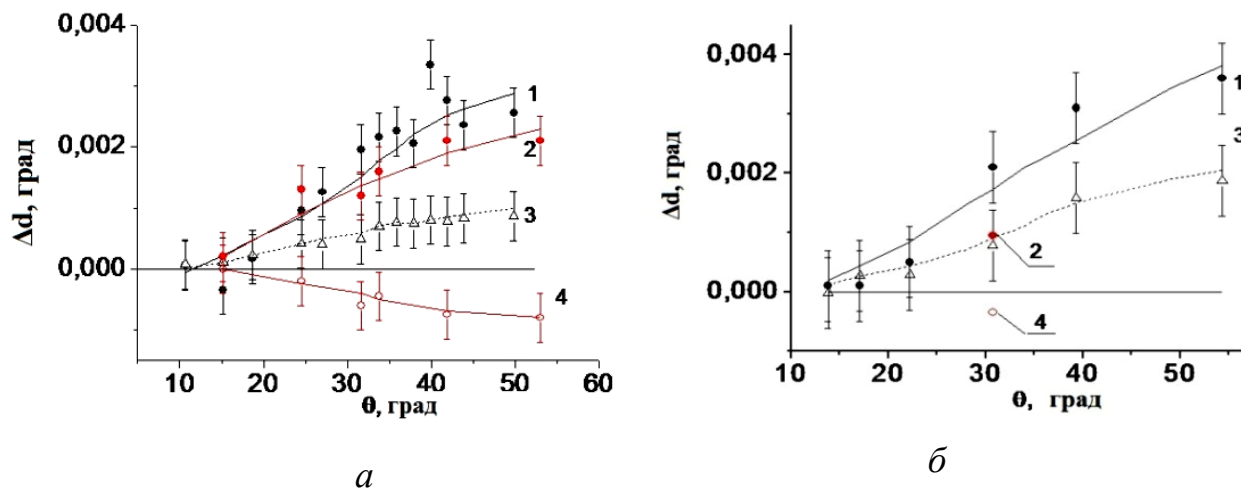
де E – модуль пружності,

μ – коефіцієнт Пуассона.

Для ґраток LaB_6 та TiB_2 провели розрахунки міжплощинних відстаней: для кубічної фази LaB_6 за експериментальним значенням параметра ґратки «а» по відбитку $\{100\}$ ($2\theta \cong 21.34^\circ$) (d_{LaB_6}), а для гексагональної фази TiB_2 за параметрами «а» (відбиток (100), $2\theta \cong 34.18^\circ$) та «с» (відбиток (002), $2\theta \cong 38.34^\circ$) (d_{TiB_2}). Таким чином розраховали міжплощинні відстані для LaB_6 та TiB_2 за умов їх хімічного складу, що утворився після БЗП, та у відсутності залишкових напружень. Різниця Δd_1 ($\Delta d_1 = d'_{\text{LaB}_6} - d_{\text{LaB}_6}$) і Δd_2 ($\Delta d_2 = d'_{\text{TiB}_2} - d_{\text{TiB}_2}$) визначає нижню границю залишкових макронапружень в фазах LaB_6 та TiB_2 .

На рисунку 5.5 подано зміну значень Δd_1 і Δd_2 , як функцію від кута відбиття ($\Delta d \sim f(\theta)$). Після БЗП значення Δd_1 і Δd_2 мають значну розбіжність, яка збільшується із кутом відбиття. Із відпалами розбіжності значень Δd_1 і Δd_2 зменшуються. Значення функцій $\Delta d \sim f(\theta)$ для композитів МК та ПК груп має не монотонний характер. Зі збільшенням кута θ Δd – збільшується за величиною. Для зразків,

перпендикулярних напрямку пересування зони плавлення (поперечних перерізів композитів) експериментальні значення міжплощинних відстаней для LaB_6 і TiB_2 (d'_{LaB_6} , d'_{TiB_2}) більші, чим d_{LaB_6} , d_{TiB_2} для стану без залишкових напружень і має місце розтяг. У зразках вирізаних вздовж напрямку пересування зони – протилежні зміщення і має місце стиснення.



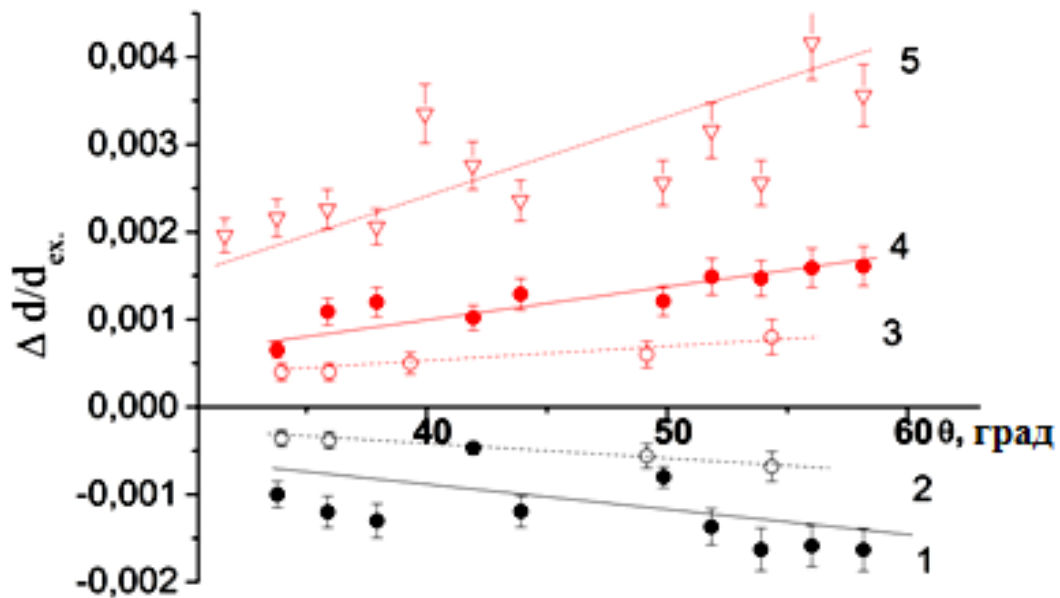
1, 2, 3 – для зразків перпендикулярних напрямку пересування зони; 4 – вздовж напрямку пересування зони; 1, 3 – для ПК композитів; 2,4 – для МК композитів

Рисунок 5.5 – Значення Δd для матриці LaB_6 (а) і волокон TiB_2 (б) після БЗП (1,2,4) та відпалу при 1200°C (3)

У МК і ПК композитах для одних і тих самих відбитків (площин) абсолютні значення Δd дещо різняться. Ми припускаємо, що ця різниця головним чином пов'язана із крупнокристалічним станом ПК зразків та текстурованим станом МК зразків. Особливий структурний стан зразків є чинником не монотонного характеру функції $\Delta d \sim f(\theta)$ як за рахунок недостатнього усереднення відбитків на « $\theta-2\theta$ » рентгенограмах, так, імовірно, нерівномірності напруженого стану за різними кристалографічними напрямками.

Залишкові напруження порошкового композиту вимірювали зі шліфа та з поверхні. Зміна параметрів $\Delta d/d_{\text{ex}}$ для матриці та волокон у порошковому композиті

показана на рисунку 5.6. Відношення $\Delta d/d_{ex}$ з кутом θ для матриці і волокон зростає на поверхні порошку і зменшується на полірованій поверхні.



1, 2 – поверхня; 3,4,5 - шліф

Рисунок 5.6 – Відносна зміна міжплощинних відстаней ($(d_{cal.}-d_{ex.})/d_{ex.}$) для матриці LaV_6 (1, 4, 5) і волокон TiB_2 (2, 3) порошкового (1, 2, 3, 4) і об'ємного композитів (5)

Оцінка залишкових напружень для матричної фази проводилися для $\{400\}$ відбитка. Використовуючи теоретичні значення $E = 490$ ГПа, $\mu = 0,3$ та експериментальні Δd , отримуємо напруження розтягу $\sigma \sim 4,7$ ГПа у матричній фазі. У волокнах TiB_2 для оцінки σ обирали відбиток (211) і значеннях $E = 570$ ГПа, $\mu = 0,3$, $\Delta d = -0,0016\text{\AA}$, $d = 0,947\text{\AA}$, напруження розтягу оцінені як $\sigma \sim 3,2$ ГПа. Розрахунки макронапружень в об'ємних і порошкових зразках перпендикулярних напрямку пересування зони для відбитків $\{400\}$ LaV_6 та (211) TiB_2 подані у таблиці 5.2.

Значення залишкових напружень, близькі до порошкоподібного композиту, спостерігаються у композиті, вирощеному на затравці (100), а вищі – для

полікристалічних та (111) композитів. Крім того, слід зазначити, що в об'ємних композитах значні коливання значень залишкових напружень, а також їх знак в різних площинах.

Таблиця 5.2 – Експериментальні значення залишкових макронапружень в об'ємних та порошкових композитах у початковому стані та після відпалів

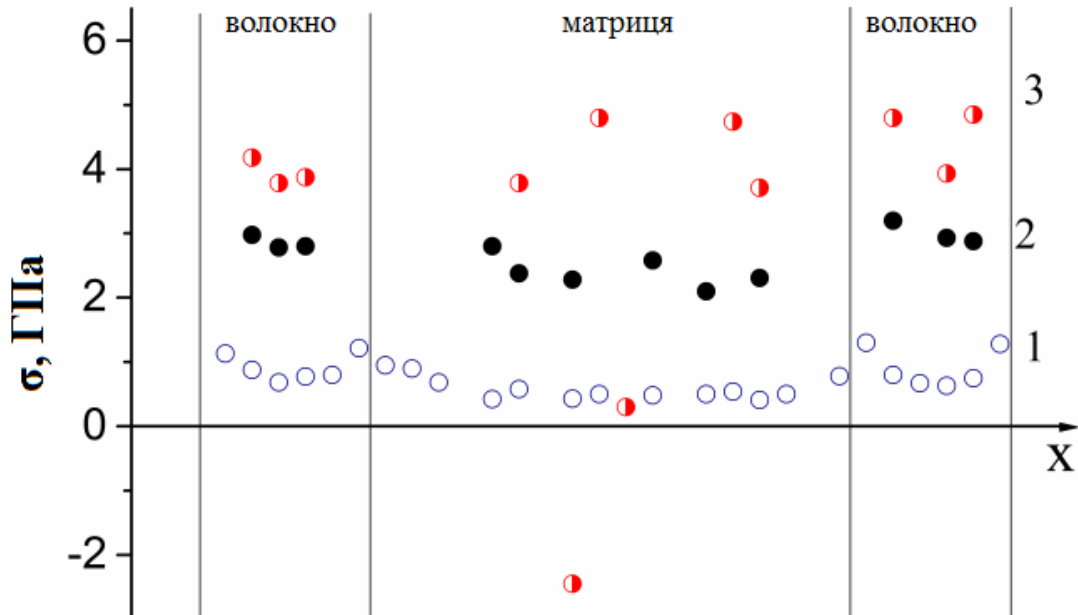
Фаза	Об'ємний композит						Порошок	
	Залишкові напруження						Залишкові напруження	
	БЗП, $\Delta \sigma \pm 0,3 \div 1,5$ ГПа			Відпал 1600°C, $\Delta \sigma \pm 0.1-0.15$ ГПа			Розпилення, $\Delta \sigma \pm 0.1 \div 0.2$ ГПа	Відпал 1600°C, $\Delta \sigma \pm 0.1-0.15$ ГПа
	(100)	(111)	Полікристал	(100)	(111)	Полікристал	2,8	1,5
LaB ₆	2,2	7	4,7	0,7	2	0,9		
TiB ₂	0,3	2,4	2,2	0,25	0,3	0,6	1,8	0,2

Ця особливість добре проявляється при вимірюванні залишкових напружень методом $\sin^2\psi$, коли зміщення максимуму інтенсивності (або центру тяжіння відбитків) нелінійно змінюється з кутом нахилу ($\sin^2\psi$) зразка.

На рисунку 5.7 показано відхилення значень залишкових напружень у матричній фазі та у волокнах, отриманих моделюванням [11], а також у порошковому та об'ємному (111) композитах LaB₆-TiB₂ за методом $\sin^2\psi$. Залишкові напруження у зразках вздовж напрямку пересування зони були від'ємні і за абсолютними значеннями близькі до напружень розтягу в зразках, перпендикулярних напрямку пересування зони.

Із відпалами залишкові макронапруження суттєво зменшуються і вже після відпалу 1200°C протягом 1 год. вони падають в ~ 1,5 рази.

За нашими даними в матричній фазі і волокнах після БЗП утворюються усереднені макронапруження розтягу.



1 – $\text{LaV}_6\text{-ZrB}_2[111]$; 2 – порошковий композит $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$; 3 – $(111) \text{LaV}_6\text{-TiB}_2$

Рисунок 5.7 – Розподіл радіальних напружень вздовж осі x. Лінії вказують на знаходження границі розділу матриця-волокно

Але за різними напрямками вони можуть суттєво відрізнитися, тому методом нахилу були отримали додаткові результати щодо макронапруження в різних кристалографічних площинах (рис. 5.8). Значення макронапруження за методом нахилу більші ніж за методом зсуву. Можливо, і для полікристалічних композитів ПК групи із розміром зерен $\sim 250 \times 80$ мкм недостатнє усереднення за зернами за методом нахилу, оскільки він виконується без обертання зразка. На наш погляд, важливим є різний знак для макронапружень (розтяг і стиснення) за різними кристалографічними напрямками. Крім того, методом « $\sin^2\psi$ » було визначено не лінійну зміну положення центра тяжіння (і також максимуму інтенсивності) відбитка із кутом нахилу, що означає або велику похибку визначення макронапружень (до 50%) або існування напружень зсуву.

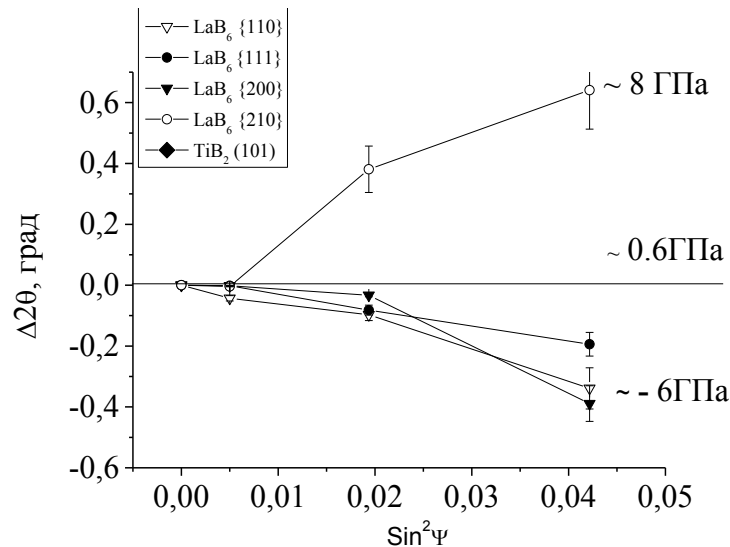


Рисунок 5.8 – Зміна макронапружень у різних площинах, визначення методом нахилу " $\sin^2\psi$ " для композитів МК групи

Можна припустити, що методом нахилу в цьому випадку вимірюються макронапруження окремих зерен, а не усереднене значення і зерна мають складнонапружений стан, який пов'язаний із конкретною кристалографічною орієнтацією зерен у зразку відносно напрямку максимального температурного градієнту, згідно із законом Шмідта–Боаса.

Хімічна невідповідність фазових складових композитів до рівноважного їх стану визначалась за значеннями параметрів ґраток після БПЗ та відпалів відбиткам щодо табличних значень: для LaB₆ за картою ICDD's DB-2 01-074-8053 та TiB₂ за картою ICDD's DB-2 01-085-2083. Параметр ґраток у матричній фазі та волокнах ПК та МК композитів, отриманих БЗП, менші, ніж для рівноважного стану. На рисунку 5.9 показана різниця (Δa) між експериментальними параметрами « $a_{\text{експ.}}$ » ґраток LaB₆ та TiB₂ та значеннями « $a_{\text{рівнов.}}$ » в рівноважному стані для цих фазових складових композиту $\Delta a = a_{\text{експ.}} - a_{\text{рівнов.}}$

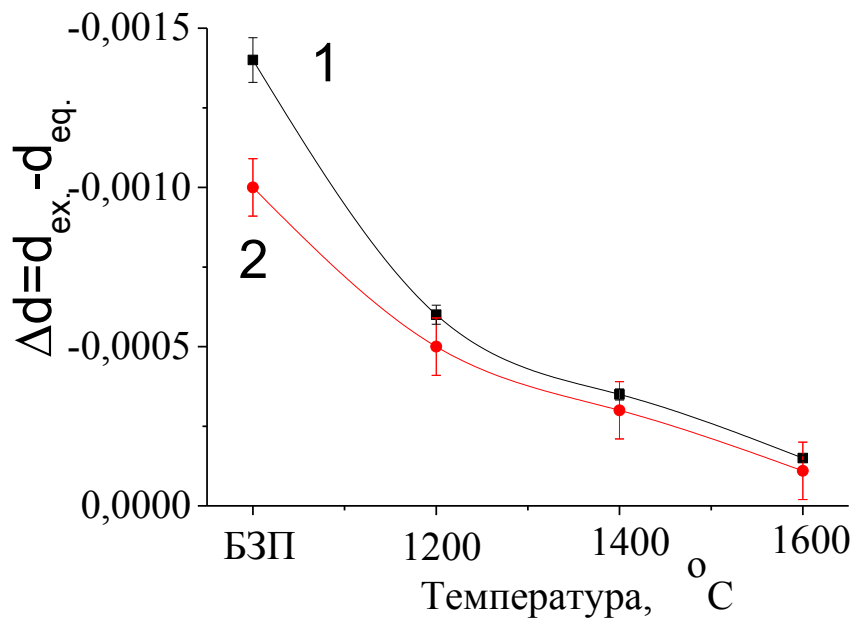


Рисунок 5.9 – Зміна параметра ґратки LaB_6 (1) та міжплощинної відстані «а» для TiB_2 (2) при відпалах композита $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ порівняно із рівноважним станом

Із відпалами Δa зменшується особливо значною мірою після відпалу при 1200°C . На нашу думку це пов'язано із усуненням невизначених фазових складових, зменшенням вмісту нерівноважної фази LaB_4 та утворенню рівноважного евтектичного складу керамічного композиту, що відповідає і мікроскопічним дослідженням.

Ширина відбитків дифракційних максимумів фазових складових ПК та МК композитів (FWHM, β) після БЗП та відпалів в залежності від кута відбиття подана на рисунку 5.10. FWHM і β у кожній фазовій складовій залежать від мікронапруження та розміру ОКР [136]. Найбільшою особливістю значень FWHM в фазових складових композитів ПК і МК після БЗП є суттєва їх неоднорідність за кутами відбиття в матричній фазі і рівномірність у волокнах. Методом Стокса-Вільсона із застосуванням програмного забезпечення дифрактометра Ultima IV значення FWHM та β розділялись на складові, що пов'язані із мікронапруженнями (FWHM') та ОКР (β').

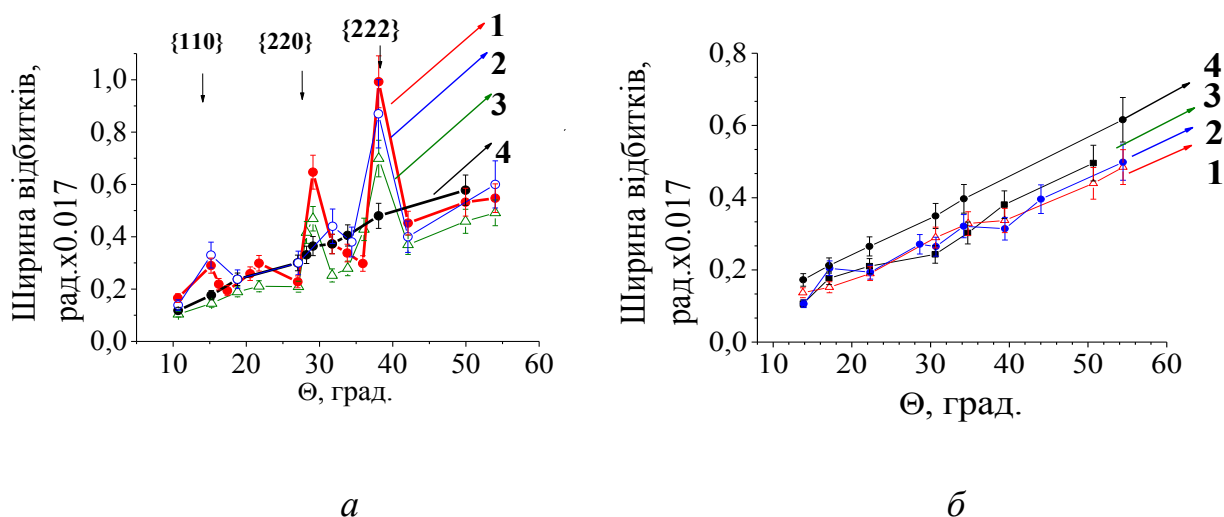


Рисунок 5.10 – Зміна ширини відбитків у компонентах композиту LaB_6 (а) і TiB_2 (б) для полікристалічного (1, 3, 4) та монокристалічного (2) композитів; 1, 2 -БЗП, 3 – відпал при 1400°C , 1 год., 4 – 1600°C , 2 год

Мікронапруження ($\sigma_{\text{мікр.}}$) та розмір ОКР (D_{CSR}) визначали за формулами [130]:

$$\sigma_{\text{мікр.}} = (-E/\mu)(\text{FWHM}'/4\text{tg}\theta), \quad (5.2)$$

$$D_{\text{CSR}} = K\lambda/(\beta' \times \text{Cos}\theta), \quad (5.3)$$

де K – коефіцієнт, ~ 1 ;

$\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, $1,54 \text{ \AA}$.

Внаслідок значних коливань ширини дифракційних максимумів із кутом відбиття в матричній фазі після БЗП (рис.5.10а, кр.1,2) мікронапруження в різних кристалографічних напрямках суттєво відрізняються і становлять $\sigma_m = 2,45 \pm 1,04 \text{ ГПа}$. Із відпалами залежність ширини дифракційних максимумів від кута θ стає більш плавною (рис.5.10а, кр.3), різниця мікронапруження в різних напрямках зменшується. При відпалі 1600°C 2 год. напруження спадають у 6-7

разів. У фазі TiB_2 в полікристалічному та монокристалічних композитах FWHM змінюється лінійно з кутом дифракції (рис.5.10 кр.1, 2, 3, 4) і розраховані мікронапруження становлять $\sigma_m \sim 1,75 \pm 0,5$ ГПа. Із відпалами мікронапруження в цій фазі зберігаються приблизно на одному рівні до режиму $1600^\circ C$ 2год., коли вони зменшуються в 2-4 рази. Розраховані розміри ОКР для LaB_6 і TiB_2 наведені в таблиці 5.3. Розмір ОКР після БЗП в фазі LaB_6 перебуває в діапазоні 40 ± 17 нм. та збільшується із відпалами вдвічі при меншому розкиді (80 ± 5 нм). Для фази TiB_2 розмір ОКР зберігаються практично незмінними до температури відпалу $1600^\circ C$, 1 год. При відпалі за температури $1600^\circ C$, 2 год. розмір ОКР зменшується для волокон.

Таблиця 5.3 – Розраховані значення ОКР в об'ємних композитах у початковому стані та після відпалів (1 год)

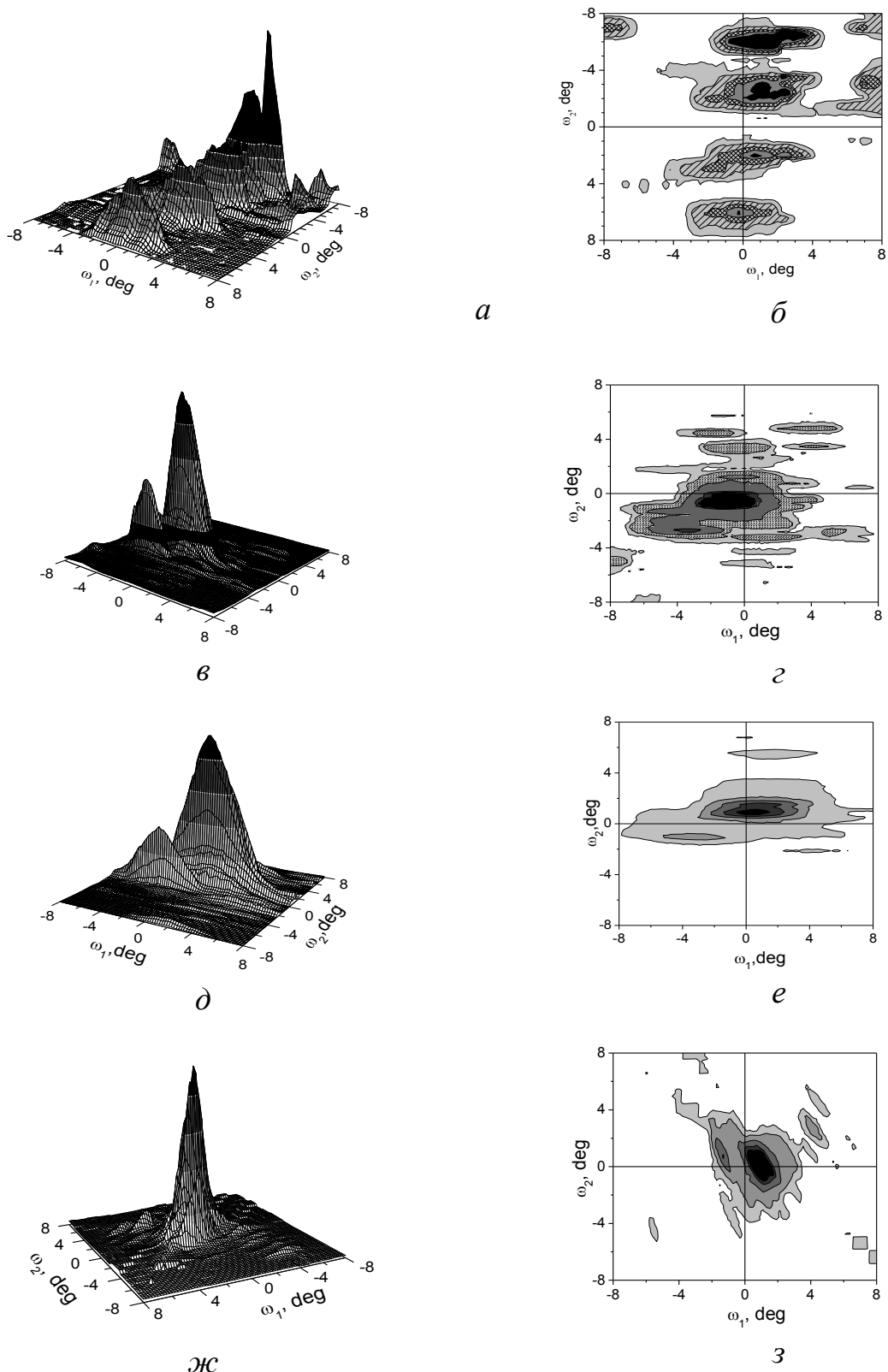
Фаза	ОКР, нм									
	Полікристалічна затравка				Монокристалічна затравка {111}		Монокристалічна затравка {100}		Порошковий композит	
	БЗП	1200°C	1400°C	1600°C	БЗП	1600°C	БЗП	1600°C	Поч.стан	1600°C
LaB_6	40±17	45±12	75±5	71±4	40±7	75,7±6	-	-	66 ±3	57±3
TiB_2	72±12	67±10	63±9	55±9	82,2±24	67±10	-	-	22±2	18±2

При відпалі частина міжфазних дислокацій, яка виникла внаслідок пластичної деформації фазових складових, пересувається в матричну фазу та волокна. У матричній фазі, де спостерігається суттєва неоднорідність розподілу напружень, що викликана неоднорідністю розподілу дислокацій різних систем, ці дислокації разом із винятково матричним дислокаційним ансамблем, при нагріванні мігрують та анігілюють, що збільшує розмір ОКР у матричній фазі об'ємних композитів $\sim 1,8-1,9$ рази після відпалу $1600^\circ C$. Зміна розмірів ОКР в волокнах TiB_2 значно менша (зменшення в $\sim 1,15-1,25$ рази після відпалу $1600^\circ C$) та може залежати від середнього діаметру ОКР, отриманого при кристалізації, тому що цей розмір

визначає внутрішню дислокаційну структуру волокон. У волокнах більшого діаметру розмір ОКР повинен збільшуватися, разом із зменшенням густини дислокацій в об'ємі волокон. У волокнах невеликого діаметру ($< 0,3$ мкм) міжфазні дислокації можуть утворювати ОКР, оскільки об'ємні дислокації в волокнах такого розміру перебувають в рівноважному стані. У порошковому композиті в матричній фазі із відпалами також спостерігається незначне зменшення розміру ОКР ($\sim 1,15-1,16$ разу), мабуть із тієї ж причини щодо рівноважного стану дислокаційного ансамблю.

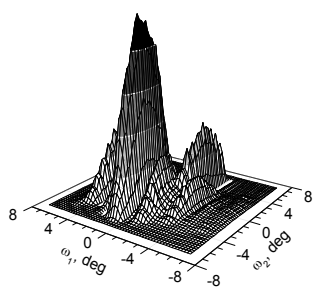
5.3 Субструктура фазових складових композиту

Формування структури композитів відбувається під зовнішніми та внутрішніми напруженнями. Особливості структурного стану фазових складових LaB_6 і TiB_2 в об'ємних і порошкових композитах $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ вивчалася по азимутальним (перпендикулярно дифракційному вектору " \mathbf{q} ") розподілам інтенсивності ($I_{\mathbf{q}\perp}$). Типові результати розподілів $I_{\mathbf{q}\perp}$ подані на рисунках 5.11 та 5.12. Характерним для зерен матричної фази після БЗП для МК і ПК композитів (рис. 5.11 а, б і 5.12 а, б) є утворення відбитків, видовжених (на $12\pm 4^\circ$) в одному із азимутальних напрямків ($\delta\mathbf{q}_{\perp 1}$) і значно менших ($6\pm 2,5^\circ$) у перпендикулярному ($\delta\mathbf{q}_{\perp 2}$) напрямку. У напрямку максимальної розорієнтації падіння інтенсивності між відбитками падає близько до нульового рівня. У такому випадку структуру визначають, як фрагментовану [137-138]. Окремі фрагменти розорієнтовані в протилежному до максимального розвороту структури зерен, і складаються із субзерен (комірок), які в свою чергу також мають дислокаційну структуру. Особливістю структурного стану матричної фази є утворення багаторівневої субструктури при спрямованій кристалізації композитів у досліджених умовах.

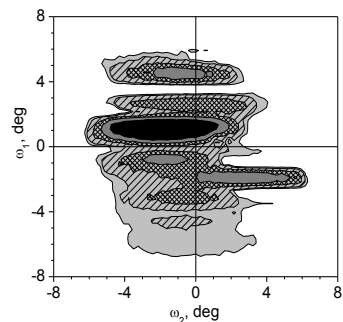


а, б – БЗП; *в, з* – 1200°C; *д, е* – 1400°C; *ж, з* – 1600°C

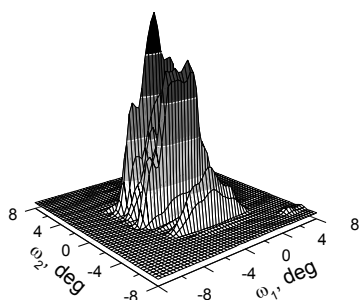
Рисунок 5.11 – Типові розподіли $I_{q\perp}$ для компоненти LaV_6 композитів на монокристалічній затравці



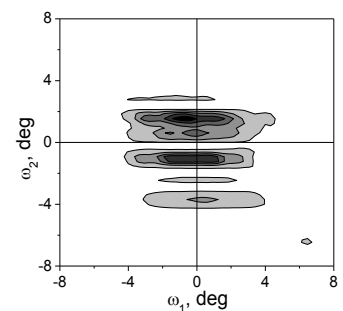
a



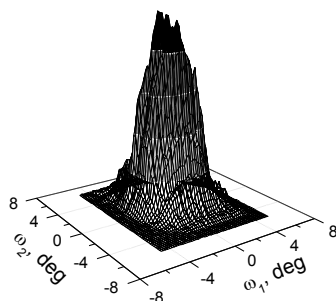
б



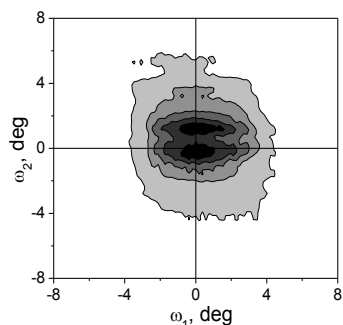
в



г



д



е

a, б – БЗП; в, г – 1200°C ; д, е – 1600°C

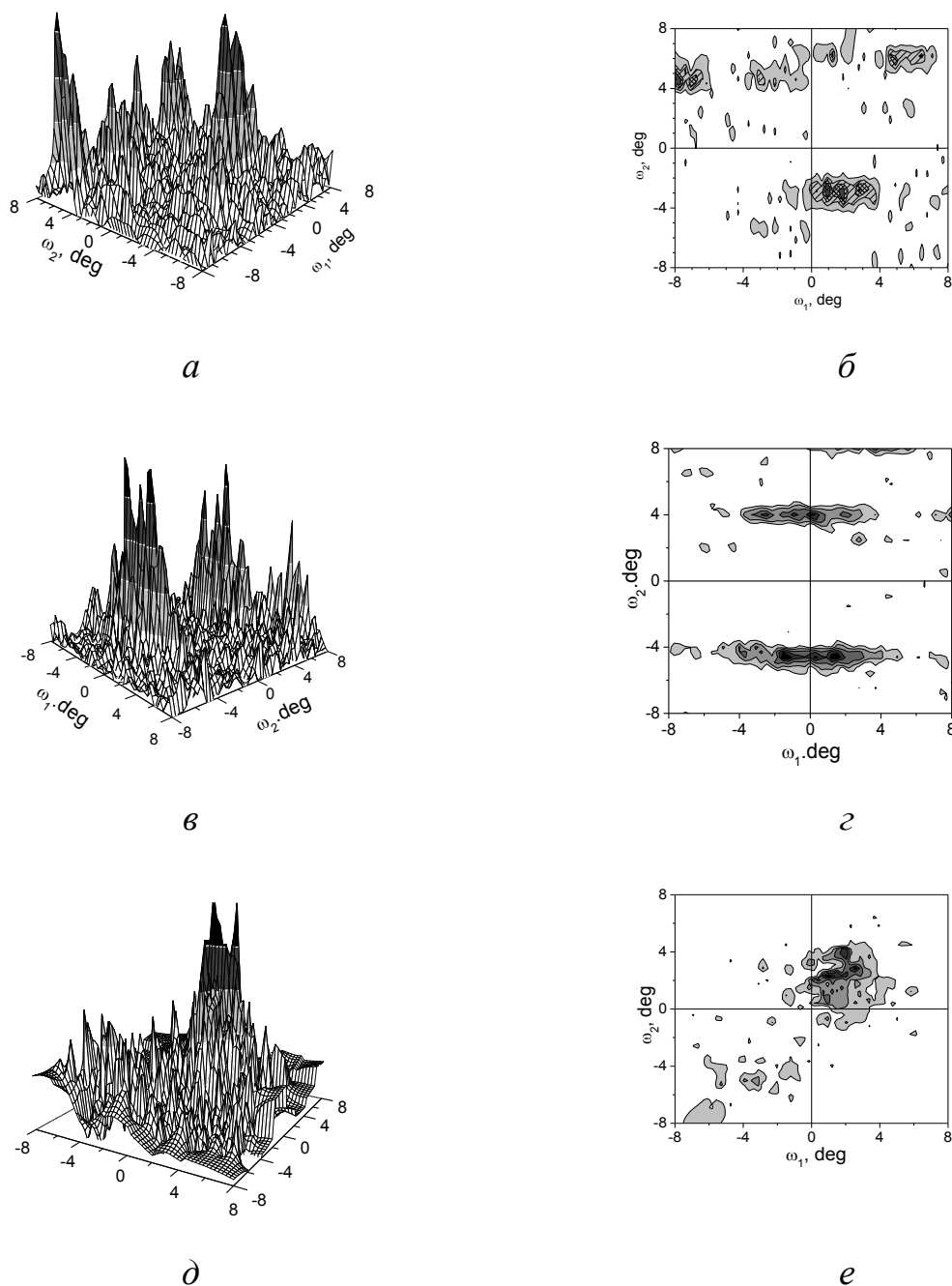
Рисунок 5.12 – Типові розподіли $I_{q_{\perp}}$ для компоненти LaV_6 композитів на полікристалічній затравці

Характер розподілів $I_{q_{\perp}}$ в композитах на моно і полікристалічних затравках подібні, а інтегральна природа вимірювання кутів розорієнтації сусідніх фрагментів (а також комірок) передбачає необхідність збільшення обчислених за розподілами $I_{q_{\perp}}$ характеристик субструктури на фактор усереднення $\sim 1,4$ [138].

Після відпалів розподіли $I_{q_{\perp}}$ для компоненти LaV_6 композитів змінюються таким чином, що видовження відбитків у різних напрямках поступово зрівнюються. Зникає розмежування відбитків на окремі частини, зменшуються коливання інтенсивності в розподілах $I_{q_{\perp}}$. Фрагменти об'єднуються, зменшується густина надлишкових дислокацій, зникає різниця в кутах розорієнтації субструктур різного рівня. Зі збільшенням температури і часу відпалу ширина розподілів $I_{q_{\perp}}$ відбитків значно зменшується (до $3 \pm 1,2^{\circ}$), а коливання інтенсивності не перевищують $5 \pm 3\%$, що відповідає зникненню орієнтованих мікронапружень. Змінюється форма розподілів вздовж азимутальних напрямків $q_{\perp 1}$ і $q_{\perp 2}$ – зникає дзвіноподібна (столоподібна) форма розподілу інтенсивності і виникає близька до гаусовської. У відповідності до джерел [139-140] матрична фаза в композитах із відпалами досягає рівноважного субструктурного стану. Цей стан зразки ПК групи досягають за меншої температури та часу відпалу порівняно із композитами групи МК.

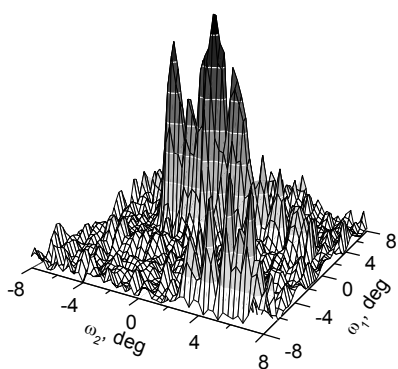
Розподіли $I_{q_{\perp}}$ для армуючих волокон композитів на моно та полікристалічних затравках після БЗП та відпалів подібні і відрізняються від матричної фази (рис.5.13, 5.14) в першу чергу, меншим розкидом кристалографічних орієнтацій опромінених об'ємів, та напрямками переважної розорієнтації. Для волокон відбитки після БЗП значно дрібніші за розмірами від матричної фази, розташовуються окремо один від одного і переважно мають коливання інтенсивності 10-20%. Розподіли $I_{q_{\perp}}$ відповідає меншому об'ємному розміру та розкиду по кристалографічній орієнтації волокон у зернах матричної фази. Після БЗП одночасно спостерігаються розподіли $I_{q_{\perp}}$ неоднорідні як за площиною, так і за об'ємною формою інтенсивності: є відбитки, розорієнтовані границями $0,2^{\circ}$ - $0,5^{\circ}$ та відбитки із більш плавною розорієнтацією де границі $\sim 0,1^{\circ}$. Це відповідає матеріалу, для якого близькі розміри та кути розорієнтації волокон переважно в одному із азимутальних напрямків [139]. Напрямок максимальної розорієнтації, найбільш вірогідно визначається напрямком максимального температурного градієнту. Із відпалами характеристики розподілів $I_{q_{\perp}}$ суттєво не змінюються: залишаються розподіли $I_{q_{\perp}}$ із границями від $0,1^{\circ}$ - $0,5^{\circ}$ та дзвіноподібною (столоподібною) формою інтенсивності в одному із азимутальних

напрямків і гаусівською із значно меншою напівшириною в іншому напрямку. Для температури відпалу 1600°C можна відзначити більш однорідну кристалографічну орієнтацію волокон у зернах матричної фази.

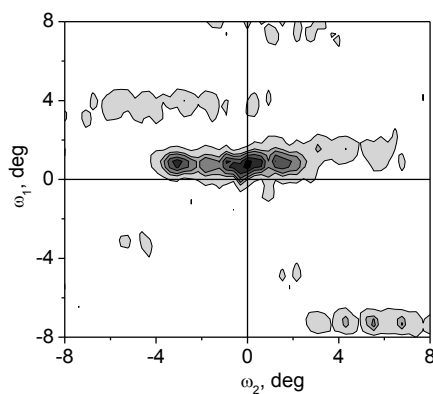


a, б – БЗП; *в, з* – 1200°C 1 год; *д, е* – 1600°C

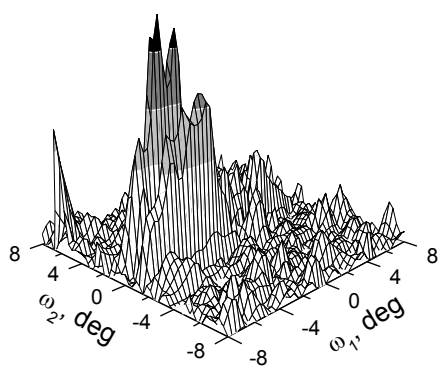
Рисунок 5.13 – Типові розподіли $I_{q_{\perp}}$ для компоненти TiB_2 композитів на монокристалічній затравці



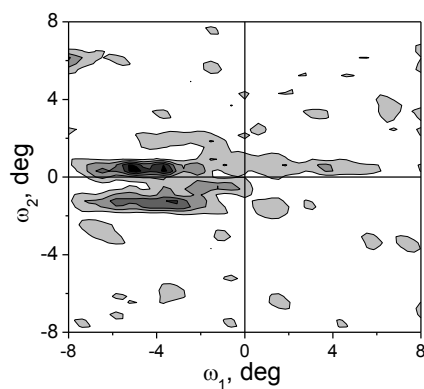
a



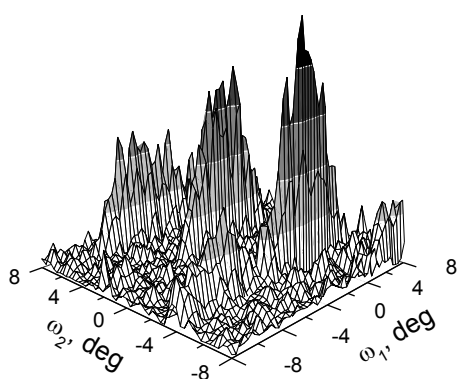
б



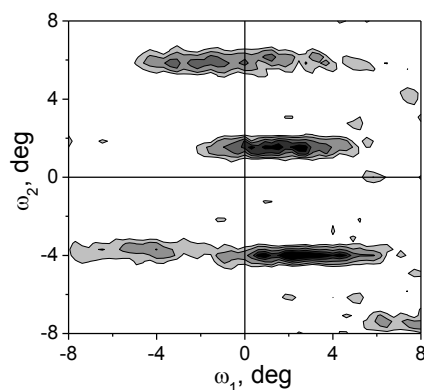
в



г



д

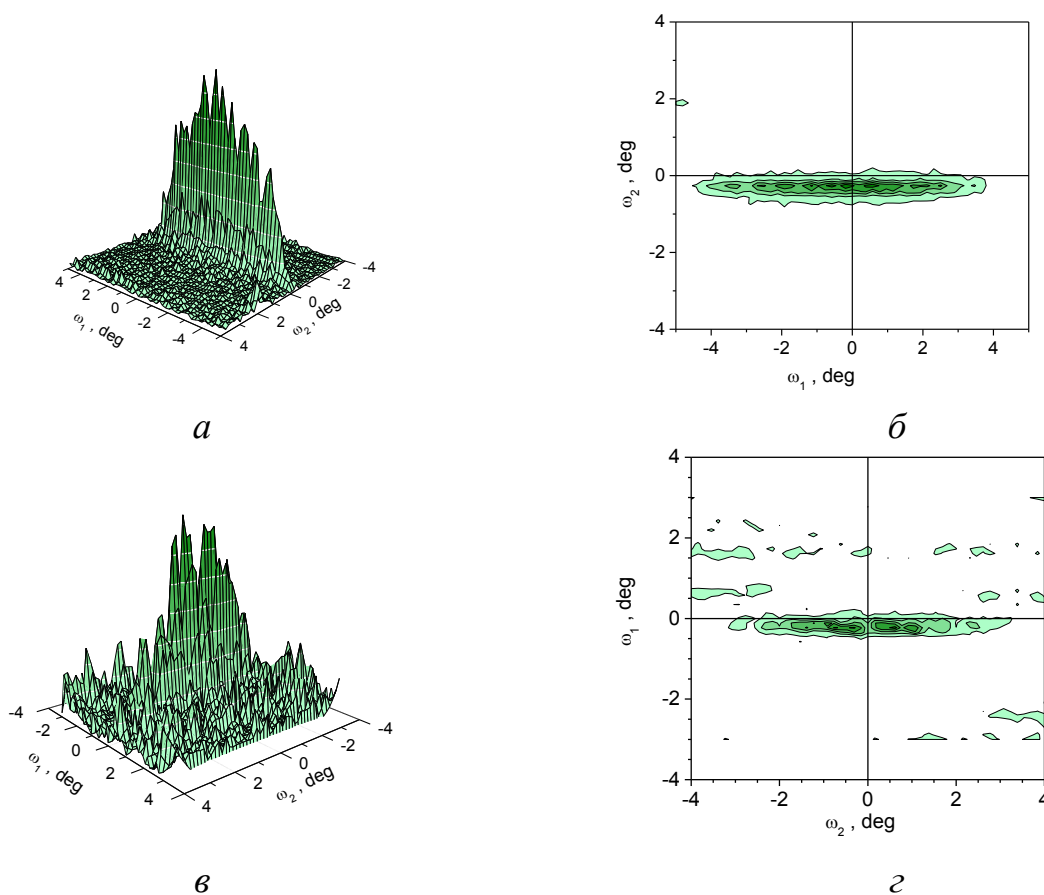


е

a, б – БЗП; в, г – 1200°C; д, е – 1600°C

Рисунок 5.14 – Типові розподіли $I_{q\perp}$ для компоненти TiB_2 композитів на полікристалічній затравці

У порошкових композитах субструктура матричної фази після розпилення є однонаправлено розорієнтованою із утворенням в об'ємі (4-8) субграниць із кутами розорієнтації меншими за $0,35^\circ$ (рис. 5.15 *a*). Така субструктура подібна структурі субзерен монокристалів після високотемпературного відпалу.

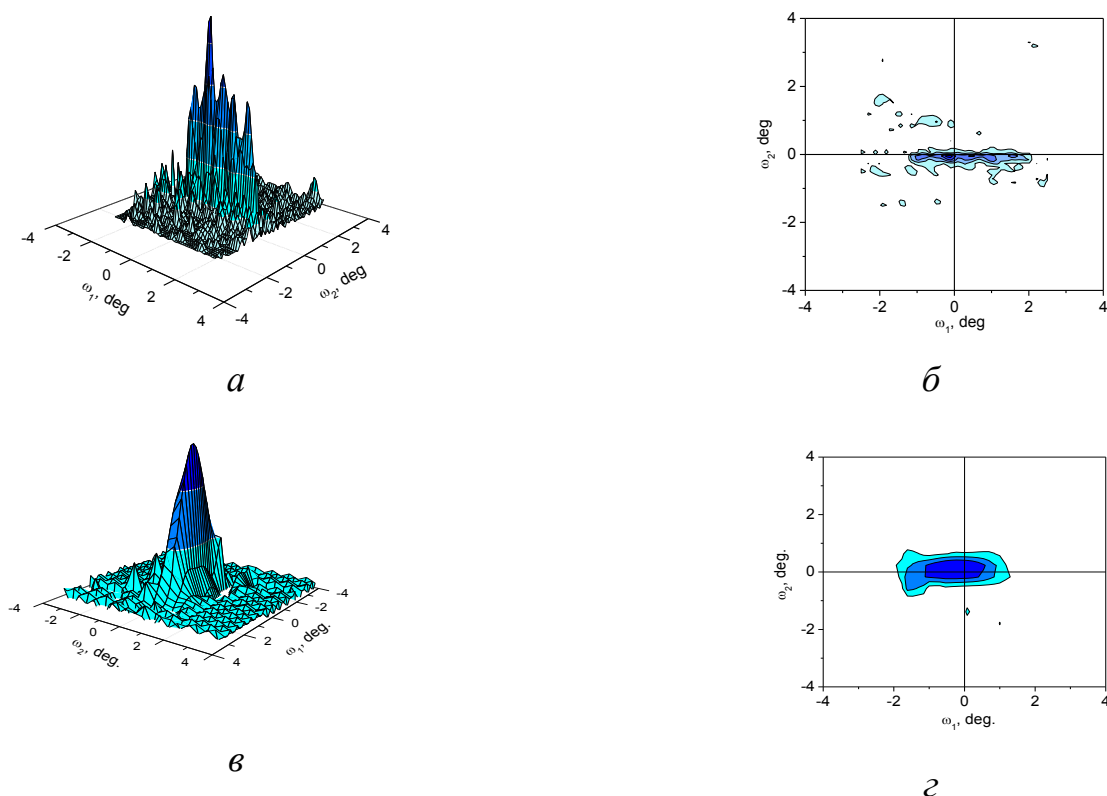


a, б – БЗП; *в, г* – 1600°C

Рисунок 5.15 – Типові розподіли $I_{q\perp}$ для компоненти LaV_6 порошкових композитів

Розподіл кристалографічних орієнтацій волокон в матричній фазі співпадає із розкидом орієнтацій субзерен матричної фази (рис.5.16 *a, б*). Після відпалу (1600°C) в матричній фазі порошкового композиту загальна розорієнтація зберігається (рис.5.16 *в, г*), а дослідження форми розподілу $I_{q\perp}$ в протилежних напрямках (ω_1, ω_2) дозволяє відзначити зміну кристалічної будови волокон в порошковому композиті.

Волокна із відпалами збільшують гостроту кристалографічної орієнтації (положення за напрямками) в матричній фазі.



a, б – БЗП; *в, з* – відпал 1 год при 1600°С

Рисунок 5.16 – Типові розподіли $I_{q\perp}$ для компоненти LaV_6 порошкових композитів

5.4 Орієнтація матриці об'ємних і порошкових композитів після отримання і відпалів

Кристалографічну структуру об'ємних (перерізу, перпендикулярному до напрямку вирощування) і порошкових композитів LaV_6-TiB_2 в початковому стані (після кристалізації) і після відпалу визначали за методом зйомки прямих полюсних фігур. Для зразків на монокристалічних затравках у початковому стані характерним є наявність переважної орієнтації для матричної фази LaV_6 , яку задає затравка. Крім того в об'ємі є зерна відмінної від основної орієнтації, які становлять

полікристалічну складову композиту (рис.5.17). Для зразків на $\{111\}$ затравці на полюсній фігурі $\{110\}$ компоненти LaV_6 після БЗП (рис.5.17 *а*) можна бачити найбільш сильні 3 відбитки, які за розташуванням відповідають орієнтації зразка $\sim \{111\}$ і значну кількість відбитків із їх різним просторовим положенням. Із відпалами кількість відбитків відхилених від основної орієнтації матричної фази скорочується (рис.5.17 *б*) і при відпалі 1600°C 1 год. (рис.5.17 *в*) матрична компонента композиту є суттєво текстурованою (квазі монокристалічною) із незначною кількістю зерен, відхилених від переважної орієнтації $\sim \{111\}$.

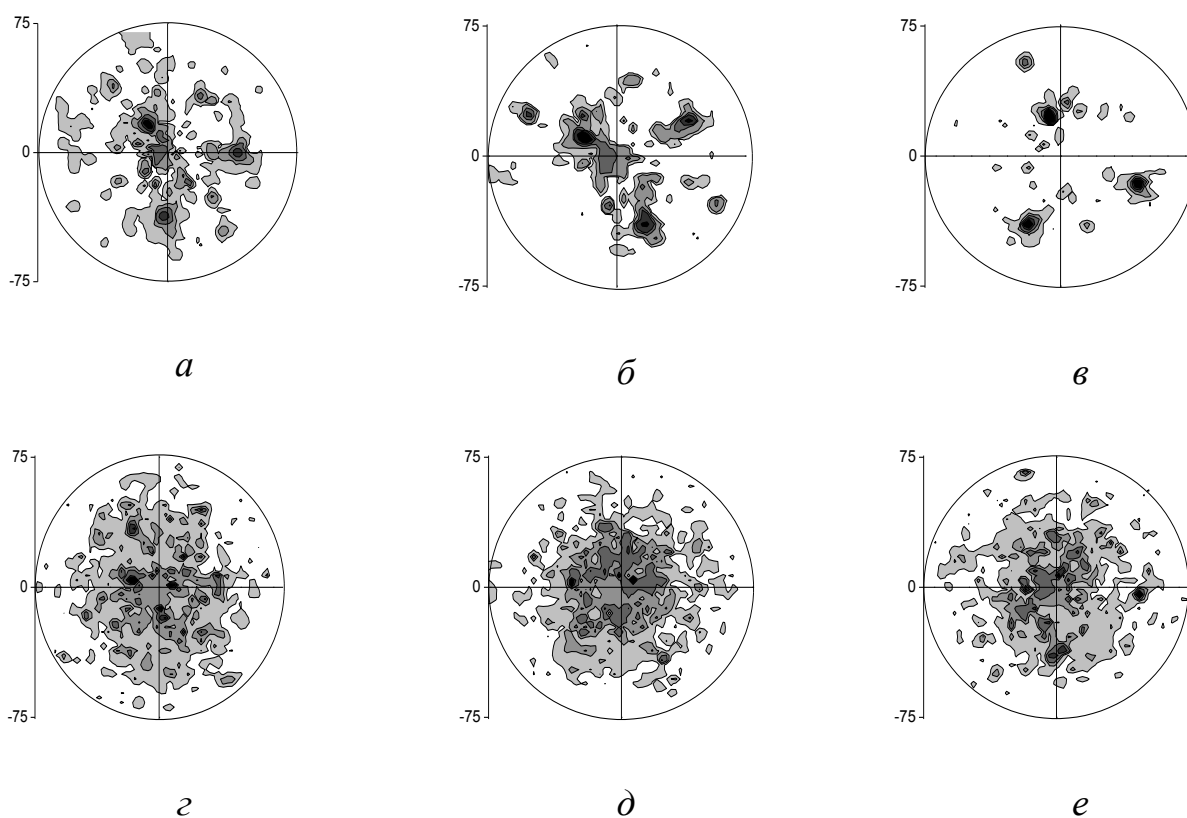


Рисунок 5.17 – Поліусні фігури компонентів композиту $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$ на $\{111\}$ затравці; компонента LaV_6 $\{110\}$ (*а, б, в*), компонента TiV_2 (101) (*z, д, е*); після БЗП (*а, z*) та після відпалів 1200°C (*б, д*) і 1600°C (1год.) (*в, е*)

Поліусні фігури TiV_2 для зразків на монокристалічних затравках після БЗП (рис.5.17*z*) для орієнтації затравки $\{111\}$ характеризуються хаотичним положенням

відбитків, що відображає відсутність переважної аксіальної орієнтації волокон в композиті. Це відповідає і металографічному дослідженню різної довжини перетину армуючих волокон із матрицею гексабориду лантану (рис.3.9). Із відпалами суттєвих змін орієнтаційного положення волокон дибориду титану в матриці гексабориду не відбувається (рис. 5.17 *д, е*). На рисунку 5.18 наведені полюсні фігури для матричної фази LaB_6 і армуючих волокон TiB_2 композитів для зразків, отриманих на полікристалічній затравці.

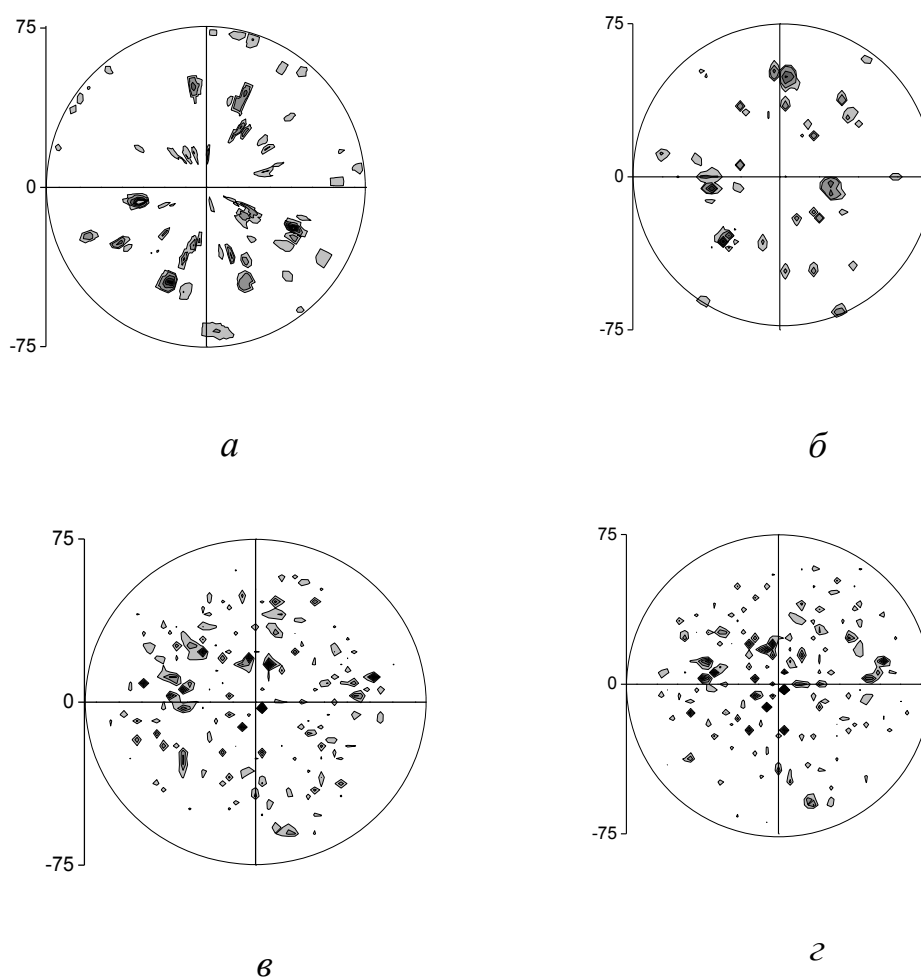


Рисунок 5.18 – Полюсні фігури компонентів композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ на полікристалічній затравці; компонента LaB_6 {110} (*a, б*), компонента TiB_2 (101) (*в, г*); після БЗП (*a, в*) та відпалу 1600°C 1год. (*б, г*)

Для зразків вирощених на полікристалічній затравці на полюсних фігурах для обох компонентів композиту після БЗП спостерігаємо ізольовані крупні відбитки матричної фази LaB_6 і значно менші за розміром відбитки від армуючих волокон TiB_2 . Після відпалів зберігається окреме не скореговане розташування відбитків компонентів LaB_6 і TiB_2 . Просторове положення цих відбитків відображає відсутність впливу відпалів на кристалографічну будову керамічного полікристалічного композиту.

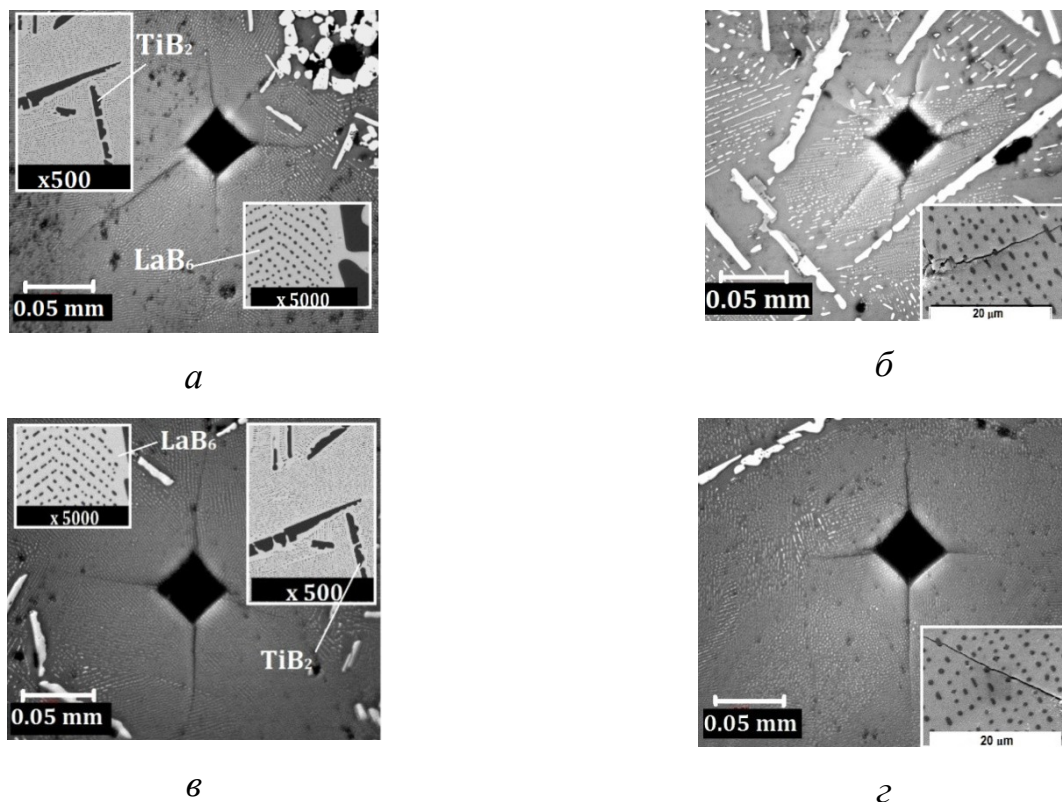
Кристалографічна орієнтація компонентів композиту вздовж вісі зразків (площини дослідження) визначається напрямком переважного росту компонентів. Для гексабориду лантану із кубічної ґраткою напрямком переважного росту – $\langle 100 \rangle$, а для дибориду титану із гексагональною ґраткою. В аксіальній площині кристалографічна орієнтація компонентів залежить від співвідношення параметрів міжплощинних відстаней. Для компонентів композиту LaB_6 і TiB_2 співвідношення параметрів міжплощинних відстаней (місфіт) має розбіг із найменшим розкидом $\geq 2\%$ в кількох напрямках (для напрямку $\langle 100 \rangle$ в LaB_6 : $d_{\langle 100 \rangle \text{LaB}_6} / 2d_{[101] \text{TiB}_2} \cong 2.2\%$; $d_{\langle 100 \rangle \text{LaB}_6} / 3d_{[102] \text{TiB}_2} \cong 0.9\%$; $d_{\langle 100 \rangle \text{LaB}_6} / 3d_{[111] \text{TiB}_2} \cong 1.1\%$; для напрямку $\langle 111 \rangle$ в LaB_6 : $d_{\langle 111 \rangle \text{LaB}_6} / 2d_{[201] \text{TiB}_2} \cong 1.4\%$; для напрямку $\langle 210 \rangle$ в LaB_6 : $d_{\langle 210 \rangle \text{LaB}_6} / 2d_{[211] \text{TiB}_2} \cong 1.8\%$). Тому у напрямку перпендикулярному росту композиту в зернах різної орієнтації спостерігаються групи волокон із різним кристалографічним сполученням і відсутня чітка аксіальна залежність орієнтації армуючих волокон від напрямку пересування зони, а також від орієнтації матричної фази, що і відображається на полюсних фігурах для TiB_2 . При мікроструктурних дослідженнях відпалених композитів LaB_6 - TiB_2 також спостерігаються групи волокон із різним напрямком у матричній фазі.

Для порошкових композитів їх об'єм утворений зернами різної орієнтації і матрична фаза не мають переважної орієнтації. Згідно із цим, волокна TiB_2 також хаотично орієнтовані. Відпали при 1600°C не впливають на вдосконалення кристалографічної орієнтації матричної компоненти і волокон в композитах. Основним чинником, що сприяє утворенню рівноважного евтектичного складу

керамічного композиту при відпалах є переміщення під дією залишкових напружень дислокаційних та інших дефектів переважно в об'ємі матричної компоненти композиту.

5.5 Механічні властивості

У композитах після БЗП і відпалів тріщини проходять крізь матричну фазу і оминають армуючі волокна. У композитах на монокристалічних затравках довжина тріщин більша, ніж у композитах вирощених на полікристалічній затравці, і ця різниця збільшується із навантаженням (рис.5.19).



a, б – після БЗП; *в, г* – після відпалу при 1600°C

Рисунок 5.19 – Мікроструктура поперечних перерізів кристалів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ вирощених на монокристалічній (*a, в*) та полікристалічній (*б, г*) затравках

В отриманих після БЗП на монокристалічних та полікристалічній затравках композитах поширення тріщин скрізь матрицю композиту не відповідає максимальному навантаженню від пірамідки Віккерса. Тріщини розповсюджуються як від вершин відбитків пірамідки, так і від їх сторін. Після відпалів напрямок поширення тріщин змінюється: більшість тріщин починаються від вершин відбитків пірамідки і розповсюджуються в напрямку її діагоналей, тобто максимального навантаження. Довжина тріщин чутлива до температури відпалу, особливо в полікристалічних композитах і за значних навантажень (рис. 5.20).

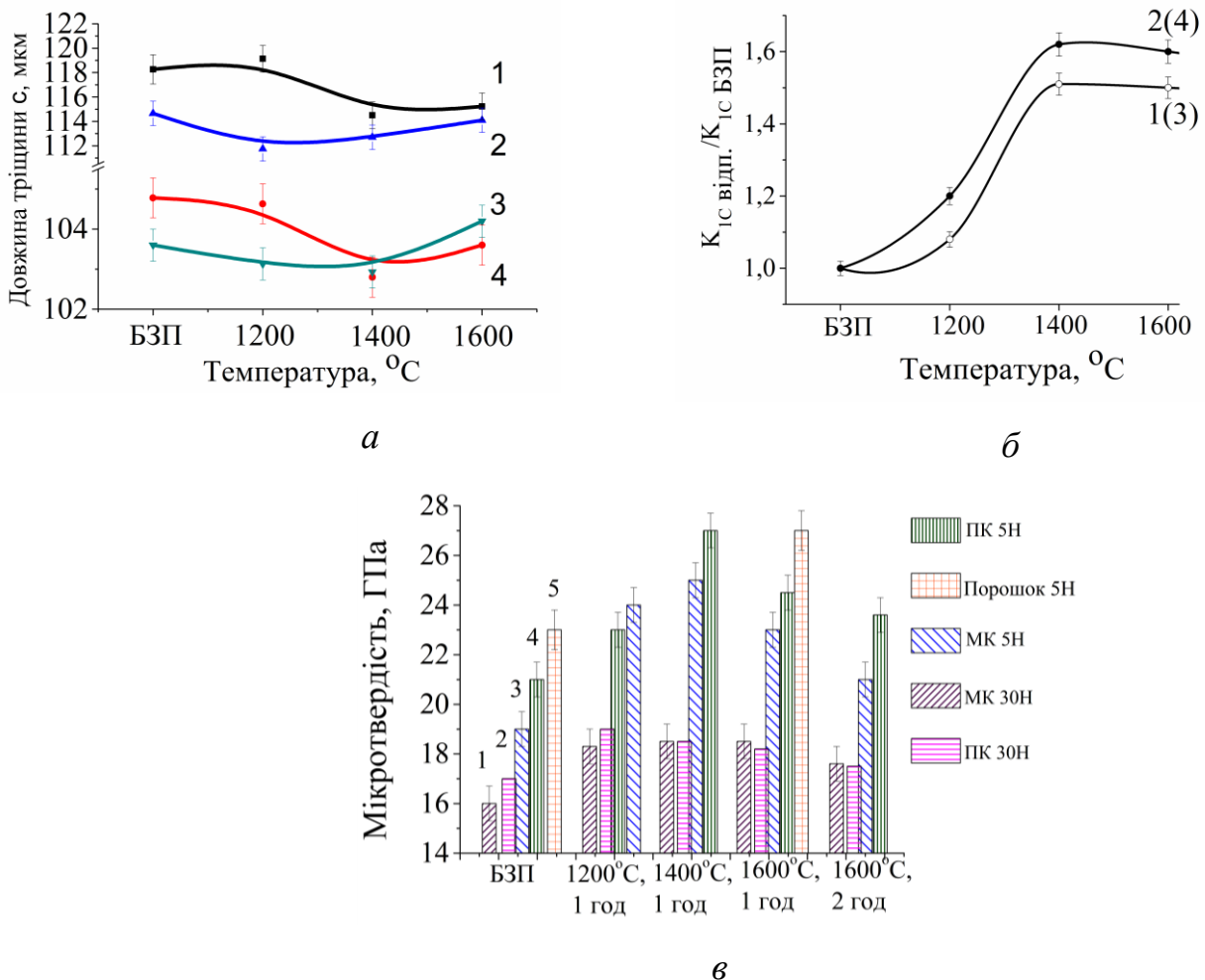


Рисунок 5.20 – Зміна довжини тріщини (а), мікротвердості (б) та відносного коефіцієнта тріщиностійкості (в) в порошкових (5) та об'ємних композитах монокристалічних (1, 3) і полікристалічних (2,4) композитів при навантаженні на пірамідку 5Н і 30Н

На рисунку 5.20 в показано, що зі збільшенням температури відпалу відношення коефіцієнту в'язкості руйнування до довжини тріщини зростає, що свідчить про підвищення тріщиностійкості у текстурованих та полікристалічних композитах.

Значення мікротвердості монокристалічних та полікристалічних композитів нижче теоретичних даних $\sim 26,2$ ГПа [37]. При температурі відпалу 1200°C ці значення починають збільшуватися особливо при малих навантаженнях (5Н). При подальшому підвищенні температури відпалу мікротвердість монокристалічних та полікристалічних композитів зростає до $\sim 25,32$ і $\sim 27,16$ ГПа відповідно. При температурі відпалу $T \geq 1600^\circ\text{C}$ і часу витримки ≥ 1 год значення мікротвердості починають спадати. Коефіцієнт тріщиностійкості, який прямо пропорційний мікротвердості і оберненопропорційний середній довжині тріщини із відпалами збільшується (до $T \sim 1400^\circ\text{C}$ 1 год.) на 40–60%. Подальше збільшення температури відпалу і часу витримки знижує тріщиностійкість. Визначення тріщиностійкості при навантаженні 100Н не змінює встановлену її залежність від температури і часу відпалу. Збільшення коефіцієнту тріщиностійкості для полікристалічного композиту починається при меншій температурі відпалу ніж для монокристалічних композитів.

При відпалах під дією залишкових напружень, що виникли внаслідок БЗП, міжфазні, надлишкові та інші дислокаційні дефекти переміщуються переважно в об'ємі матричної компоненти композиту. Це прискорює дифузійні процеси в сплаві та сприяє утворенню рівноважного евтектичного складу композиту і вдосконалює його структуру. У порошкових композитах, отриманих розпиленням, у початковому стані менші залишкові напруження і більш досконала внутрішня будова, що пояснює більші значення твердості у порівнянні з об'ємними композитами (рис. 5.20). Особливу роль, на нашу думку, має зменшення макронапруження розтягу і вдосконалення субструктури матричної фази композитів $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ при збереженні армуючого внеску волокон. При більших навантаженнях мікротвердість і довжини тріщин більш чутливі до температури відпалу, що пов'язано із більшими об'ємами композиту із розвинутою субструктурою, які залучаються до деформації.

Вдосконалення макроструктурних характеристик матричної фази композитів і зняття неоднорідних макронапружень зі складовою розтягу призводить до поліпшення механічних характеристик. У композитах із полікристалічною структурою вдосконалення фазового стану і поліпшення механічних характеристик відбувається за менших температур і часу відпалу порівняно із композитами із значною текстурованістю (квазімонокристалічних), оскільки вони мають більш розвинуту площу границь зерен, які із підвищенням температури є місцем релаксації макронапружень та дислокаційних дефектів.

5.6 Висновки до розділу

Показано, що величина макронапружень в фазових складових композиту залежить від об'єму розплаву, що кристалізується, термічних градієнтів та відмінності теплових властивостей фазових складових. Більші мікронапруження в кристалах (діаметром 8 мм) порівняно з частинками порошку (500 мкм) зумовлені величиною макронапружень.

Встановлено, що за температури відпалу, яка більша або дорівнює 1200°C зникають нерівноважні фази: $\text{La}_y\text{B}_{6\pm x}$ ($y \leq 1, x \leq 3$), $\text{TiB}_{2\pm x}$ ($x < 1$), і фазовий склад сплаву наближається до рівноважного евтектичного. Відпали при 1600°C зменшують залишкові внутрішні макро- і мікронапруження, вдосконалюють субструктуру матричної фази та призводять до збільшення мікротвердості в 1,2 рази та тріщиностійкості в 1,6 рази.

РОЗДІЛ 6

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМ $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2\text{-Cu(Al)}$

Керамічні вогнетривкі композити ($\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$, $\text{WC-W}_2\text{C}$, $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ і т. д.) зазвичай використовуються для роботи в екстремальних умовах: катоди; катодні збірки; вогнетривкі, захисні покриття; абразивні матеріали; базові ножі і т. д. [1, 4, 12]. Завдяки високому модулю пружності та температурі плавлення керамічні композиційні матеріали що представляють собою, орієнтовану в заданому кристалографічному напрямку монокристалічну, матрицю однієї тугоплавкої сполуки (B_4C , LaB_6 , MoB_2) армовану монокристалічними регулярно розташованими волокнами діаметром 0,1–1 мкм іншої тугоплавкої сполуки (MeB_2 , де Me-Ti, Zr, Hf), здатні працювати в умовах термомеханічних навантажень до температур 1600°C [37]. Найбільш часто об'ємні евтектичні боридні композити ($\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$) отримують методом безтигельної зонної плавки (БЗП) завдяки високій чистоті матеріалу по домішках, який має переваги перед іншими методами, оскільки бориди взаємодіють з більшістю металів [1, 4, 12, 37]. При охолодженні об'ємних композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ від температури кристалізації внаслідок температурних градієнтів виникають ефекти гетерогенної пластичної деформації її когерентно пов'язаних компонентів. Ця деформація визначається також і значною різницею у властивостях фазових компонентів композитів, таких як коефіцієнти теплового розширення (КТР), модуль пружності, густина, міцність, пластичність і т. д. [8-9, 12-17, 76, 115, 126]. В результаті в композитах виникають залишкові напруження, які формують складнонапружений стан в матричній фазі і знижують в'язкість руйнування [11, 74, 128]. Тому, об'ємні бориди майже не мають пластичності, що не дозволяє використовувати ці матеріали, як конструкційні. Підвищення пластичності боридних сполук є нагальною потребою вирішення якої значно розширить галузь використання композиційних матеріалів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$. При відпалі об'ємних керамічних композитів змінюються параметри ґраток фазових складових, знімається частина залишкових напружень, збільшуються мікротвердість і тріщиностійкість, а

також проявляється залежність цих процесів від умов БЗП, кристалографічної орієнтації затравки, розміру закристиалізованого композиту, величини місфіту між його складовими. Проте, зберігається крихкість і складність механічної обробки об'ємних керамічних композитів ($\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$), отриманих методом БЗП, які обмежують їх застосування [1, 37]. Значно розширити область застосування керамічних композитів можна шляхом використання їх у вигляді порошку з добавками пластичних матеріалів. Використання композитів в порошковому стані можна розглядати, як метод переходу композитів в ряд конструкційних матеріалів. Порошки армованих композитів найчастіше отримують механічним подрібненням чи розпиленням евтектичних сплавів [95, 141-145]. В результаті механічного подрібнення порошки зберігають морфологію та дефектність об'ємних композитів і мають неправильну форму із випадковим співвідношенням розмірів. Розпилення розплавів евтектичних сплавів дозволяє отримувати порошки сферичної форми, а кристалізація відбувається при швидкості охолодження на 3-4 порядки вищою, ніж використовують в методі БЗП для отримання об'ємних композитів [95]. Об'ємні і порошкові композити (за методом розпилення) формуються в різних технологічних умовах, що, як показали дослідження у попередніх розділах, впливає на особливості фазового і структурного їх стану.

Технічно чистий алюміній та мідь широко використовуються в електротехнічних пристроях як провідники електричного струму: в теплообмінниках, конденсаторах, газорозрядних пристроях, в якості електродів для точкового зварювання та ін. Електрод та його робоча частина повинні мати: високу електро- і теплопровідність, високу твердість та міцність на стиснення при періодичному нагріванні-охолодженні, високу стійкість проти окислення та зношування, ефективний тепловідвід та ін. З метою підвищення експлуатаційних властивостей електротехнічних виробів для їх виготовлення використовують леговані сплави на основі алюмінію та міді [146]. Проте легування алюмінію та міді суттєво впливає на електроопір матеріалу. Значення електроопору сильно залежить від вмісту легуючого елементу в твердому розчині і, меншою мірою, від його

виділення з розчину з утворенням інтерметалідних або керамічних тугоплавких фаз. Тому підвищення жорсткості, твердості, зносостійкості, зменшення КТР зі збереженням електро- і теплопровідності є важливими характеристиками, які потрібно зберегти при армуванні мідних та алюмінієвих матеріалів.

Отримані розпиленням порошкові композити можуть мати два головних напрямки застосування: як легуюча домішка для зміцнення матеріалів та із пластичними добавками як конструкційний матеріал. Оскільки матриця LaB_6 керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ має електроопір $\sim 8 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, який наближений до алюмінієвих та мідних матеріалів, що застосовуються в електротехнічних пристроях, то додавання до порошкового композиту цих металів, що відзначаються пластичними властивостями, є перспективним напрямком розширення застосування керамічного композиту.

При створенні КМ спеціального призначення (надміцні електропровідні матеріали та ін.) найбільшого поширення отримали композити з високою адгезією на міжфазній границі. Формування в матеріалі відносно широких міжфазних границь, що характеризуються плавною зміною механічних властивостей матеріалу при переході від керамічних включень до пластичної зв'язки дозволяє суттєво підвищити механічні властивості композитів. Наявність на міжфазних границях дефектів і включень можуть призводити до зростання внутрішніх напружень на границі розділу матриця-включення, формування в них градієнту зміни механічних властивостей і, як наслідок, зниження деформаційних характеристик і роботи руйнування композиту [147-149].

Міцність на міжфазній границі можна збільшити за рахунок механічного зчеплення при збільшенні площі контакту, яке підвищує міцність при міжшаровому зсуві. Тому перевагу слід надавати порошкам з високою питомою поверхнею волокон, що в нашій роботі досягається шляхом витравлювання з поверхні шару матриці. Завдяки оголенню волокон відбувається збільшення і ускладнення мікрорельєфу поверхні, до якого додається і відкриття пор при травленні поверхневого шару порошоків.

Враховуючи, що міцність матеріалів у першу чергу визначається дефектами мікроструктури, а найбільшим дефектом є границі зерен, то в роботі досліджували можливість створення металоматричних композитів систем $\text{Cu-LaB}_6\text{-TiB}_2$ і $\text{Al-LaB}_6\text{-TiB}_2$ з армованими границями зерен.

6.1 Компактування та вільне спікання армованих порошків $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з металевою матрицею

Відомо, що мікроструктура композитів, яка формується у процесі спікання, значним чином залежить від характеристик вихідного порошку і структури не спеченої заготовки, а компактування в заготовки виробів з використанням холодного ізостатичного пресування, як жоден інший метод, забезпечує високий рівень всіх експлуатаційних властивостей КМ [150-154].

Для відпрацювання оптимального режиму ХІП, перш за все, необхідно вивчити вплив тиску ХІП на фізичні властивості порошку, до складу якого входять частинки з армованого керамічного матеріалу. У роботі Акимова Г.Я. та ін. повідомляється про сильний вплив тиску ХІП на фізичні властивості різних порошків [154-157]. Так, було встановлено, що ХІП порошку частково стабілізованого діоксиду цирконію ініціює в ньому фазовий перехід з тетрагональної в моноклінну фазу [155]. ХІП порошку оксиду алюмінію $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, знижує температуру перетворення α - фази в θ - фазу на 70°C . Обробка ХІП порошкових інтерметалідів LaNi_5 і $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{0,1}$ підвищує їх залишкову провідність [157]. За допомогою багаторазового ХІП з проміжною термообробкою вдалося істотно знизити температуру синтезу порошку манганіту $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ і завдяки цьому отримати порошок з розміром частинок 5-7 нм [158].

У цій роботі порошок алюмінієвої пудри виконував роль середовища, яке передає тиск ХІП на частинки порошкового композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ і не допускає контакту між ними (рис. 6.1 а). Залежність густини $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ із порошком алюмінієвої пудри за різних значеннях тиску при ХІП показано на рис.6.1 б.

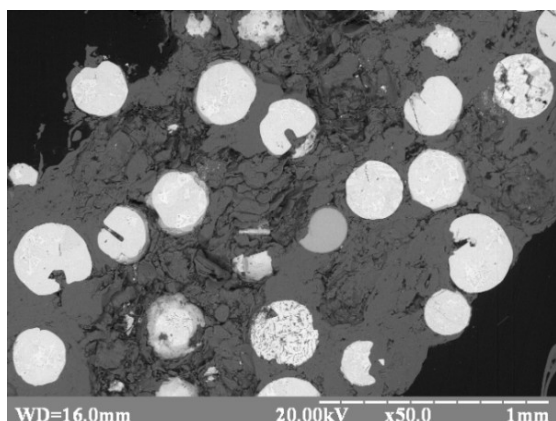
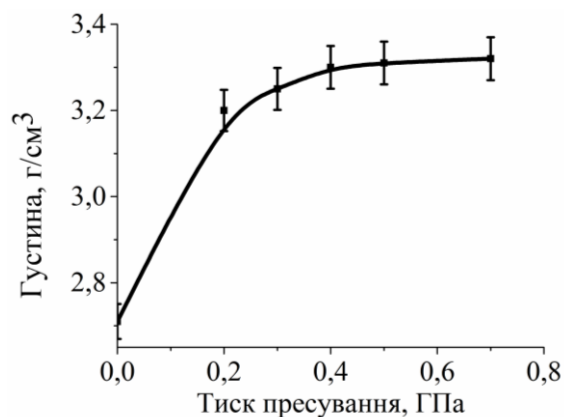
*a**б*

Рисунок 6.1 – Макроструктура композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ із порошком алюмінієвої пудри (*a*) та залежність його густини від тиску пресування (*б*)

Вимірювання щільності продемонструвало сильний її ріст від 2,6 до 3,2 г/см³ при збільшенні тиску до 0,2 ГПа. Подальше підвищення тиску до 0,5 ГПа та 0,7 ГПа незначно підвищило значення щільності до 3,32 г/см³. Разом з цим було виявлено, що ХП в LaB_6 викликає немонотонне і значне зниження внутрішніх напружень і певне збільшення періоду ґратки [159]. На рисунку 6.2 видно, що перший етап ущільнення (тиск пресування до 0,3 ГПа) супроводжується значним зниженням внутрішніх напружень і певним збільшенням періоду ґратки LaB_6 , а на другому етапі (тиск пресування до 0,5 ГПа) зміна внутрішніх напружень практично відсутня, але значно підвищуються значення параметра ґратки. Зміна параметра ґратки пов'язана з тим, що на першому етапі за рахунок інтенсивного тертя на границі розділу частинки $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ і алюмінію виникає деяка хімічна суміш алюмінію і бориду. Справедливість такої гіпотези ґрунтується на таких розрахунках: якщо теоретичне значення параметра ґратки LaB_6 4,156 Å, то його збільшення до 4,158 Å може бути пов'язано з впровадженням атомів алюмінію в ґратку LaB_6 . Виникнення такого твердого розчину забезпечується розігрівом і високими напруженнями в контактні між частинками Al і $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Збільшення значення параметра ґратки на другому етапі ХП очевидно пов'язано з тим, що тертя в окремих місцях пресовки

ще було можливим, але відбувалося в умовах більш сильного контакту між алюмінієм і боридом, тобто при суттєво вищих напруженнях зсуву.

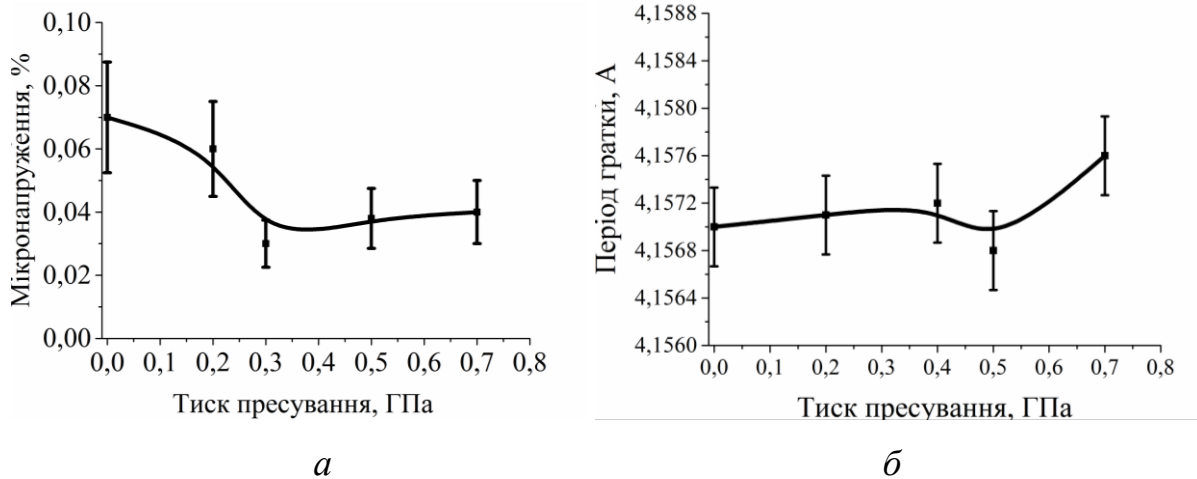
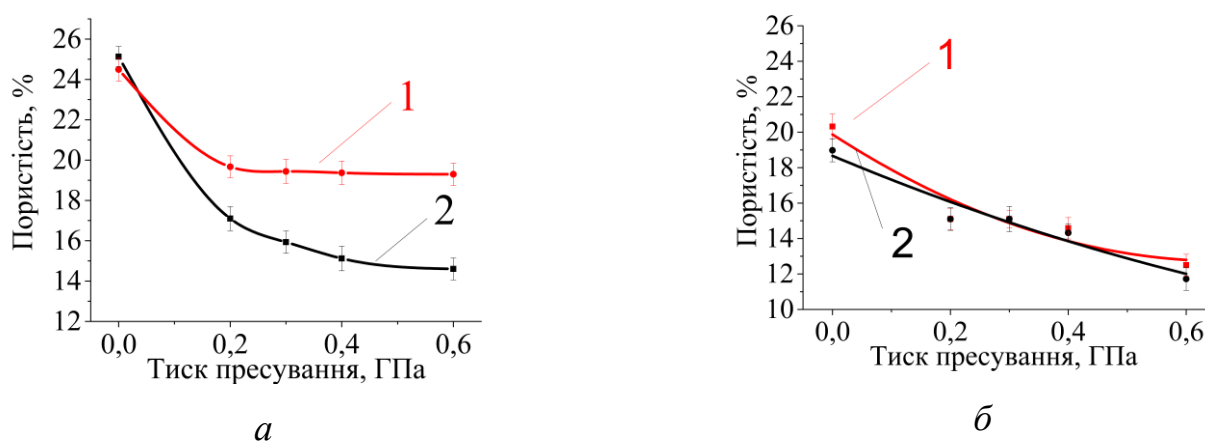


Рисунок 6.2 – Залежність макронапружень (а) і періоду ґратки (б) від тиску пресування LaV₆

Джерелом внутрішнього напруження в порошках LaV₆-TiV₂ є незавершеність формування структури частинок композиту, яка є наслідком надзвичайно високої швидкості охолодження при розпиленні (10⁵ °C/c). Зниження внутрішніх напружень протягом першого етапу ХІП може бути забезпечено пластичною деформацією LaV₆, яка є можливою завдяки зсувними напруженням і нагріванню в зоні контакту порошків між собою. У подальшому вивчали ущільнення порошку композиту LaV₆-TiV₂ при ХІП із додаванням суміші Al-B, яка широко використовується у виробництві електропровідного алюмінію для видалення домішок. Додавання бору до алюмінію сприяє видаленню таких домішок, як титан, ванадій, хром і цирконій [160-161], що вносяться з бокситу або металобрухту. Ці елементи катастрофічно зменшують електропровідність алюмінію. Бор осаджує ці домішки, формуючи бориди, які не впливають значним чином на електропровідність. Додавання Al-5 мас.%B до Al матриці призводить до утворення композиту Al-AlB₂, армованого волокнами AlB₂, що підвищує механічні властивості металеві матриці [162].

Проведеними дослідженнями встановлено, що більші в 2-2,5 рази значення щільності досягаються у випадку травлених порошків вже при тиску 0,2 ГПа. На рисунку 6.3 показана залежність пористості $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2\text{-20 об.}\%$ (Al-V) і $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2\text{-40 об.}\%$ (Al-V) від тиску ХП.



1 – I група; 2 – II група

Рисунок 6.3 – Залежність пористості $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2\text{-20 об.}\%$ (Al-V) (а) і $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2\text{-40 об.}\%$ (Al-V) (б) від тиску ХП

Збільшення вмісту пластичної складової пресовки із порошку суміші Al-V удвічі (до 40 об.%), не призводить до суттєвого збільшення щільності. Близька до прямолінійної залежність пористості від тиску пресування, свідчить про ущільнення за одним і тим же механізмом пластичного деформування матеріалу пресовки незалежно від наявності або відсутності оголених волокон на поверхні сферичних порошків композиту. У зразках із сферичною поверхнею спостерігаються одиничні акти руйнування частинок $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ (рис. 6.4). У той же час, у зразках із оголеними волокнами на поверхні відбувається масове розтріскування та руйнування частинок $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$. Очевидно, це явище зумовило більш високу щільність зразків із травленою поверхнею.

Для отримання металоматричних композитів було використано порошок композиту $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ з середнім діаметром сферичних частинок 300 мкм, який механічно змішували із 20 об.% (13,4 об.% Al–6,6 об.% V) або 40 об.% (26,8 об.%

Al-13,2 об.% В) суміші Al-B і пресували під тиском 0,4 ГПа в пресовки діаметром 10 мм і висотою 4 мм. Готувались пресовки двох груп: I – з частинками порошку композиту після розпилення, II – з оголеними волокнами TiB_2 після витравлювання матриці LaB_6 на глибину ~10 мкм. Пресовки поміщали у латексні оболонки, які вакуумувались, герметизувались і піддавались холодному ізостатичному пресуванню (ХІП) під тиском 0,2; 0,3; 0,4 і 0,6 ГПа (рис. 6.3).

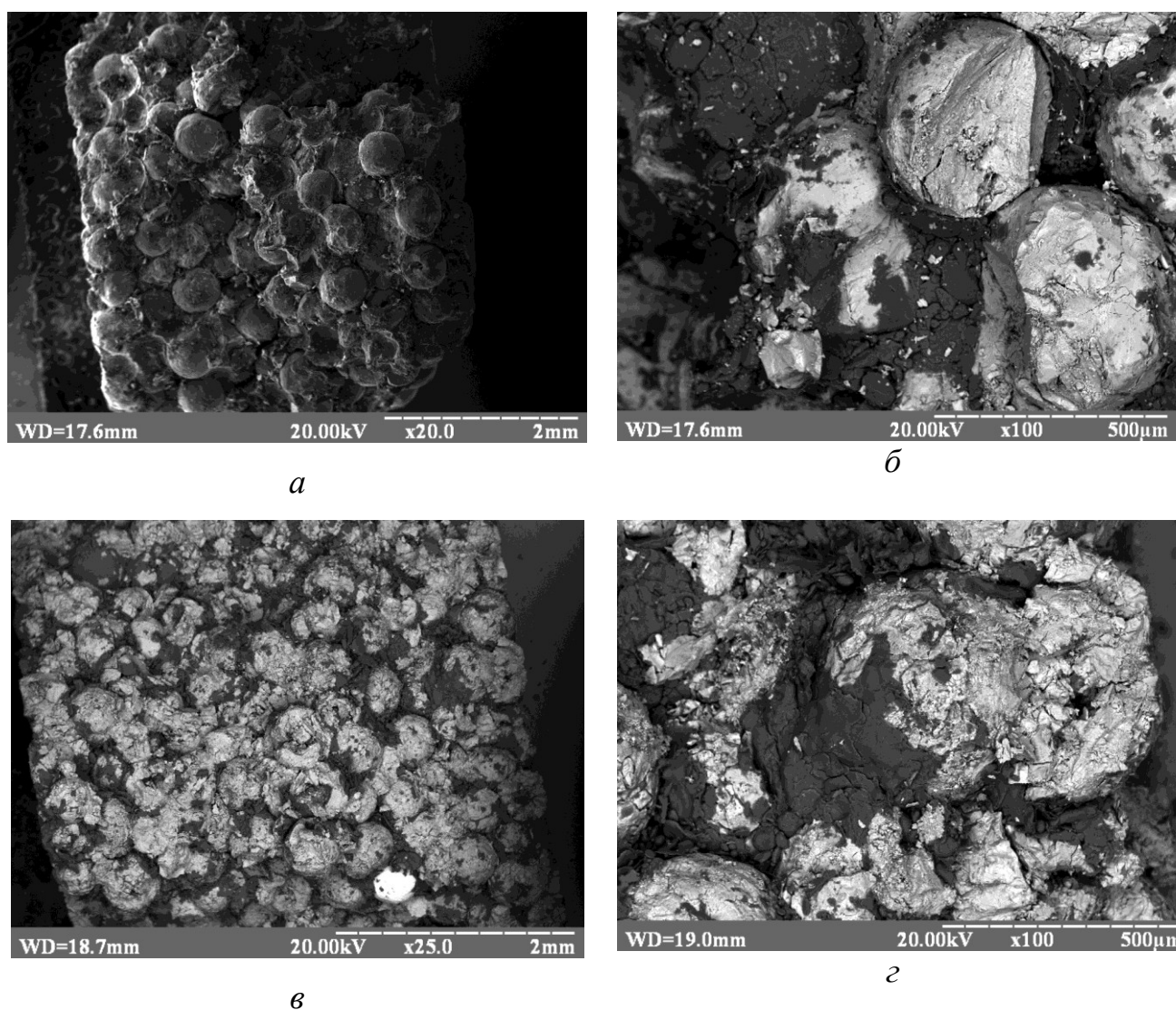


Рисунок 6.4 – Мікроструктура LaB_6 - TiB_2 -20 об.% (Al-B) I групи (*a*, *б*) і II групи (*в*, *г*) після ХІП (темна фаза – Al і В)

Пресовки, сформовані в умовах всебічного стиснення ХІП (0,6 ГПа),

спікали за температури 1000°C у вакуумній печі. Рентгенофазовим аналізом пресовок після спікання при 1000°C показано, що з додаванням суміші Al-B утворюється інтерметалід Al_3Ti і додатково у зразках II групи тетрагональний бор, температура синтезу яких перебуває в діапазоні 1400 – 1500°C [163-164].

Металографічним аналізом показано (рис.6.5), що зародки кристалічного бору, переважно локалізуються в тріщинах протравлених частинок LaB_6-TiB_2 .

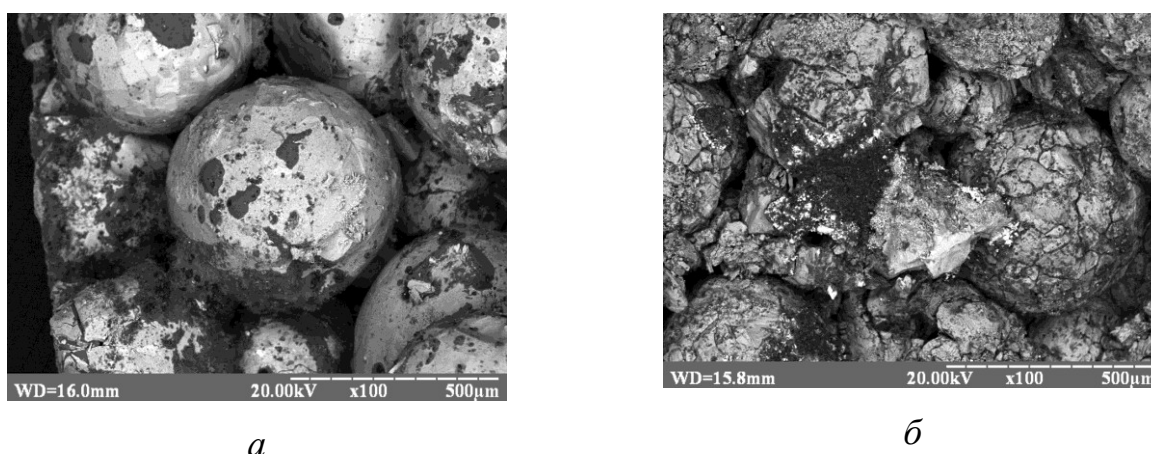


Рисунок 6.5 – Мікроструктура зразків LaB_6-TiB_2-20 об.% (Al-B) I групи (a) і II групи (б) після ХІІ і спікання при 1000 °С

На мікроструктурах зразків після ХІІ і спікання (рис. 6.5) видно, що нагрівання до 1000 °С практично не змінило стан частинок LaB_6-TiB_2 , але суміш Al-B (темні утворення), яка перебувала між частинками LaB_6-TiB_2 , значно зменшилась у об'ємі і практично зникла. Ця суміш залишилась на поверхні і в тріщинах зразків II групи і на поверхні зразків I групи. Результати рентгенофазового аналізу приведено в таблиці 6.1. Варто звернути увагу на такі особливості зразків після спікання: перша – всі зразки – таблетки, після спікання розпались на дрібні фрагменти, тобто спікання не відбулось; друга – дані рентгенофазового аналізу відносяться до поверхні і приповерхневого шару частинок LaB_6-TiB_2 . Для дослідження більш глибоких шарів спечених зразків був зроблений шліф і проведений фазовий аналіз, який показав, що всередині частинок відсутні фазові перетворення (табл.6.1). Видно, що спікання після ХІІ призвело до наступних

результатів: по-перше, можливо, в середині тріщин частинок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ II групи відбулась кристалізація аморфного бору і з'явився, так званий, тетрагональний бор (B_t) і, по-друге, на поверхні зразків I групи відбувся синтез тетрагонального Al_3Ti_t .

Таблиця 6.1 – Результати рентгенофазового аналізу

Фазовий склад (поверхня)	Протравлений порошок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$			Не травлений порошок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$		
	ОС*, БС**, мас.%	ОС, 1000°C мас.%	ХП, 1000°C мас.%	ОС, БС, мас.%	ОС, 1000°C мас.%	ХП, 1000°C мас.%
LaB_6	6.01	79,00	76.29	5.54	73,27	74.10
TiB_2	4.06	8,50	7.01	6.70	8,66	7.4
Al	89.93	7,68	8,5	87.75	12,32	12,2
TiAl_x	-	4,82	5,32	-	5,75	6,3
B_t	-	-	2.88	-	-	-

*ОС – одновісно спресований, **БС – без спікання, Al_3Ti_t – сплав з тетрагональною ґраткою, B_t – тетрагональний бор.

При ХП під тиском 0,6 ГПа зразки II групи розтріскувались і руйнувались, а зі зразками I групи цього практично не відбувалось, що можна пояснити таким чином: оскільки, руйнування, як правило, починається з певного концентратора напружень на поверхні, то в зразках, які використовували порошки I групи (після розпилення) таких концентраторів було мало. Після витравлювання поверхневого шару матриці оголені волокна TiB_2 розташовуються практично перпендикулярно до поверхні (рис. 6.6), виступають концентраторами напружень і відбувається руйнування порошків композиту. Відомо, що сплавленням з алюмінієм аморфного бору можна отримати кристалічну речовину – тетрагональний бор; температура його кристалізації – 1400–1500 °С [163, 165-166]. Також відомо, що ізостатичне стиснення аморфного бору під тиском 11 ГПа може призвести до кристалізації аморфного бору, що супроводжується підвищенням густини [160] (густина аморфного бору 1,73 г/см³, а кристалічного – 2,3 г/см³). Зниження температури кристалізації, ймовірно, пов'язано з тим, що при ХП виникли зародки

кристалічної фази. Механічне змішування бору і алюмінію під час ХП могло супроводжуватись проникненням алюмінію в аморфний бор аналогічно тому, як це спостерігали раніше [167].

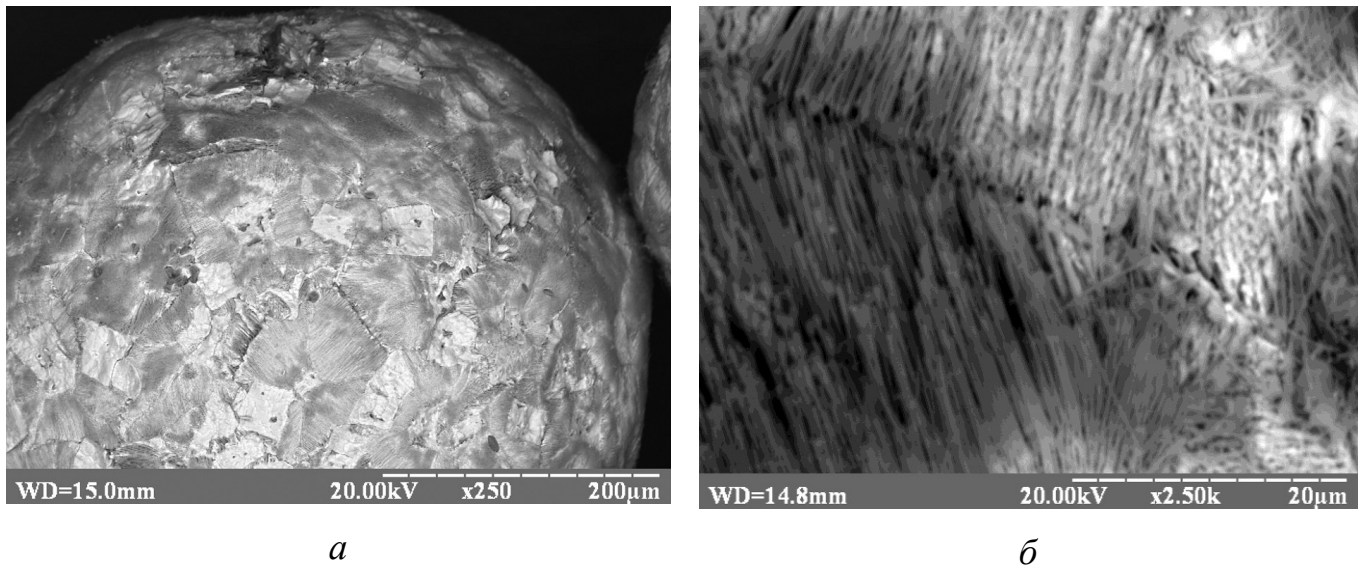


Рисунок 6.6 – Мікроструктура частинок протравленого порошку $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$: загальний вигляд (а) та оголені частинки TiB_2 (б)

Крім цього, судячи з дослідження мікроструктури (рис. 6.7), ці зародки, швидше за все, були локалізовані в тріщинах частинок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ II групи і, можливо, залишались у слабо стиснутому стані. Згідно з [167] за температур більших 1200°C відбувається незначна зміна періоду ґратки дибориду, що може наслідком утворення твердих розчинів алюмінію в дибориді. Синтез інтерметалідів Al_xTi в звичайних умовах відбувається при 1500°C [167-169]. Очевидно, що зниження температури синтезу також зумовлено проникненням алюмінію в стиснутий поверхневий шар частинок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ групи I. Притиснуті один до одного і продеформовані в процесі ХП волокна TiB_2 і частинки Al під час нагрівання утворюють інтерметалід уже при 1000°C . Зниження вмісту Al після спікання пов'язане з тим, що він частково видаляється із зразків, так як його температура плавлення дорівнює 660°C .

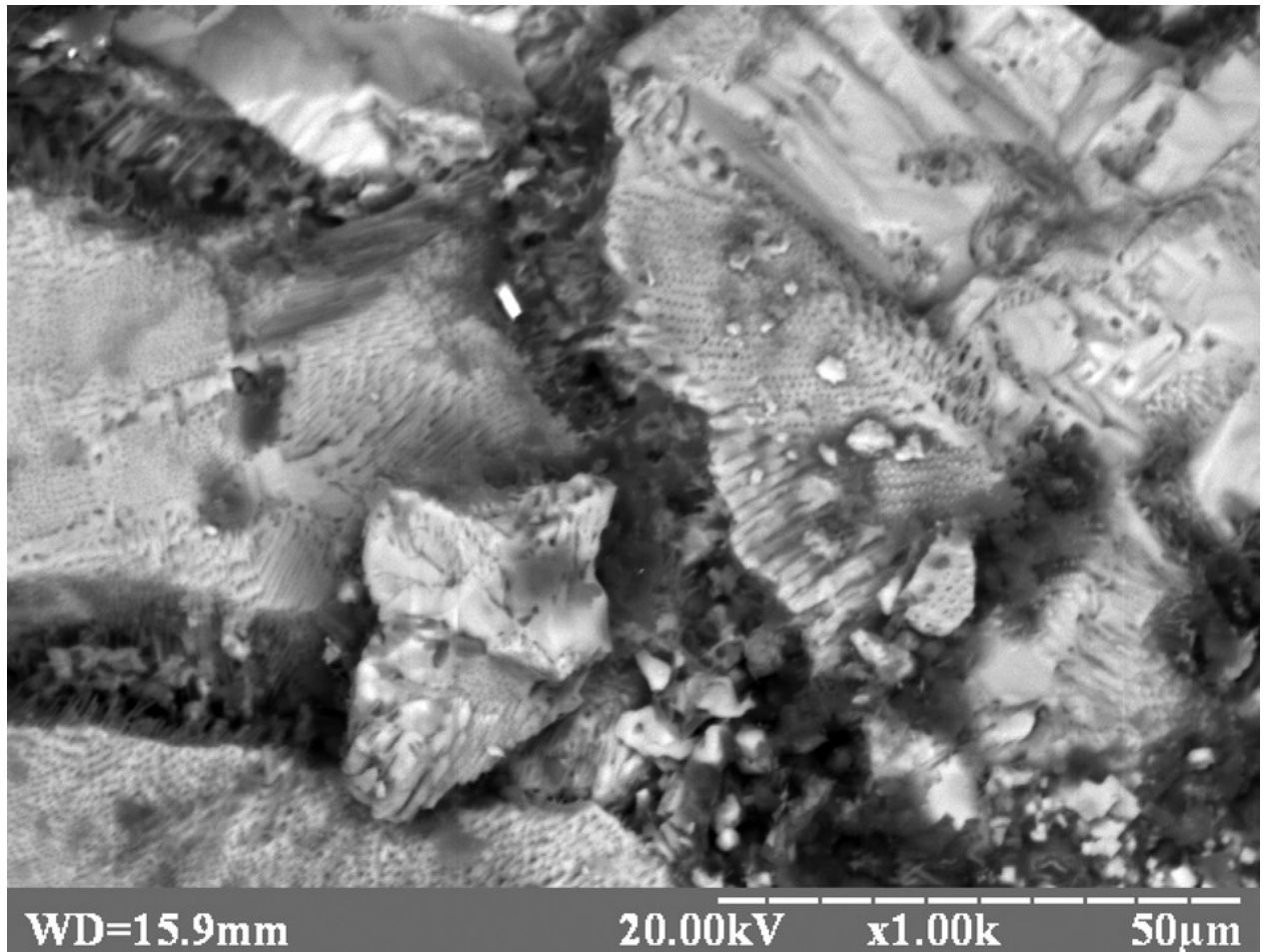
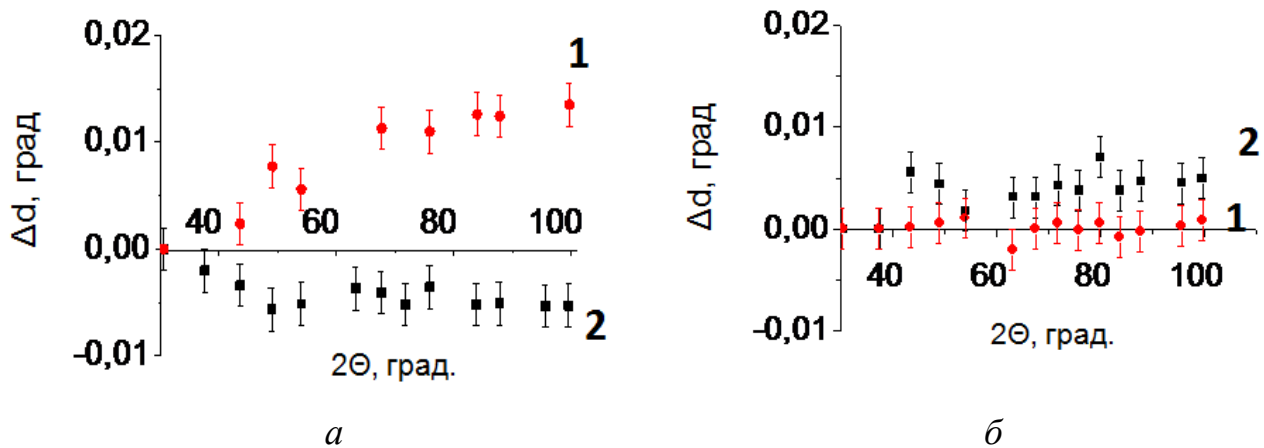


Рисунок 6.7 – Мікроструктура тріщини на поверхні частинки $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$, заповненої кристалічним бором в зразку II групи після спікання

В металокерамічних композитах I і II групи було оцінено макронапруження фази LaV_6 за різницею між експериментально виміряними і розрахованими за методом Рієтвельда значеннями міжплощинних відстаней (Δd) по (004) бреггівському відбиттю. У композитах II групи, Δd зростає із збільшенням кута бреггівського відбиття (рис.6.8), що свідчить про формування напружень розтягу в фазі LaV_6 (рис.6.8 а). У металокерамічних композитах I групи частинки $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ взаємодіють через шар алюмінію, який пластично деформується і практично не змінює напруження в матриці композиту LaV_6 після спікання (рис. 6.8б).



1 – зразки спресовані ХІІ; 2 – одновісно спресовані зразки

Рисунок 6.8 – Макронапруження у фазі LaB_6 після холодного ізостатичного пресування та подальшого спікання пресовок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-13,4 об.}\%$ $\text{Al-6,6 об.}\%$ В ІІ (а) і І груп (б)

При квазістатичному стисненні під тиском 0,6 ГПа з подальшим спіканням при температурі 1000 °С системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-13,4 об.}\%$ $\text{Al-6,6 об.}\%$ В механічна активація, перш за все, ініціює кристалізацію аморфного бору, яка за визначенням відбувається в присутності алюмінію, і синтезом інтерметаліду Al_3Ti та утворенням твердого розчину титану в алюмінію [170]. Таке припущення ґрунтується на тому, що алюміній, по-перше, має високу хімічну активність і, по-друге, є найбільш пластичним матеріалом в досліджуваній композиції, а також на раніше встановленому факті проникнення алюмінію в поверхневий шар LaB_6 частинок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

Під час ХІІ $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al-V}$ спостерігається механічна активація кристалізації аморфного бору і синтезу Al_3Ti , що може бути використано для інтенсифікації процесів сплавоутворення і синтезу тугоплавких сполук, як окремих зміцнюючих фаз у композиційних матеріалах з металевою, керамічною і полімерною матрицями. По суті, відкривається можливість створення нового класу надтвердих, надміцних матеріалів поліфункціонального застосування. Під час гарячого пресування із керамічною матрицею ($\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$) в зоні контакту порошку композиту з сумішшю

металів та оксиду Al-Ti-B₂O₃ відбувається реакційна взаємодія і утворення проміжних шарів LaAlO₃ [171]. Дослідження мікромеханічних характеристик одержаного композиту показали, що інтегральна мікротвердість матриці зменшується зі збільшенням вмісту стехіометричної суміші. Це може бути пов'язано з утворенням нової фази LaAlO₃ (твердість за Вікерсом 11 ГПа). Зменшення мікротвердості прямопропорційне збільшенню вмісту стехіометричної суміші в композиті, і відповідно фази LaAlO₃. Полікристалічні області з вмістом дибориду титану та LaAlO₃ призводять до гальмування і відхилення фронту тріщини на границі розділу фаз, що підвищує в'язкість руйнування композитів.

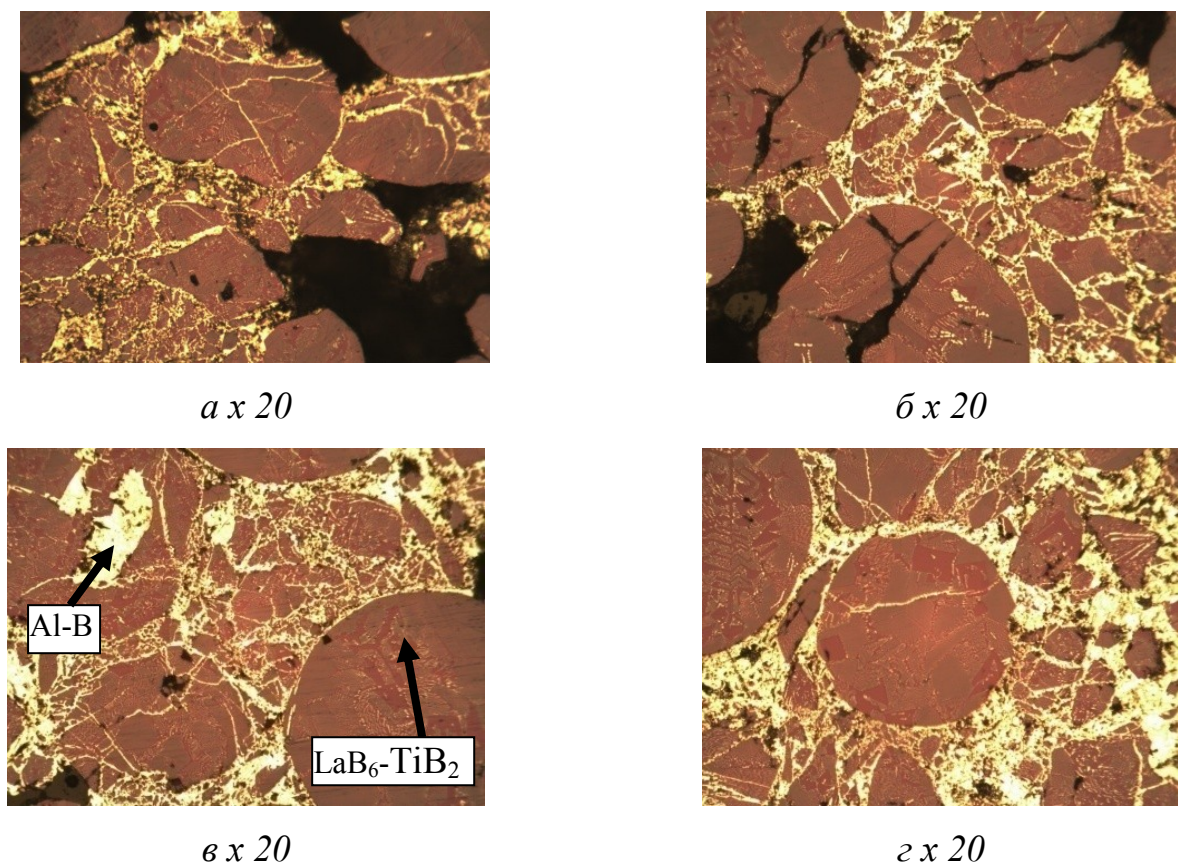
6.2 Одержання металоматричних композитів систем LaB₆-TiB₂-Al просочуванням

При високих температурах відбуваються хімічні реакції між керамічним композитом LaB₆-TiB₂ (армуючий елемент матеріалу, що розробляється) та пластичною складовою (Al). Пресовки із суміші нетравлених порошків LaB₆-TiB₂ з додаванням 1, 3, 6 і 9 об.%. (Al-3,5 об.% B) просочували розплавом алюмінію в умовах електронно-променевого нагрівання у вакуумі [172]. Використання суміші порошків Al-B полегшує процес пресування порошків крихких керамічних матеріалів за рахунок зменшення тертя, що значно знижує пористість композитів (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Пористість зразків LaB₆-TiB₂-Al-B після просочування

Вміст Al-B при обкатці, об.%	Пористість після пресування, %	Пористість після просочування, %
1	43,8	36,3
3	35,3	25,7
6	26,3	13,8
9	24	10

Використання методу просочування розплавом алюмінію каркасу з тугоплавких композиційних матеріалів дозволяє знизити температуру контактної взаємодії та скоротити час ізотермічної витримки для отримання металоматричного композиту. Металографічним аналізом встановлено, що просочування пресовок призводить до формування металокерамічного композиту, мікроструктура якого (рис. 6.9) представляє собою матрицю із алюмінію наповнену частинками керамічного матеріалу $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.



a – $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ + 1 об.%(Al-B); *б* – $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ + 3 об.%(Al-B);
в – $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ + 6 об.%(Al-B); *г* – $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ + 9 об.%(Al-B)

Рисунок 6.9 – Мікроструктура поперечного перерізу металоматричного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al-B}$

Під час просочення розплавлений алюміній проникає вглиб пористого каркасу між частинками керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ та вздовж границь композиту, що утворені при ущільненні. Мікроструктурний аналіз (рис. 6.9) показує, що

збільшення кількості суміші Al-B при обкатці з порошком керамічного композиту призводить до меншого зіткнення твердих частинок кераміки між собою і утворення прошарку пластичної фази Al-B між ними і, як наслідок, наявність зменшення дефектності у таких місцях, що в результаті призводить до зменшення пористості одержаних композитів після просочування (табл. 6.2). Рентгенофазовим аналізом після просочування виявлено фази: LaB_6 , TiB_2 , Al і AlTi_x (рис. 6.10), що говорить про наявність хімічної взаємодії між керамічним композитом і металевою матрицею.

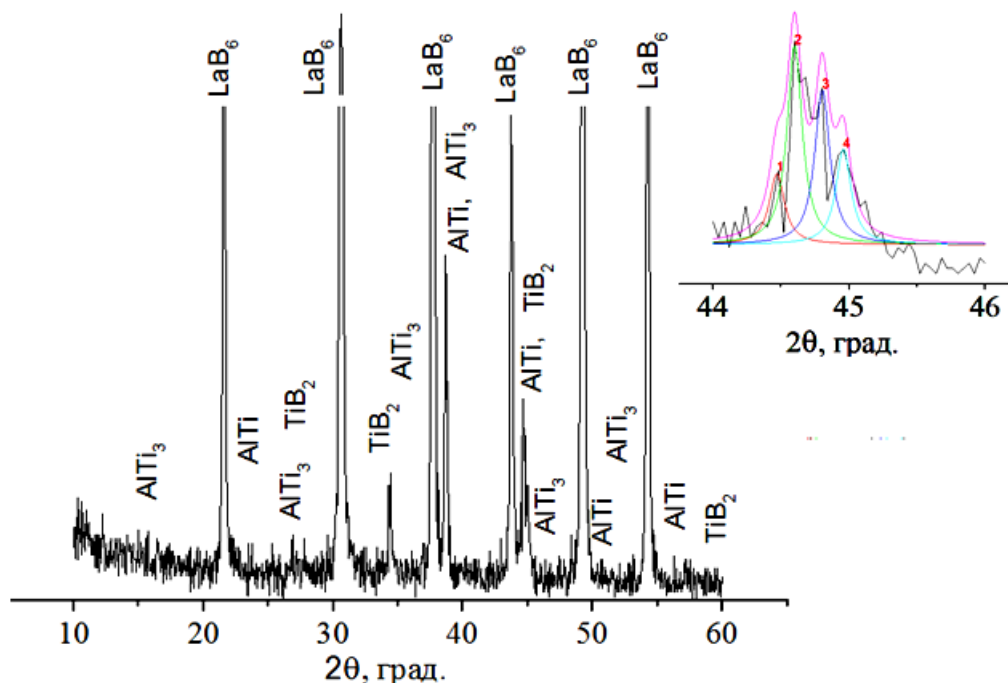


Рисунок 6.10 – Дифрактограма композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al}$ після просочування

Пластична деформація металокерамічного матеріалу зростає по мірі збільшення вмісту суміші Al-3,5об.% B при обкатці і при вмісті 6 – 9 об. % висота зразка зменшується на 70 % (рис. 6.11). Висока пластичність металокерамічного матеріалу, здатність зменшувати розміри більше ніж в 3 рази в напрямку стиснення і збільшувати в перпендикулярному напрямку, обумовлена пластичністю металевої матриці та одночасним руйнуванням поверхневих шарів частинок порошку армованого керамічного матеріалу, які зв'язані з металевою матрицею [173].

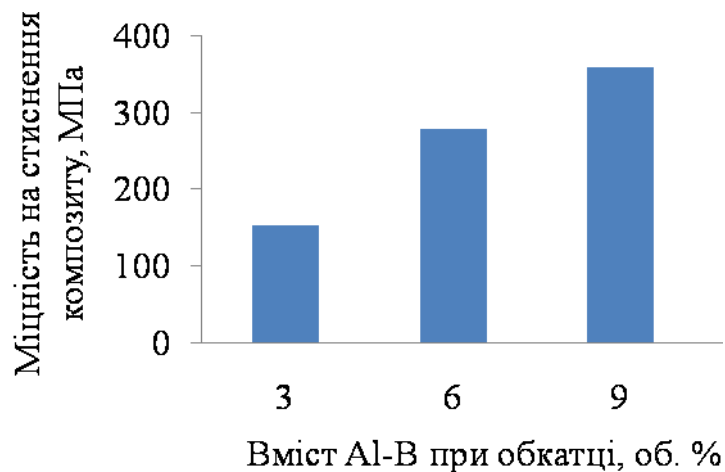


Рисунок 6.11 – Залежність міцності на стиснення металокерамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al-B}$ від об'ємного вмісту Al –B при обкатці

Такі матеріали перспективні щодо застосування технологій штамповки під час виготовлення деталей із металокерамічних композитів.

6.3 Одержання композитів на основі $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з металевою та неметалевою зв'язкою іскроплазмовим спіканням

Одним з найбільш прогресивних методів одержання безпористих матеріалів останнім часом стає іскроплазмове спікання [174-175]. Результати іскроплазмового спікання порошків евтектичних сплавів систем $\text{W}_4\text{C-TiB}_2$ та $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (рис. 6.12) показали, що під час спікання в деяких місцях, а особливо в приконтактних областях, проходить незначна деградація евтектичної структури, а саме збільшення розмірів включень дибориду титану [142-144]. Така деградація може бути пояснена наступним: при спіканні на прикордонних ділянках зростає швидкість масопереносу, механізмом якого являється рекристалізація через рідку фазу. Іскроплазмове спікання під час протікання через частинки порошку в пресформі приводить до виникнення 2-х принципово різних теплових ефектів:

- за наявності омичного контакту між частиками порошку – нагрівання за рахунок джоулевого тепла;

- при відсутності омичного контакту між частиками порошку, електричний розряд накопичується і при досягненні критичного значення виникає іскровий розряд, який є джерелом плазми, що викликає інтенсивне короткочасне нагрівання до 7000 – 10000 К.

Якщо інтенсивність виділення джоулевого тепла при пропусканні через порошок електричного струму перевищує затрати тепла на відведення в навколишнє середовище і нагрівання приконттактних областей твердої фази, то частина матеріалу розплавиться, відтак у зоні контакту виникне рідка фаза і температура в приконттактній зоні може досягати температури плазми [176]. Додаткове нагрівання суміші порошку відбувається додатково від графітових прес-форм і пуансонів, в яких виділяється джоулеве тепло при протіканні імпульсного струму [175].

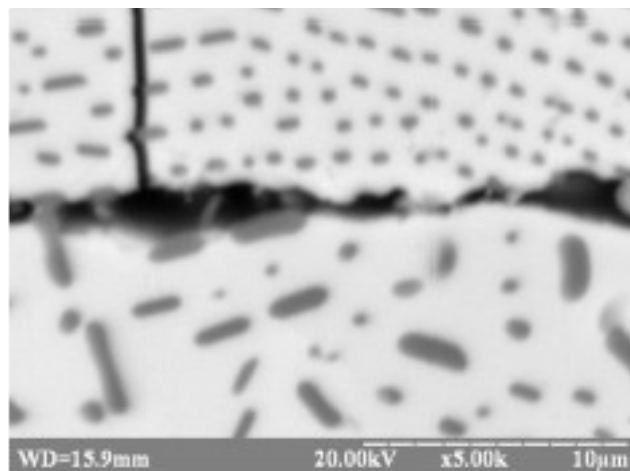


Рисунок 6.12 – Мікроструктура границь зерен евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ спеченого при 1400 °С [143]

Перераховані процеси призводять до виникнення локальних температурних градієнтів, які є джерелом термодифузії і стимулюють інтенсивне спікання порошку. На початку процесу спікання, під дією іскрових розрядів, відбувається вакуумне видалення газу з поверхонь, що підвищує швидкість спікання порошку.

Основним фактором, що може лімітувати механічні властивості одержаних спечених полікристалічних евтектичних сплавів є досить слабкі границі зерен. Зміцнення керамічних матеріалів традиційно досягається застосуванням різного роду зв'язок і добавок. З метою з'ясування механізмів формування ізотропної мікроструктури композиту в умовах високоенергетичного спікання в роботі вивчались закономірності ущільнення композиційних порошків $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з бором (рис. 6.13). Бор входить до складу обох фазових складових і не є домішкою, а також не утворює додаткові фази з металами з вищою за LaB_6 і TiB_2 температурою плавлення [37].

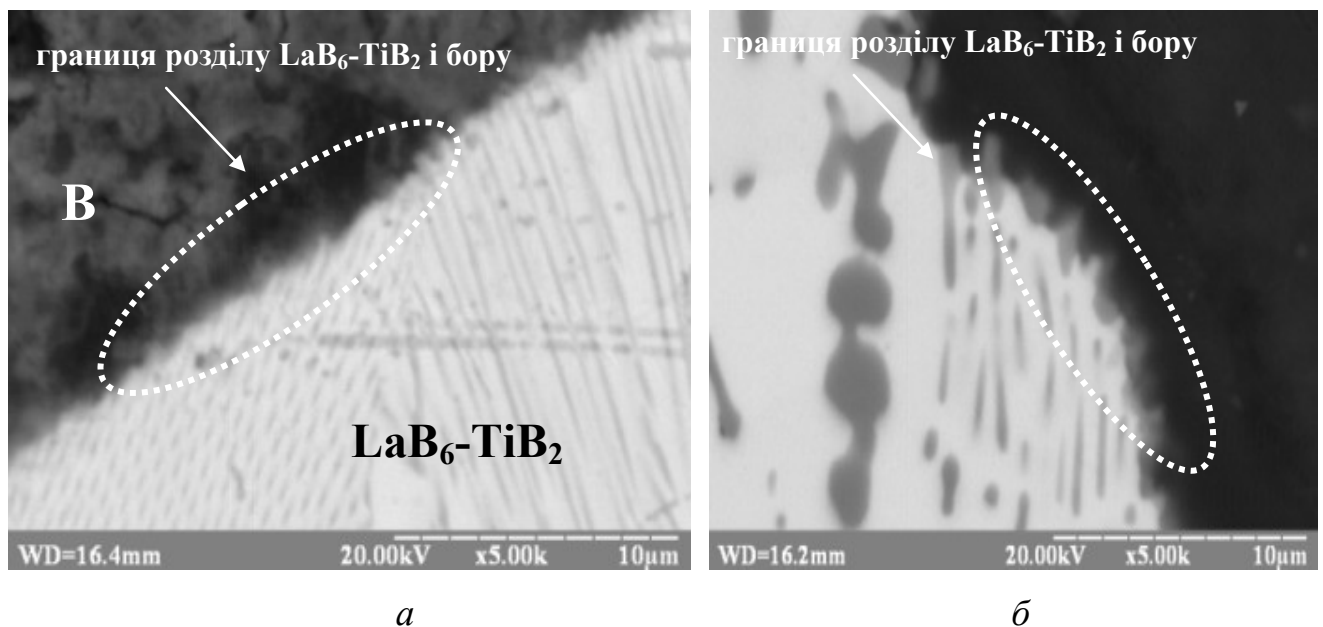


Рисунок 6.13 – Мікроструктура границь зерен не протравленого (а) та травленого (б) евтектичного порошку $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ спеченого іскроплазмовим спіканням з бором при 1800°C

У ході проведення експерименту використовували сферичні порошки з оголеними волокнами TiB_2 та у вихідному стані евтектичного сплаву системи $\text{LaB}_6\text{-11мас.}\% \text{TiB}_2$ з анізотропною структурою, отримані методом відцентрового плазмового розпилення при швидкості охолодження $10^5 \text{ }^\circ\text{C/с}$. Вихідні порошки змішували у кількості 30 об. $\%$ В і 70 об. $\%$ $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ до суміші додавали 2,5%

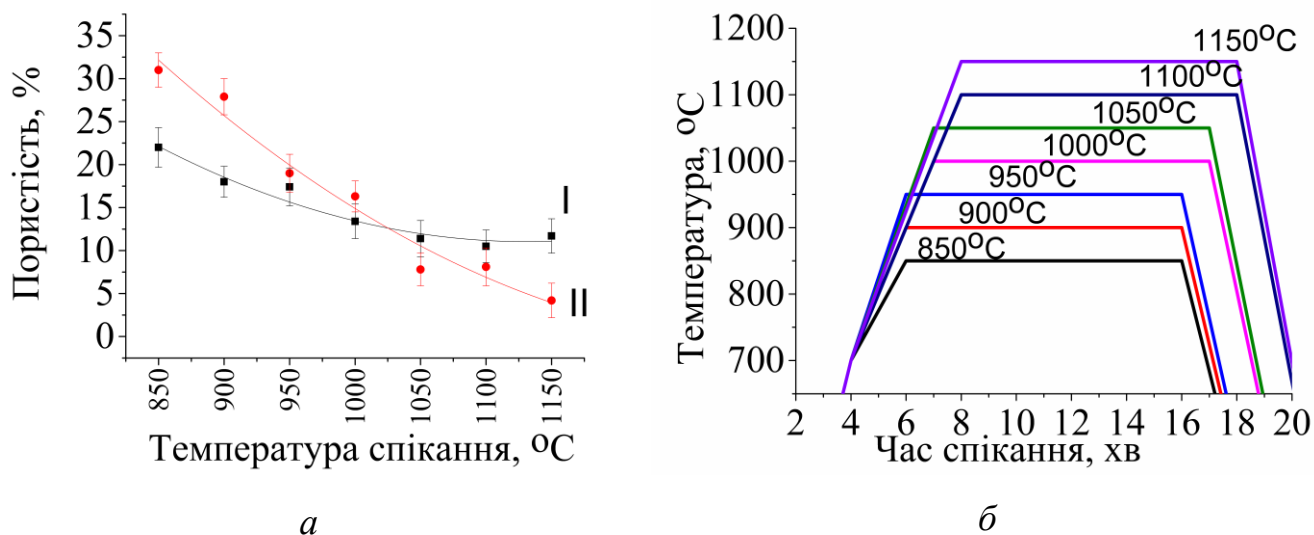
розчин повілінілового спирту у кількості 5 мл на 100 г, і обкатували на рольгані протягом 10 хв. Спікання суміші порошків проводили за методом іскроплазмового спікання зі швидкістю нагрівання $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ в інтервалі температур $1700\text{-}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Згідно з металографічним аналізом при температурі $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ з'являються чіткі візуальні ознаки нестабільності структури, вони полягають в огрубінні, а саме у зміні форми і геометричних розмірів волокон TiB_2 в матриці з LaB_6 (рис. 6.13б).

Огрубіння структури може з'являтися внаслідок перебігу укрупнення, коли дрібні волокна розчиняються, а більші ростуть [8]. В керамічних порошках $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з не оголеними волокнами, розчинення не спостерігається.

Характерною особливістю структури частинок керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з оголеними волокнами в системі $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-В}$ є те, що поряд з волокнами TiB_2 в матриці з LaB_6 , які зберегли свій діаметр, спостерігаються окремі волокна TiB_2 , які значно збільшили свій розмір і проростають в матрицю з бору, тим самим сприяючи зчепленню на границі розділу матриця-армуюча фаза.

Для з'ясування механізмів формування ізотропної мікроструктури композиту в умовах високоенергетичного спікання в роботі вивчались закономірності ущільнення композиційних порошків $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з металевою матрицею (Cu).

Для створення композитів системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Cu}$ електротехнічного призначення суміші порошків міді та армованих керамічних композитів систем $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у вихідному стані і з оголеними волокнами готувались обкатуванням в барабанному змішувачі. Приготовлені суміші засипалась в графітову пресформу внутрішнім діаметром 10 мм і спікалась іскро-плазмовим методом в інтервалі температур $850\text{-}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис.6.14 б) під тиском 30 МПа. З метою збереження вихідної структури поверхні частинок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ та забезпечення армування границь розділу фаз було використано високу швидкість нагрівання $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ та мінімальний тиск (5 МПа), який необхідний для проходження струму через конструкцію пресформи. Встановлено, що пресовки з травленими частинками порошку ущільнюються більш інтенсивно і дозволяють отримувати пористість меншу 5 % (рис.6.14а).



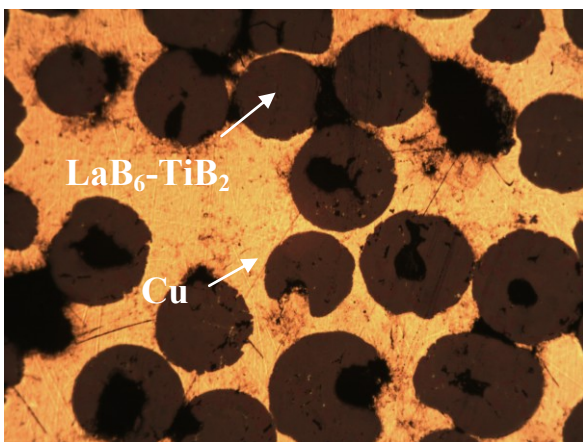
I – $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$ порошки після розпилення, II – $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$ порошки з витравленою матрицею

Рисунок 6.14 –Залежність пористості зразків (а) від режимів іскроплазмового спікання (б) композитів $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2\text{-Cu}$

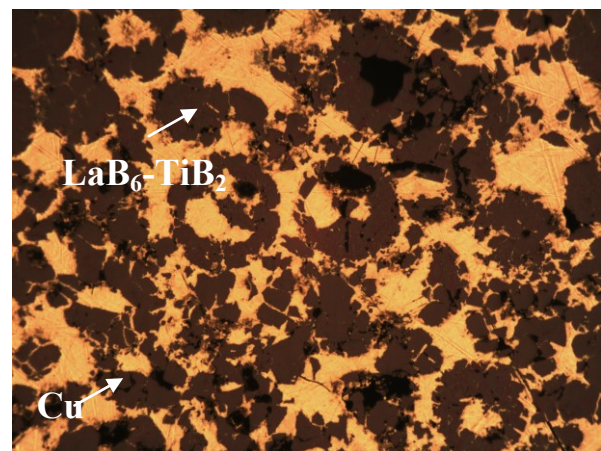
Пористість зразків з нетравленими частинками є більшою, що може бути внаслідок менш розвиненої поверхні частинок порошоків у порівнянні з травленим порошком. У діапазоні температур спікання 850 – 900°C (0,8-0,9 від температури плавлення міді) повного ущільнення матеріалу не відбулося. У деяких частинках $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$ спостерігається пористість, яка могла бути внесена під час відцентрового розпилення (рис.6.15 а, б). Частинки порошку є безпористі та пористі, причому пори можуть бути, як по центру, в об'ємі, так і на поверхні композиту $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$. Розмір, морфологія та структура частинок евтектичного порошку у композиті $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$ відповідають тим, які спостерігались до введення в композит.

Для того, щоб виявити внутрішню структуру композиту, проводили витравлювання мідної матриці у солянокислому розчині хлорного заліза протягом 15 с. Дослідження мікроструктури показали, що сферичні включення складаються з матриці LaV_6 , армованої волокнами TiV_2 . На границі розділу не спостерігається наявності макродефектів та пор (рис. 6.15 в, г), що свідчить про наявність змочування, термодинамічну і термомеханічну сумісність мідної матриці та

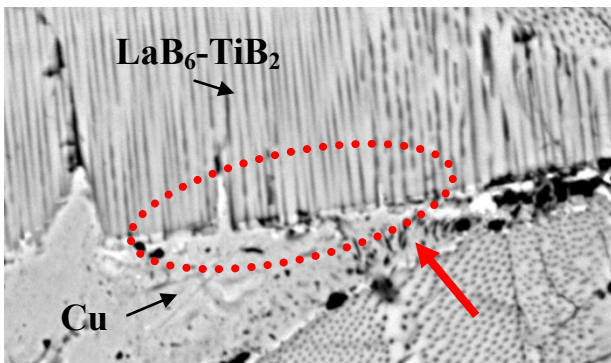
включень керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. При більшому збільшенні можна помітити, що у зразках з травленими частинками окремі фази на границі розділу проростають з боку евтектичного сплаву у мідну матрицю (рис.6.15 *з*). У зразках з травленими частинками порошку (рис. 6.15 *б*) присутня "перехідна" зона навколо зерен порошку $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ і їх ширина є більшою, порівняно із зразками I групи, що може бути внаслідок збільшення площі контакту волокон TiB_2 з міддю, після витравлювання LaB_6 .



a x 50



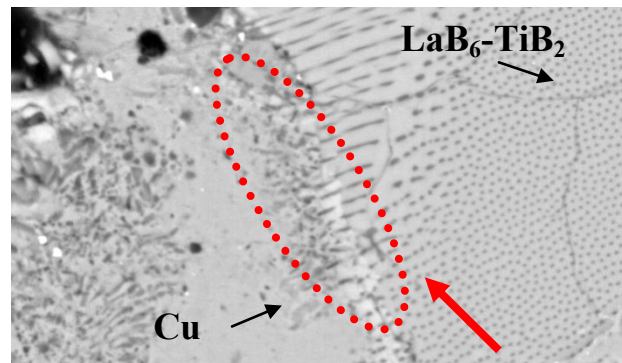
б x 50



границя розділу метал-кераміка

WD=16.0mm 20.00kV x2.50k 20μm

в



границя розділу метал-кераміка

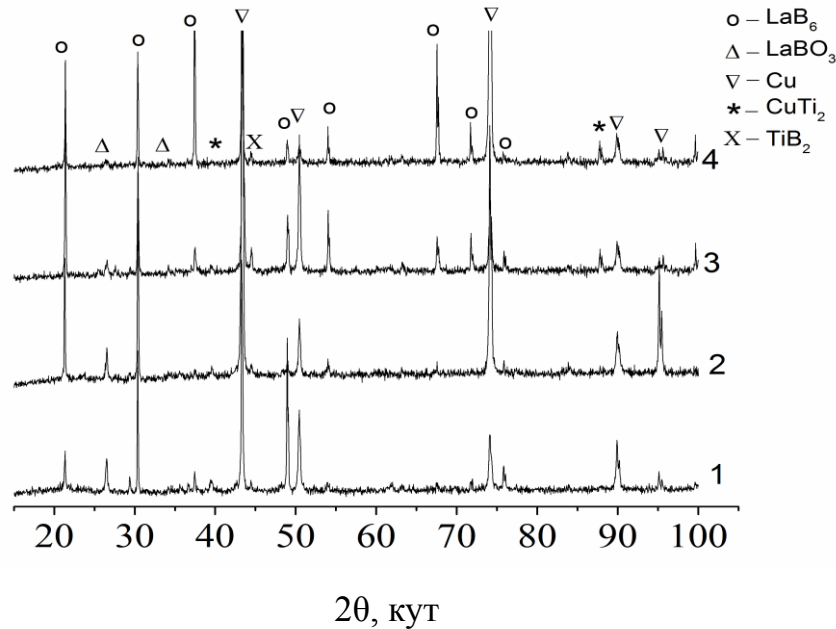
WD=16.0mm 20.00kV x2.50k 20μm

з

a, в – I група зразків; *б, з* – II група зразків

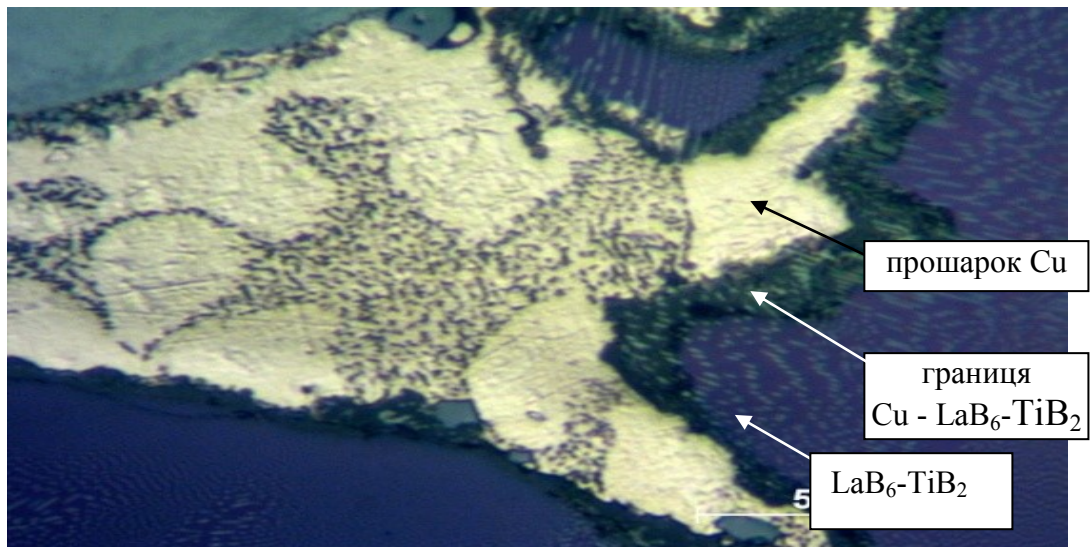
Рисунок 6.15 – Мікроструктура зразків $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Cu}$ після іскроплазмового спікання

Рентгенофазовий аналіз зразків I та II груп, спечених при 1050°C-1150°C показав присутність, окрім Cu, LaB₆ і TiB₂, додаткових фаз: CuTi₂, LaBO₃, LaB₃O₆, та можливо Cu_xLa (рис. 6.16), які складають прошаркові межі у композиті.

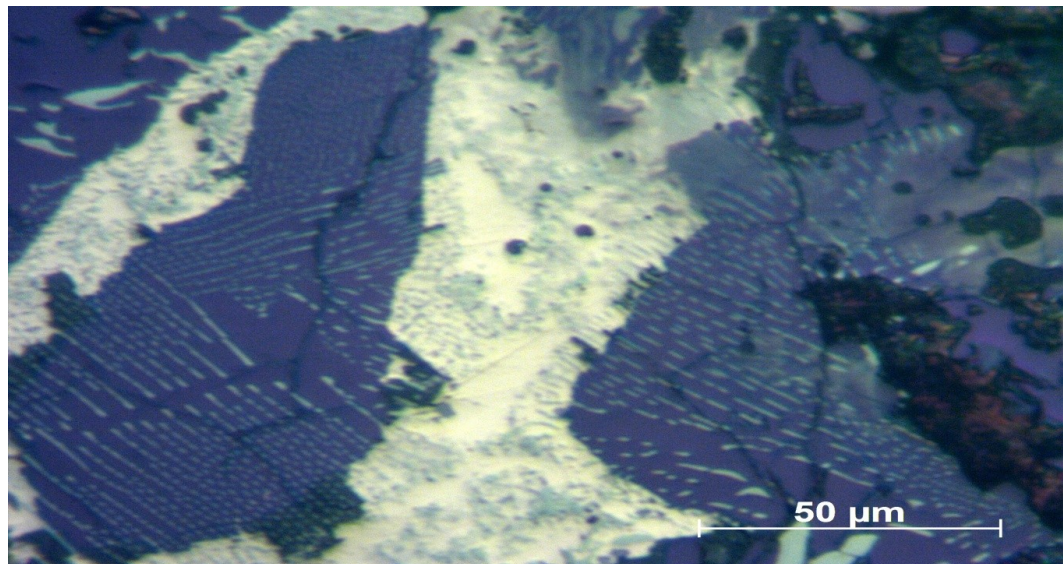


1 – 1000°C з оголеними волокнами TiB₂; 2 – 1000°C у вихідному стані;
 3 – 1100°C з оголеними волокнами TiB₂; 4 – 1100°C у вихідному стані
 Рисунок 6.16 – Дифрактограми композитів Cu-LaB₆-TiB₂ після іскро-
 плазмового спікання

В прошарках міді по деяких напрямках (можливо, по поверхні порошинок міді) внаслідок прискореної дифузії додаткові фази утворюють сітчасті субструктури на відстані від границі метал – композит (Cu - LaB₆-TiB₂) (рис.6.17), які спостерігаються після травлення матриці. Для високої електропровідності композитів Cu-інтерметалідні фази дуже важливо містити низьку концентрацію титану в шарах міді. Отримані результати узгоджуються з даними, отриманими авторами у роботі [177], де показано, що різний час витримки Cu-Ti пластин за температури 810°C призводить до утворення реакційної зони на границі розділу. Проведений аналіз хімічного складу за допомогою рентгенівської спектроскопії показав присутність інтерметалідів: Cu_xTi_y. Тонкий прошарок на



a



б

Рисунок 6.17 – Мікроструктура композитів Cu-LaB₆-TiB₂ після іскроплазмового спікання з порошками II групи (оголені волокна TiB₂) (*a*) та порошками I групи (*б*)

границі розділу Cu-Ti відповідає фазі CuTi₂, що добре узгоджується з отриманими у даній роботі експериментальними даними. Процес дифузії титану в мідь призводить до зміни структури матриці шляхом утворення неоднорідно розподілених прошарків. Ширина реакційної зони збільшується з часом витримки, і мікротвердість областей з дендритами 510-550HV, коли мікротвердість міді і титану

72 і 220HV. У пластині титану біля границі розділу, крім CuTi_2 присутній твердий розчин міді в титані [177].

Оскільки композит $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ на 89% складається з матриці із гексабориду лантану, то необхідно розглянути її взаємодію з міддю. Частинки гексабориду лантану мають хороші емісійні властивості та стійкість до бомбардування іонів. Розподілені в мідній матриці, вони забезпечують рівномірне розташування світлового розряду по всій поверхні катода, а хороша теплопровідність міді забезпечує ефективне відведення тепла з робочої поверхні електродів. Порошкові композити на основі міді з включеннями гексабориду лантану є перспективними матеріалами для катодів лазерів газових розрядних камер CO_2 [178].

Борати лантану ($\text{La(BO}_x)_y$) використовуються як каталітичні опори через їх хороші механічні властивості та високий поріг оптичного пошкодження [179-181]. Завдяки їх високій твердості та нечутливості до вологи борати лантану мають велике потенційне застосування в медицині та оптико-комунікаційних системах [182-183]. Фізичні та хімічні властивості боратів лантану роблять їх екологічно чистими мастильними матеріалами, що зменшують тертя та підвищують зносостійкість [184-186]. Для виготовлення електрод-інструментів у псевдосплави вводять добавки боратів лантану, які стабілізують електричний розряд, підвищують швидкість обробки і зменшують знос електродів. Борати лантану можуть утворюватись при 1000°C за наступною реакцією [186]:



Під час витравлювання матриці LaB_6 з поверхні порошків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, на поверхні формується шар нітрату лантану [37], який при нагріванні до 500°C плавиться і одночасно розкладається на оксид лантану та NO_2 . Оксид лантану при температурі $T \geq 900^\circ\text{C}$ відновлюється бором LaB_6 до LaB_{y-x} , утворюючи фазу з надлишком лантану, в якій відбувається розчинення диборидної фази. Чим вища температура, тим більша кількість TiB_2 розчиняється, що призводить до зменшення

кількості і розмірів зерен TiB_2 в перехідній зоні. Надлишок лантану випаровується, а також частково розчиняється в шарах, розташованих поблизу LaB_6 .

Тому присутність фаз $x(LaVO_3)$ та Cu_xLa розширюють область використання матеріалів електротехнічного призначення на основі міді.

Дибориди перехідних металів, які армують матрицю з гексабориду лантану в керамічному композиті широко використовуються в якості електродів для термоелектричного перетворення лужних металів, катодотримачів та ін, а гексаборид лантану використовують в якості катодів [37, 187-189]. Питомий електроопір волокон дибориду титану, що мають монокристалічну будову є низьким і знаходиться в межах $7 \mu\Omega\text{см}$, що також впливатиме на загальний електроопір композиту LaB_6-TiB_2-Cu . Встановлено, що металокерамічний композит, що представляють собою матрицю із міді наповнену частинками порошку армованого композиційного матеріалу LaB_6-TiB_2 має електроопір на рівні традиційних електродів ($1,09-5,76 \mu\Omega\text{см}$) із міді легованої цирконієм, нікелем чи хромом (табл. 6.3).

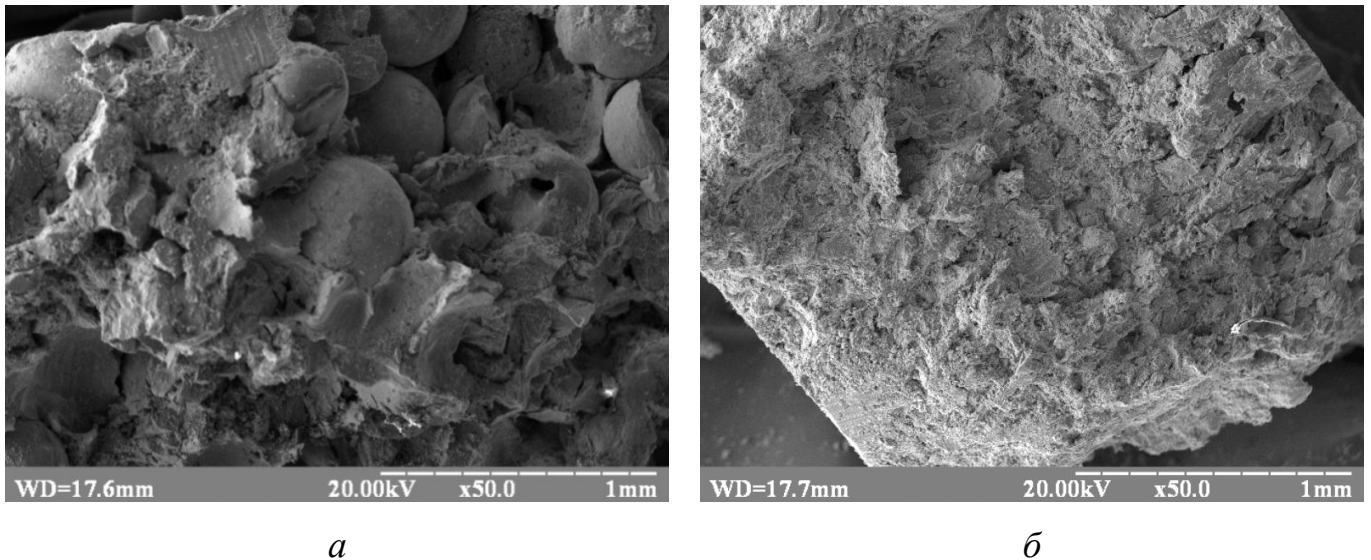
Таблиця 6.3 – Вимірний електроопір LaB_6-TiB_2-Cu композитів

Температура спікання, °C	Стан поверхні порошку	Питомий опір ρ , $\mu\Omega\cdot\text{см}$
1000	З оголеними волокнами	11,66
	гладенька	1,09
1100	З оголеними волокнами	5,76
	гладенька	2,25

Враховуючи вимоги, що висуваються до матеріалів електродів контактного зварювання: низький електроопір, високі твердість та міцність на стиснення та ін. важливим є вимірювання механічних властивостей отриманих композитів.

Встановлено, що пластичність металокерамічних композитів визначається пластичністю матричної фази із міді і знаходиться на рівні металевих сплавів (до 12 %). Низька тріщиностійкість та міцність меж зерен підтверджують фрактографічні дослідження поверхні руйнування, які показали, що зразки зруйновані при кімнатній

температурі мають переважно змішаний крихкий характер руйнування: частина зразка руйнується транскристалітно, інша частина – інтеркристалітно (рис. 6.18).



a – I група зразків; *б* – II група зразків

Рисунок 6.18 – Мікроструктура поверхні зламів після вимірювання міцності на стиснення металокерамічних композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Cu}$, спечених за 1000°C

Вимірювання міцності на стиснення показало, що зразки з нетравленими частинками, спечені за температур 950°C - 1100°C зруйнувалися пластично (рис. 6.19).

Пластична металева фаза руйнується по в'язкому механізму, про що свідчить розвинений рельєф зламу. Композити з травленими частинками після температури спікання 950°C руйнуються крихко, що може бути внаслідок високого адгезійного і когерентного зв'язку між міддю і керамічними частинками. Проростання волокон дибориду титану в металеву матрицю на основі міді позитивно впливає на силу зв'язку на границі розділу металева матриця–керамічний композит, і, як наслідок, на механічні властивості композиту в цілому.

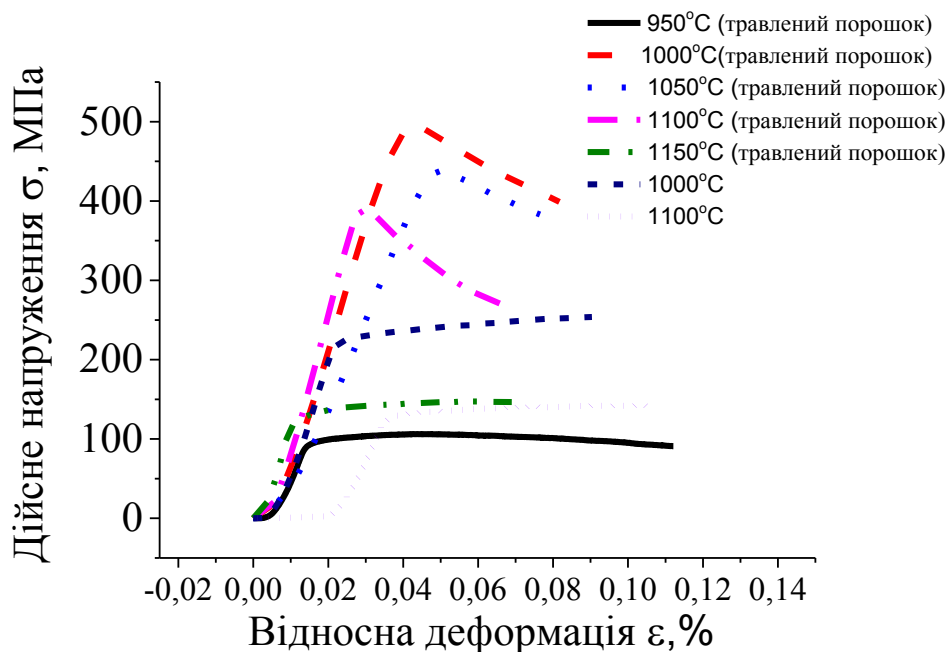


Рисунок 6.19 – Діаграма напруження-деформація композитів систем $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Cu}$

Наявність міцного зв'язку на границі розділу металева матриця-керамічний композит Співставлення значень міжплощинних відстаней фазових складових композиту $\text{Cu-LaB}_6\text{-TiB}_2$ приведено в таблиці 6.4

Таблиця 6.4 – Міжплощинні відстані фазових складових Cu , CuTi_2 і TiB_2 після іскро-плазмового спікання

Фаза	Міжплощинні відстані (hkl), Å							
Cu (Номер картки 00-004-0836)		2,088 (111)		1,808 (200)			1,278 (220)	1,090 (311)
CuTi_2 (Номер картки 00-015-0717)	2,690 (004)	2,080 (110)	1,94 (112)	1,8 (006)		1,47 (200)	1,24 (213)	1,11 (109)
TiB_2 (Номер картки 00-035-0741)	2,6247 (100)	2,037 (101)			1,615 (002)	1,515 (110)	1,2156 (201)	1,104 (112)
LaB_6 (Номер картки 00-006-0401)	2,396 (111)	2,0780 (200)		1,860 (210)	1,696 (211)	1,470 (220)	1,252 (311)	1,109 (321)

Виміряна за Роквеллом твердість композитів з оголеними і неоголеними частинками, спечених за 1100°C , дорівнює $85\pm 0,5$ і $90\pm 0,7$ HRB відповідно. Значення твердості перебуває на рівні сплавів Cu-60W (10-11 клас RWMA) [189], які використовуються для точкового зварювання та мають високі зносостійкість та міцність.

Експериментально отримані в роботі дані значно розширюють можливість отримання металоматричних композиційних матеріалів на алюмінієвій та мідній основі, армованих частинками керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ і їх використання для деталей електротехнічного призначення. Для визначення положення отриманого матеріалу в номенклатурі електродів необхідно проводити вимірювання міцності при температурах $20\text{--}800^{\circ}\text{C}$, а також натурні випробування на ерозійну стійкість.

6.4 Висновки до розділу

Застосування порошкових керамічних композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з оголеними волокнами TiB_2 в якості зміцнюючої фази металевих матриць Al, Cu дозволило зберегти вихідний електроопір та підвищити міцність у 2-2,5 рази, порівняно з сплавами на основі міді та алюмінію і зберегти пластичність на рівні металів.

Встановлено величину макронапружень фазових складових керамічного композиту і їх вплив на механічні властивості металоматричних композиційних матеріалів. Показано, що пластична металева матриця та додаткові прошарки, що утворюються у металоматричних композитах слугують демпфером і дозволяють зняти залишкові макронапруження при холодному ізостатичному пресуванні

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при зростанні швидкості охолодження композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ від 10^2 до 10^6 $^\circ\text{C}/\text{с}$ в 10 разів зменшується середній діаметр TiB_2 -волокон, котрий при 10^6 $^\circ\text{C}/\text{с}$ регулюється надстехіометричним надлишком бору, 1-2 мас.% якого призводить до збільшення поверхневого натягу та кількості волокон.

2. Показано, що при швидкостях охолодження вищих за 10^5 $^\circ\text{C}/\text{с}$ формується порошковий полікристалічний композит з ізотропною мікроструктурою, в якому кристаліти, розміром 20-50 мкм армовані дисперсними волокнами TiB_2 , спрямованими в одному напрямку. Наявність великої кількості міжфазних поверхонь перешкоджає прямолінійному розвитку магістральних тріщин під час руйнування і дозволяє підвищити механічні властивості порошкового композиту.

3. Встановлено, що накладання механічних коливань на кристал $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ під час спрямованої кристалізації формує більш однорідне концентраційне поле перед фронтом росту кристалу, що підвищує однорідність за розмірами волокон ZrB_2 у матриці LaB_6 , зменшує їх кількість та спричиняє викривлення форми. Підвищення дефектності матричної фази та зміна морфології волокон приводять до зменшення твердості та підвищення тріщиностійкості.

4. Показано, що теплове розширення композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ залежить від природи фазових складових, внутрішніх залишкових термомеханічних напружень, які виникають на границі розділу матриця-волокно під час охолодження від температури плавлення. Чим більше відрізняються коефіцієнти термічного розширення матриці і волокон, тим при вищих температурах вирівнюються теплові характеристики матричної фази і композиту.

5. Встановлено, що зміна модулю пружності і величини затухання звукових коливань в композиті $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ залежно від температури та кількості циклів нагрівання, зумовлена взаємодією пружних полів дефектів кристалічної будови та зникненням не стійких до впливу температури залишкових напружень, обумовлених дефектами структури.

6. Показано, що величина макронапружень в фазових складових композиту залежить від об'єму розплаву, що кристалізується, термічних градієнтів та відмінності теплових властивостей фазових складових. Більші мікронапруження в кристалах (діаметром 8 мм) порівняно з частинками порошку (500 мкм) зумовлені величиною макронапружень.

7. Встановлено, що за температури відпалу, яка більша або дорівнює 1200°C зникають нерівноважні фази: $\text{La}_y\text{V}_{6\pm x}$ ($y \leq 1, x \leq 3$), $\text{TiB}_{2\pm x}$ ($x < 1$), і фазовий склад сплаву наближається до рівноважного евтектичного. Відпали при 1600°C зменшують залишкові внутрішні макро- і мікронапруження, вдосконалюють субструктуру матричної фази та призводять до збільшення мікротвердості в 1,2 рази та тріщиностійкості в 1,6 рази.

8. Застосування порошкових керамічних композитів $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ з оголеними волокнами TiB_2 в якості зміцнюючої фази металевих матриць Al, Cu дозволило зберегти вихідний електроопір та підвищити міцність у 2-2,5 рази, порівняно з сплавами на основі міді та алюмінію і зберегти пластичність на рівні металів.

9. Встановлено величину макронапружень фазових складових керамічного композиту і їх вплив на механічні властивості металоматричних композиційних матеріалів. Показано, що пластична металева матриця та додаткові прошарки, що утворюються у металоматричних композитах слугують демпфером і дозволяють зняти залишкові макронапруження при холодному ізостатичному пресуванні.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лобода П.І. Спрямовано закристалізовані бориди. К. : Праймдрук, 2012. 395 с.
2. Bogomol I., Badica P., Shen Y. et. al. Room and high temperature toughening in directionally solidified B_4C - TiB_2 eutectic composites by Si doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 570. P. 94 – 99.
3. Bogomol I., Grasso S., Nishimura T. et. al. Hard polycrystalline eutectic composite prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2012. №5(308). P. 3947 – 3953.
4. Low J., Sakka Y. MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments. IGI Global, 2013. 518 p.
5. Mesa M. C., Oliete P. B., Orera V. M. et. al. Microstructure and Mechanical Properties of $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$ Eutectic Rods Grown by the Laser-Heated Floating Zone Method. *J. Eur. Ceram.Soc.* 2011. № 31. P. 1241–1250.
6. Ashbrook R. L. Directionally Solidified Ceramic Eutectics. *Journal of The American Ceramic Society*. 1977. № 9-10(60). P. 428 – 435.
7. Pastor J. Y., Poza P., Llorca J et. al. Mechanical Properties of Directionally Solidified Al_2O_3 - $ZrO_2(Y_2O_3)$ Eutectics. *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. №308. P. 241– 250.
8. Loboda P.I., Bogomol Yu. I. The thermal stability of the directionally reinforced boride ceramics microstructure. *Ceramics*. 2002. № 69. P. 117 – 124.
9. Deng H., Dickey E.C., Paderno Y. et. al. Crystallographic Characterization and Indentation Mechanical Properties of LaB_6 - ZrB_2 Directionally Solidified Eutectics. *Journal of Materials Science*. 2004. № 39. P. 5987–5994.
10. Ceramics and composites processing methods / ed. : Bansal P. Narottam, Boccaccini R. Aldo. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 500 p.
11. Deng H. Study of the interface behavior in directionally solidified LaB_6 - ZrB_2 : A Doctoral dissertation / The Pennsylvania State University, 2006. 194 p.

12. Chen W.-T., White R. M., Goto T., Dickey E. C. Directionally Solidified Boride and Carbide Eutectic Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. № 99. P. 1837–1851.
13. Paderno Y., Paderno V., Filippov V. Some crystal chemistry relationships in eutectic cocrystallization of d- and f-transition metal borides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. № 219. P. 116-118.
14. Paderno Y., Paderno V., Filippov V. Directionally crystallized ceramic fiber-reinforced boride composites. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2000. № 41. P. 11 – 12.
15. Лобода П. І. Механізм формування структури спрямовано закристалізованих композитів $\text{LaB}_6 - \text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2006. №1. С.19.
16. Loboda P.I. Anisotropy of microhardness of directionally crystallized materials based on lanthanum hexaboride. *Materials Science*. 1999. № 4 (35). P. 552 – 560.
17. Loboda P.I., Kysla G.P., Bogomol Yu.I. et al. Crystallization, structure, and properties of purposely crystallized eutectic alloys of boride pseudobinary systems. *Theory and Practice Metallurgy*. 2006. №4. P. 123 – 125.
18. Perrut M., Bottin-Rousseau S., Faivre G., Akamatsu S. Dynamic instabilities of rod-like eutectic growth patterns: A real-time study. *Acta Materialia*. 2013. Vol. 6. № 18. P. 6802-6808.
19. Tiller W.A. *Liquid Metals and Solidification* ASM. Cleveland : ASM, 1958. 276 p.
20. Shahani A. J., Xiao X., Voorhees P. W. The mechanism of eutectic growth in highly anisotropic materials. *Nature Communications*. 2016. Vol. 7. DOI: 10.1038/ncomms12953.
21. Zhai W., Hong Z., Xie W., Wei B. Dynamic solidification of Sn-38.1% Pb eutectic alloy within ultrasonic field. *Chinese Science Bulletin*. 2011. Vol. 56. № 1. P. 89 – 95.

22. Akamatsu S., Bottin-Rousseau S., Faivre G., Ghosh S., Plapp M. Lamellar eutectic growth with anisotropic interphase boundaries. *Materials Science and Engineering*. 2015. № 84. P. 3 – 5.
23. Hechta U., Granasy L., Pusztai T. et. al. Multiphase solidification in multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering R*. 2004. № 46. P. 1 – 49.
24. Kurz W., Fisher D. J. Fundamentals of Solidification. Switzerland : Trans. Tech. Publications Ltd, 1989. 83 p.
25. Hunt J. D., Lu S. Z. Handbook of crystal growth / ed. DTJ Hurie. Amsterdam : Elsevier, 1994. 112 p.
26. Hogan L. M., Kraft R.W., Lemkey F.D. Eutectic grains. Advances in materials research / ed. H. Herman. New York : John Wiley and Sons, 1972. P. 83 – 216.
27. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов: монография. М. : Metallurgia, 1978. 312 с.
28. Мазур В. И., Мазур А. В. Введение в теорию сплавов: учебное пособие /Д.: Лира ЛТД, 2009. 254 с.
29. Jackson K. A., Hunt J. D. Lamellar and Rod Eutectic Growth. *Metal. Soc. AIME*. 1966. Vol. 236. №8. P. 1129 – 1141.
30. Shei E. Uber die eutectische Kristallisation. *Z. Metallk.* 1954. 45. P.298 – 309.
31. Parlier M., Valle R., Perrière L. et. al. Potential of Directionally Solidified Eutectic Ceramics for High Temperature Applications. *Journal AerospaceLab*. 2011. P. 1 – 13.
32. Orera A., Pena J. I., Serrano-Zabaleta S. et al. Fibrillar Mn₃O₄–YMnSz wellordered eutectics with potential functional applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. № 35. P. 909 – 918.
33. Ramirez-Rico J., Pinto-Gomez A.R., Martinez-Fernandez J. et. al. High-Temperature Plastic Behavior of Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ Directionally Solidified Eutectics. *Acta Materialia*. 2006. 54 (11). P. 3107–3116.
34. Lorca J.L., Orera V. M. Directionally solidified eutectic ceramic oxides. *Progress in Materials Science*. 2016. 51 (6). P. 711 – 809.

35. Paderno Y.B. A New Class of "In-Situ" Fiber Reinforced Boride Composite Ceramic Materials. *Advanced Multilayered and Fibre-Reinforced Composites* / ed. Y.M. Haddad. Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1998. P. 353-369
36. Chen C.-M., Zhou W.-C., Zhang L.-T. Oriented Structure and Crystallography of Directionally Solidified $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ Eutectic. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. 81 [1]. P. 237 – 240.
37. Лобода, П.І. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю. дис. д.т.н. : 05.16.06. / НТУУ "КПІ". Київ, 2004. 530 с.
38. Germanium-Based Technologies: From materials to devices. / ed. Cor Claey's, Eddy Simoen. Amsterdam : Elsevier Science. 2007. 480 p.
39. Федоров, О.П. Процессы роста кристаллов: Кинетика, формообразование, неоднородности. К. : Наукова думка, 2010. 207 с.
40. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М. : Мир, 2002. 376 с.
41. Карабчевский В.В., Пашинская А.В. Методы моделирования роста в кристаллов в расплавах. *Наукові праці ДонНТУ*. 2010. №11(164). С. 165 – 171.
42. Loboda P., Bogomol et. al. Structure and properties of superhard materials based on pseudobinary systems of borides produced by zone melting. *J. Superhard Mater.* 2006. Vol. 28. P. 28 – 32.
43. Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I. K. et. al. Interaction in the $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ system. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1984. 23 (2). P. 157 – 159.
44. Ordan'yan S. S., Paderno Yu. B., Khoroshilova I. K. et al. Interaction in the $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ system. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Mater.* 1984. 20(5). P. 850 – 851.
45. Ordan'yan S. S., Paderno Yu. B., Khoroshilova I. K. et al. Interaction in the $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ system. *Poroshk. Metall.* 1983. №11. P. 81 – 87.
46. J.M. Calderon-Morenoa, M. Yoshimura. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)– ZrO_2 ternary composite rapidly solidified from the eutectic melt. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. № 8. P. 1365 – 1368.

47. Farmer S. C., Sayir A. Tensile strength and microstructure of Al₂O₃–ZrO₂ hypo-eutectic fibers. *Engineering Fracture Mechanics*. 2002. №69. P. 1015–1024.
48. Argon A., Yi J., Sayir A. Creep resistance of directionally solidified ceramic eutectics of Al₂O₃/c-ZrO₂ with sub-micron columnar morphologies. *Materials Science and Engineering A*. 2001. №319–321. P. 838 – 842.
49. F. De la Fuente, Diez G. F., Angurel J. C. et. al. Wavelength dependence in laser floating zone processing. A case study with bi-SR-CA-CU-O superconductors. *Advanced Materials*. 1995. № 7,10. 853–856.
50. Ochiai S., Ikeda S., Iwamoto S. et al. ResidualStresses in YAG Phase of Melt Growth Al₂O₃/YAG Eutectic Composite Estimated by Indentation Fracture Test and Finite Element Analysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. № 28 [12]. P. 2309–2317.
51. Dickey E. C., Frazer C. S., Watkins T. R. et. al. Residual Stresses in High-Temperature Ceramic Eutectics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. №19. P. 2503–2509.
52. Harlan N. R., Merino R. I., Pena I. et. al. Phase Distribution and Residual Stresses in Melt-Grown Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) Eutectics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. № 85 [8]. P. 2025–2032.
53. Багдасаров, Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004. 160 с.
54. Drikis I., Plate M., Sennikovs Ju. and etc. Effect of process parameters and crystal orientation on 3D anisotropic stress during CZ and FZ growth of silicon. *J. of Crystal Growth*. 2017. Vol. 474, 15. P. 8-15.
55. Rozaliya I., Barabash H., Bei Yukui Gao, Gene E. Ice. Indentation-induced localized deformation and elastic strain partitioning in composites at submicron length scale. *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58(20). P. 6784-6789.
56. Dickey E. C., Dravid V. P., Hubbard C. R. Interlamellar Residual Stresses in Single Grains of NiO-ZrO₂(Cubic) Directionally Solidified Eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. Vol. 80. P. 2773–2780.

57. Brewer L. N., Peascoe R. A., Hubbard C. R., Dravid V. P. Residual Stress Distributions in the Solid Solution Eutectic, $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}/\text{ZrO}_2(\text{CaO})$. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. № 86 [12]. P. 2188–2194.
58. Okamoto N. L., Kusakari M., Tanaka K., Inui H. Anisotropic elastic constants and thermal expansivities in monocrystal CrB_2 , TiB_2 , ZrB_2 . *Acta Materialia*. 2010. №58. P. 76–84.
59. Zhang J., Su H., Song K., Liu L., Fu H. Microstructure, Growth Mechanism and Mechanical Property of Al_2O_3 -Based Eutectic Ceramic in Situ Composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. №31,7. P.1191–1198.
60. Brumels M. D., Pletka B. J. Fracture Initiation in the Directionally Solidified NiO-CaO Eutectic. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. №70 [5]. P. 305–310.
61. White R. M., Dickey E. C. The Effects of Residual Stress Distributions on Indentation-Induced Microcracking in $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ Eutectic Ceramic Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. №94 [11]. P. 4032–4039.
62. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П. и др. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов. Киев : Наукова думка, 1989. 256 с.
63. Paderno Yu., Paderno V., Filippov V. Some Peculiarities of Eutectic Crystallization of $\text{LaB}_6(\text{Ti, Zr})\text{B}_2$ Alloys. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. №154. P. 165-167.
64. Ji X.H., Zhang Q.Y., Xu J.Q., Zhao Y.M. Rare-earth hexaborides nanostructures: Recent advances in materials, characterization and investigations of physical properties. *Progress in Solid State Chemistry*. 2011. Vol.39. P. 51 – 69.
65. Кресанов В.С., Малахов Н.П., Морозов В.В., Семашко Н.Н., Шлюко В.Я. Высокоэффективный эмиттер на основе гексаборида лантана. М. : Энергоиздат, 1987. 152с.
66. Michael J., Eyring L., Storms E.K. Analytical and structural analysis of the lanthanum deficient lanthanum hexaboride. *J. Physic Chemistry*. 1984. Vol.88. P. 1785 – 1790.

67. Storms E.K., Muller B.K. Phase relationship, vaporization and thermodynamic properties of the La-B system. *J.Phys. Chem.* 1978. Vol.82, №1. P. 51 –59.
68. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Шлюко В.Я. Одержання високочистих катодних матеріалів на основі гексабориду лантану. *Хімічна промисловість України.* 2000. №5. С. 14 – 20.
69. Пфанн В. Зонная плавка. М. : Мир, 1970. 364 с.
70. Johuson R.W., Daane A.N. The lanthanum-boron system. *J. Physical chemistry.* 1961. Vol.5, №5. P. 909 – 915.
71. Журавлев Н.Н., Манелис Р.М., Грамм А.А. и др. Рентгеновские исследования боридов лантана. *Порошковая металлургия.* 1967. №2. С. 95 – 101.
72. Лобода П.І. Вплив досконалості мікроструктури на електро-провідність гексабориду лантану. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2004. № 3. С. 577-583.
73. Haggerty J. S., Lee D. W. Plastic Deformation of ZrB₂ Single Crystals. *Journal of the American Ceramic Society.* 1971. №54 (11). P. 572-576.
74. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature strength of directionally reinforced LaB₆–TiB₂ composite. *Journal of Alloys and Compounds.* 2010. № 505. P. 130–134.
75. Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C., Hao Z.Z., Jiang Y.J., Yang S.L. Microstructure, mechanical performance and oxidation mechanism of boride in situ composites. *Comp. Sci. Technol.* 2001. № 61. P. 971–975.
76. Volkova H., Filipov V., Podrezov Y. The influence of Ti addition on fracture toughness and failure of directionally solidified LaB₆–ZrB₂ eutectic composite with monocrystalline matrix. *Journal of the European Ceramic Society.* 2014. №34. P. 3399–3405.
77. Loboda P. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2000. №39, 9. P. 480 – 486.
78. Курганова Ю. А., Колмаков А. Г. Конструкционные металломатричные композиционные материалы. М. : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. 141 с.

79. Chawla N., Chawla K. K. *Metal Matrix Composites*. 2nd Edition. London : Springer, 2013. 384 p.
80. <http://helpiks.org/7-86812.html> (дата звернення 15.11.2014).
81. *Materials Science and Engineering Handbook* / ed. James F. Shackelford, W. Alexander Boca Raton : CRC Press LLC, 2001. 157 p.
82. Surappa M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities. *Sadhana*. Vol. 28, Issue 1–2. P. 319–334.
83. Miloš K., Jurić I., Škorput P. Aluminium-based composite materials In construction of transport means. *Promet – Traffic&Transportation*. 2011. Vol. 23. No. 2. P. 87–96.
84. Tjong S.C., Tam K.F. Mechanical and thermal expansion behavior of hiped aluminum–TiB₂ composites. *Materials Chemistry and Physics*. 2006. Vol. 97, Issue 1, 10. P. 91–97.
85. Zakaria H.M. Microstructural and corrosion behavior of Al/SiC metal matrix composites *Mechanical Engineering*. 2014. Vol.5, Issue 3. P. 831–838.
86. Tjong S. C., Wang G. S. High-cycle fatigue properties of Al-based composites reinforced with in situ TiB₂ and Al₂O₃ particulates. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 386. P. 48–53.
87. Tee K.L., Lu L., Lai M.O. In situ stir cast Al–TiB₂ composite: processing and mechanical properties. *Mater. Sci Technol*. 2001. Vol. 17. P. 201–206.
88. Dobatkina S.V., Gubicza J., Shangina D.V., Bochvar N.R., Tabachkova N.Y. High strength and good electrical conductivity in Cu–Cr alloys processed by severe plastic deformation. *Materials Letters*. 2015. Vol. 153. P. 5–9.
89. Sigler D. R., Carlson B. E., Janiak P. Improving aluminium resistance spot welding in automotive structures. *Weld. J*. 2013. Vol. 92, (6). P. 64–70.
90. Chen P., Luo G., Shen Q., Li M., L. Zhang. Thermal and electrical properties of W–Cu composite produced by activated sintering. *Materials & Design*. 2013. Vol. 46. P. 101–105.

91. Tsakiris V., Lungu M., Enescu E., Pavelescu D., Dumitrescu Gh., Radulian A., Mocioi N. Nanostructured W-Cu electrical contact materials processed by hot isostatic pressing. *Acta Physica Polonica A*. 2014. Vol 125. № 2. P. 348–352.
92. Lungu M., Tsakiris V., Enescu E., Patroi D., Marinescu V., Talpeanu D., Pavelescu D., Dumitrescu Gh., Radulian A. Development of WCu-Ni electrical contact materials with enhanced mechanical properties by spark plasma sintering process. *Acta Physica Polonica Series*. 2014. Vol.125. P. 327–330.
93. Yihd P., Chung D. L. Titanium diboride copper-matrix composites. *Journal of Materials Science*.1997. Vol. 32. Issue 7. P. 1703–1709.
94. Wang T.G., Liang Q.C., Qin Q. Microstructure and properties of Mo–Cu alloys produced by powder metallurgy. *Materials Research Innovations*. 2015. Vol. 19. Issue 5. P. 1150–1152 .
95. Loboda P. I., Soloviova T. O., Bogomol Yu. I., Remizov D. O., Bilyi O. I. Effect of the Crystallization Kinetic Parameters on the Structure and Properties of a Eutectic Alloy of the LaB₆–TiB₂ System. *Journal of Superhard Materials*. 2015. Vol. 37. №. 6. P. 394–401.
96. ГОСТ 18898–73. Порошковая металлургия. Изделия. Методы определения плотности и пористости. [Введ. 14.06.73]. М.: Изд-во стандартов, 1973. 5 с.
97. Костин П.П. Физико-механические испытания металлов, сплавов и неметаллических материалов: учебное пособие для профессионально-технических училищ. М.: Машиностроение, 1990. 256 с.
98. Standard Test Method for Microhardness of Materials, ASTM Standard E 384-89, Am. Soc. Test. Mater, Philadelphia, PA, 1996.
99. Evans A.G., Charles E.A. Fracture toughness determinations by indentation. *J. Am. Ceram. Soc.* 1976. Vol. 59. P. 371-372.
100. GOST (State Standard) 9206–80, Diamond Powders. Technical regulations, Moscow: Izd. standarty, 1989.

101. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловйова Т.О. Вплив механічних коливань на формування мікроструктури монокристалів і керамічних композитів під час вирощування з розплаву. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2013. №6. С. 65–72.

102. Кислая Г.П., Крикливая И.Ю., Карасевская О.П., Богомол Ю.И. Влияние ультразвуковой и термической обработки на структурное совершенство монокристаллов LaB₆. *Научные вестники НТУУ "КПИ"*. 2008. №5. С. 67–72.

103. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі гексабориду лантану методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99564 Україна, № u201414167; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11.

104. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Шлюко В.Я. Вплив добавок бору на спікання порошків боридів перехідних металів. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2001. №5. С. 62 – 68.

105. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды / ред. В. И. Трефилова. М. : Metallurgiya, 1991. 367 с.

106. Анциферов В. Н., Бобров Г. В., Дружинин Л. К. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М. : Metallurgiya, 1987. 791 с.

107. Базюк Л. В., Сіренко Г. О. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. № 4. С. 1026–1038.

108. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металлургия. М. : Metallurgiya, 1973. 497 с.

109. Zakarian D., Khachatryan A. The Temperature Dependences of Elastic Modulus of Composites LaB₆-MeB₂. *JOJ Material Sci.* 2017. №2(1). P.1–5.

110. Filipov V. B. The Nature of the Microstructure and Interface Boundary Formation in Directionally Solidified Ceramic Boride Composites: project P261 / Frantsevich Institute for Problems in Materials Science NAS of Ukraine, 2011. 30 p.

111. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. учебник. 4-е изд., испр. и доп. М. : Metallurgiya, 1986, 480 с.

112. Balokhonov R.R., Romanova V.A., Schmauder S. Numerical simulation of intermittent yielding at the macro and mesolevels. *Computational Materials Science*. 2005. Vol.32. P. 261–267.

113. Balokhonov R.R., Romanova V.A., Schmauder S. Computational analysis of deformation and fracture in a composite material on the mesoscale level. *Computational Materials Science*. 2006. Vol. 37. P. 110–118.

114. Paderno V.N., Paderno Yu.B. Pilyankevich A.N., Lazorenko V.I. Bulychev S.I. The micromechanical properties of melted borides of rare earth metals *J. Less Common Met.* 1979. Vol. 67. P. 1431–1436.

115. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Yu., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB₆–ZrB₂ composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 6123–6129.

116. Paderno Y., Paderno V., Filippov V. Some crystal chemistry relationships in eutectic cocrystallization of d- and f-transition metal borides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 219. P. 116–118.

117. Spedding F.H., Hanak J.J., Daane A.H. High temperature allotropy and thermal expansion of the rare-earth metals *Journal of the Less Common Metals*. 1961. Vol 3. Issue 2. P. 110–124.

118. Munro R. G. Material Properties of Titanium Diboride *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2000. Vol. 105. P. 709 – 720.

119. Zimmermann J. W., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G., Dinwiddie R. B., Porter W. D., Wang H. Thermophysical Properties of ZrB₂ and ZrB₂–SiC Ceramics *J. of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, 5. P. 1405–1411.

120. Bellosi A., Monteverde F. J. Fabrication and Properties of Zirconium Diboride-based Ceramics for UHT Applications *Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles*. 2002. P. 65–73.

121. Loehman R., Corral E., Dumm H. P., Kotula P., Tandon R. Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications / Issued by Sandia National

Laboratories, operated for the United States Department of Energy by Sandia Corporation. *Sandia report*, 2006. 46 p.

122. Khachatryan D. A., Zakaryan V. V., Kartuzov V. V., Kartuzov A. Khachatryan A. Ab-initio calculation of the coefficients of thermal expansion for MeB₂ (Me–Ti, Zr) and LaB₆ borides and LaB₆–MeB₂ eutectic composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2012. Vol. 51. P. 5 – 6. DOI10.1007/s11106-012-9432-3.

123. Okamoto N. L., Kusakari M., Tanaka K., Inui H., Otani S. Anisotropic elastic constants and thermal expansivities in monocrystal CrB₂, TiB₂, and ZrB₂ *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. P. 76–84.

124. Paxton W.A., Özdemir T. E., Favk E., Whalen T., Biçer H., Koray E., Lan A., Zhong Z., Tsakalakos T. Anisotropic Thermal Expansion of Zirconium Diboride : An Energy-Dispersive X-Ray Diffraction Study. *Journal of Ceramics* 2016. P. 5. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8346563>.

125. Keih F. G., Keplin E. J. High-Temperature Thermal Expansion of Certain Group IV and Group V Diborides. *Journal of The American Ceramic Society*. 1967. Vol. 50. №2. P.81–84.

126. Соловьева Т.А., Лобода П.И., Богомол Ю.И. Определение тепловых характеристик монокристалла LaB₆ и композита LaB₆-TiB₂. Труды IV Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений». Киев, Украина. 2014. С.23.

127. Elastic Moduli and Damping of Vibrational Modes of Aluminum / Silicon Carbide Composite Beams. NASA Technical Memorandum 104626, 1996. 56 p.

128. Soloviova T.O., Loboda P.I., Karasevska O.P., Samsonik I.V. Residual stresses and fracture toughness boride ceramic composites with monocrystalline matrix. *International Scientific journal "Material science"*. 2017. №3. P.115–119.

129. Wu M.S. Characteristics of a Zener crack wedged open by a disclination dipole. Local lattice rotations and disclinations in microstructures of distorted crystalline materials / ed. P.Klimanek, A.E. Romanov, M. Seefeldt. Switzerland : Scitec Publications Ltd, 2002. P. 277 – 301.

130. Лобода П.І., Карасевська О.П., Соловйова Т.О. Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України. – Київ, Україна. 2016. С. 145.

131. Балохонов Р.Р. Иерархическое моделирование неоднородной деформации и разрушение материалов композиционной структуры. *Физическая мезомеханика*. 2005. №8. С. 107-128.

132 Karasevskaya O.P., Ivasishin O.M., Semiatin S.L., Matviychuk Yu.V. Deformation behavior of beta-titanium alloys. *Material Science and Eng. A*. 2003. №354. P.121–132.

133. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / ред. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Макаров П.В. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН. 1995. 298 с.

134. Loboda P.I., Bogomol Y.I., Sysoev M.O., Kysla G.P. Structure and properties of superhard materials based on boride pseudobinary systems produced by the zone melting method. *Journal of superhard materials*. 2006. Vol. 28. P. 28–32.

135. Kato H., Ando Y. Criterion for Constitutional Supercooling at Solid-Liquid Interface in Initial Transient Solidification with Varying Solute Content at Interface. *Materials Transactions*. 2011. Vol. 52, № 2. P. 179 – 188.

136. Loboda P.I. Effect of the perfection of microstructure on the conductivity of lanthanum hexaboride. *Fiz. Khim. Tverd. Tela*, 2004, №3, P. 492–499.

137. Johnson R.W., Daane A.H. The Lanthanum-Boron System. *J. Phys. Chem*. 1961. Vol 65. P. 909–915.

138. Taylor A. X-ray metallography. New York : J. Wiley&Sons, 1961. 993 p.

139. Рыбин В.В., Большие пластические деформации и разрушение металлов. М. : Металлургия, 1986. 224 с.

140. Бетехтин В. И., Мышляев М. М. Субструктура алюминия при испытаниях на долговечность и ползучесть. *Физика Металлов и Металловедение*. 1967. №6. P. 1069–1073.

141. Krivoglaz M. A. Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons by Fluctuations. London : Springer, 1996. 284 p.
142. Bogomol I., Borodianska H., Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P. A dense and tough (B₄C–TiB₂)–B₄C ‘composite within a composite’ produced by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2014. Vol. 71. P. 17–20.
143. Zagorodnya E.V., Loboda P.I., Bogomol Yu.I., Solodkyy E.V., Zyma R.A. Microstructure and Mechanical Properties of the Eutectic LaB₆-TiB₂ Alloy Obtained by Electrodischarge Sintering. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2011. Vol.33. P. 351–360.
144. Bogomol I., Grassod S., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Hard Polycrystalline Eutectic Composite Prepared by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*. 2012. Vol. 38(5). P. 3947–3953.
145. Omori M., Isobe T., Hirai T. Consolidation of Eutectic Powder of Al₂O₃–GdAlO₃ *Journal Science and Technology of Advanced Material*. 2002. Vol. 3(3). P. 239–244.
146. Бабкин В.Г., Терентьев Н.А., Перфильева А.И. Литые металломатричные композиционные материалы электротехнического назначения. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2014. №4 (7). P. 416–423.
147. Goto T., Matsui H., Settai R., Sakatsume S. Acoustic de Haas-van Alphen effect and electron-strain interaction in f-electron systems. *Physica B: Condensed Matter*. 1993. Vol. 186–188. P. 107–111.
148. Астафуров С.В., Шилько Е. В., Овчаренко В. Е., Псахье С. Г. Исследование влияния свойств межфазных границ на механические характеристики металлокерамических композитов. *Физическая мезомеханика*. 2014. №17.С. 53 –63.
149. Романова В.А., Балохонов Р.Р. Влияние формы включений и прочностных свойств интерфейсов на механизмы разрушения металлокерамического композита на мезоуровне. *Физическая мезомеханика*. № 10,6. 2007. С. 75 –88.

150. Lin C.S., Lin S. T. Effects of granule size and distribution on the cold isostatic pressed alumina. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 201, Issues 1–3. P. 657-661.
151. Lukianova O. A., Krasilnikov V. V., Parkhomenko A. A., Sirota V. V. Microstructure and phase composition of cold isostatically pressed and pressureless sintered silicon nitride. *Nanoscale Research Letters*. 2016. № 11-48. P. 1 – 6.
152. Effect of cold isostatic pressing on microstructure and shrinkage anisotropy during sintering of uniaxially pressed alumina compacts. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2002. №110 [4]. P. 264–269.
153. Лукин Е.С. Современная высокопрочная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики. *Огнеупоры и техническая керамика*. 1996. №1. С. 3-10.
154. Акимов Г. Я. Холодное изостатическое прессование как способ получения керамических изделий с высоким уровнем физико-механических свойств. *Огнеупоры и техническая керамика*. 1998. № 8. С. 21–26.
155. Акимов Г. Я., Тимченко В. М., Горелик И. В. Особенности фазовых превращений в мелко-дисперсном диоксиде циркония, деформированном высоким гидростатическим давлением. *Физика твердого тела*. 1994. 36, № 12. С. 3582–3586.
156. Акимов Г. Я., Сторож В. В., Горелик И. В. и др. Полиморфные превращения в оксиде алюминия. *Журнал технической физики*. 1994. 64, № 11. С. 172–174.
157. Прохоров И. Ю., Щербакова Л. Г., Акимов Г. Я. и др. Активация порошковых гидрид образующих интерметаллидов высокими давлениями. *Физика и техника высоких давлений*. 2011. 21, № 3. С. 72–79.
158. Способ получения нанокристаллических материалов на основе манганитов лантана пат. 94832 Украина; заявл.01.02.2010; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 11.

159. Акимов Г. Я., Соловьева Т. А., Лобода П. И. и др. Влияние ХИП на формирование свойств эвтектических композиционных порошков LaB₆-TiB₂. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2015. № 4/5. С. 11–14.
160. Xiaoming W. The formation of AlB₂ in an Al-B master alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 2005. №403. P. 283–287.
161. Stiller W., Ingenlath T., Industrial Boron Treatment of Aluminium Conductor Alloys and Its Influence on Grain Refinement and Electrical Conductivity. *Aluminium (English Edition)*. 1984. Vol. 60. P. 577–580.
162. Cooper P. S. and Kearns M. A. Removal of Transition Metal Impurities in Aluminium Melts by Boron Additives. *Materials Science Forum*. 1996. Vol. 217–222. P. 141–146.
163. Machaladze T., Samkharadze M., Kakhidze N. et al Crystallization of amorphous boron by the calorimetric method. *Open J. Inorganic Chem*. 2014. № 4. P. 18–20.
164. Kurakevycha O., Godeca Y. Le, Hammoudac T. et al. Comparison of solid state crystallization of boron polymorphs at ambient and high pressures. *High Pressure Res*. 2012. Vol. 32, № 1. P. 30–38.
165. Реми Г. Курс неорганической химии: В 2 т. М. : Мир, 1966. Т. 2. 838 с.
166. Kurakevycha O., Godeca Y. Le, Hammoudac T. et al. Comparison of solid state crystallization of boron polymorphs at ambient and high pressures. *High Pressure Res*. 2012. Vol.32, № 1. P. 30–38.
167. Акимов Г. Я., Соловьева Т. А., Лобода П. И. и др. Влияние ХИП на формирование свойств эвтектических композиционных порошков LaB₆-TiB₂. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2015. № 4/5. С. 11–14.
168. Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах. Справочник. К. : Наукова думка, 1986. 352 с.
169. Долматов А. В., Ситникова О. А. Синтез интерметаллидов на основе Ti и Al алюмино-термическим способом в условиях дополнительного нагрева. XIV

Международ. науч.-техн. Уральская школа-семинар металлургов – молодых ученых, Екатеринбург, Россия. 2013. С. 11–13.

170. Акимов Г.Я., Лобода П.И., Соловьева Т.А., Прилипко С.Ю. Фазовые превращения на поверхности сверхтвердой частицы $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ инициированные холодным изостатическим прессованием порошка состоящего из $(\text{LaB}_6\text{-TiB}_2)$, а также В и Al. VII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2016). Минск, Беларусь. 2016. С. 21–22.

171. Лобода П.И., Соловйова Т.О., Клепко О.Ю., Попов О.Ю. Структура і властивості реакційно-спресованого керамічного композиту $\text{Al-Ti-B}_2\text{O}_3 - (\text{LaB}_6\text{-TiB}_2)$. V Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах–5». Київ, Україна. 2015. С. 335.

172. Соловйова Т.О., Лобода П.И. Одержання пластичного металокерамічного композиту із порошків надтвердих об'ємно армованих керамічних матеріалів. Досконалість зварювання – комплексний підхід: тези доп. IX Всеукр. наук. –техн. конф. Київ, Україна. 2015. С. 13.

173. Соловьева Т.А., Лобода П.И., Стовбун Ю.П. Структура и свойства металлокерамического композита системы $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al}$. Тезисы международной конференции «HighMatTech». Київ, Україна. 2015. С. 199.

174. Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. *Powder Metallurgy*. 2013. Vol. 45. P. 322–328.

175. Анненков Ю. М., Акарачкин С. А., Ивашутенко А. С. Физический механизм искрового плазменного спекания керамики. *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т.31. №9.

176. Grasso S., Sakka Y., Maizza G Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. *Sci. Technol. Adv.Mater*. 2009. №10. P. 1 – 24.

177. Dziadon A., Konieczny M. Structural transformations at the Cu-Ti interface during synthesis of copper-intermetallics layered composite. *Kovové materiály*. 2004. Vol. 42. С. 42-50.

178. Vishnyakov L. R., Kamenetskii A. G. Compactability of powdered copper-lanthanum hexaboride composites under hydrostatic treatment *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1992. Vol.31. Issue 5. P.385–388.

179. O'Connell K., Hanson M., O'Shea H., Boyd D. Linear release of strontium ions from high borate glasses via lanthanide/alkali substitutions. *J. Non-Cryst Solids*. 2015. Vol.430. P.1–8.

180. Rajaramakrishna R., Saiyasombat C., Anavekar R.V., Jain H. Structure and nonlinear optical studies of Au nanoparticles embedded in lead lanthanum borate glass. *J. Non-Cryst Solid*. 2014. Vol.406. P. 107–110.

181. Maier M., Trandafir D.L., Simon S. Effect of heat treatment time on local structure of lanthanum-aluminum gallium-borate xerogels, *Ceram. Int*. 2016. №42. P. 4764–4767.

182. Senthilkumar M., Kalidasan M., Sugan S., Dhanasekaran R. Growth of neodymium lanthanum calcium borate (NdLCB) single crystals by the Czochralski method and its characterisation. *J. Cryst. Growth*. 2013. Vol. 362. P. 189–192.

183. Senthilkumar M., Kalidasan M., Sugan S., Dhanasekaran R. Crystal growth of lanthanum calcium borate (LCB) single crystals from melt and its characterization. *J. Cryst. Growth*. 2013. Vol. 362. P. 202–206.

184. Gu K., Chen B., Wang X., Wang J., Fang J., Wu Jiang, Huang Li-chuan. Preparation, friction and wear properties of hydrophobic lanthanum borate nanorods in rapeseed oil. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24. P. 3578–3584.

185. Jia Z., Xia Y. Hydrothermal synthesis, characterization, and tribological behavior of oleic acid-capped lanthanum borate with different morphologies *Tribol. Lett*. 2011. Vol. 41. P. 425–434.

186. Sari S., Tugce Senberber F., Yildirim M., Seyhun Kipcak A., Sureyya A. Y., Moroydor E. Lanthanum borate synthesis via the solid-state method from a La₂O₃ precursor Electrical and optical properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol.200. P. 196–203.

187. Kato K., Tsuchida T., Nagata H., Nakata A. LaB₆ and TiB₂ electrodes for the alkali metal thermoelectric converter *Journal of Materials Science*. 1998. №33(3). P. 755–762.

188. Zhou S., Zhang J., Liu D., Lin Z., Huang Q., Bao L., Ma R., Wei Y. Synthesis and properties of nanostructured dense LaB₆ cathodes by arc plasma and reactive spark plasma sintering. *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. Issue 15. P. 4978–4985.

189. J.R. Davis Copper and Copper Alloys. ASM International, 2001. 652 p.

ДОДАТОК 1

"УЗГОДЖЕНО"
 Проректор з наукової роботи
 ДП "Ігоря Сікорського"
 М.Ю. Ільченко
 2018 р.



"ЗАТВЕРДЖУЮ"
 Технічний директор
 Головний інженер
 ДП "Антонов"
 "23" 2018 р.



Акт

випробувань гібридно-каркасних матеріалів, виготовлених із суміші порошків керамічного армованого композиційного матеріалу $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ та міді

Даним актом засвідчується, що на ДП "Антонов" в 2017-2018 рр. були проведені дослідно-промислові випробування електродів для контактного зварювання із гібридно-каркасних металокерамічних композитів системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Cu}$. Зразки виготовлені на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" по технологічному процесу, який розроблений при безпосередній участі молодшого наукового співробітника кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Соловйової Тетяни Олександрівни.

У результаті виконаної роботи і стендових випробувань встановлено:

1. Дослідні зразки з металокерамічного композиту, що представляють собою матрицю із міді пронизану каркасом із частинок порошку армованого композиційного матеріалу $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ мають електропровідність на рівні традиційних електродів із міді легованої цирконієм, нікелем чи хромом та в 2-2,5 вищі характеристики міцності, на порядок вищу твердість та зносостійкість, що забезпечує підвищений строк служби електродів в технології контактного зварювання конструкційних елементів авіаційної техніки.
2. Випробування показали, що питомий опір металокерамічних композитів практично знаходиться на рівні питомого опору чистої міді.
3. Результати роботи дозволяють розглядати запропоновану технологію виготовлення металокерамічних композитів перспективною щодо виготовлення і більш широкого застосування електричних контактів, що ефективно працюватимуть в умовах одночасної дії циклічних механічних, термічних навантажень, електричної дуги, які реалізуються під час контактного зварювання конструкційних елементів аерокосмічної та інших видів сучасної техніки.

Декан ІФФ,
 Член-кор.НАНУ
 П.І. Лобода

Доцент кафедри ВТМ та ПМ
 Ю.І.Богомол

С.н.с кафедри ВТМ та ПМ
 Є.В.Солодкий

М.н.с кафедри ВТМ та ПМ
 Т.О. Соловйова

Головний металург ДП "Антонов"
 І.Г. Лавренко

ДОДАТОК 2

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. **Soloviova. T.**, Karasevska O. P., Vleugels J., Loboda P. I. Influence of annealing on crucible-free float zone melted LaB_6 - TiB_2 composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. №729. P. 749–757. *Особистий внесок здобувача*: проведені дослідження по впливу відпалів на напружено-деформований стан матеріалів і механічні властивості (іноземне видання).

2. Акимов Г. Я., **Соловьева Т. А.**, Лобода П. И., Прилипко С. Ю. Механическая активация кристаллизации аморфного бора и синтеза Al_3Ti при холодном изостатическом прессовании порошка состава $\text{B-Al-(LaB}_6\text{-TiB}_2)$. *Сверхтвердые материалы*. 2017. № 5. С. 58 – 65. *Особистий внесок здобувача*: проведені дослідження щодо впливу холодного ізостатичного пресування та спікання на фазовий склад матеріалів (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).

3. Лобода П.И., Карасевська О.П., **Соловйова Т.О.** Напружено-деформований стан фазових складових в керамічному композиті LaB_6 - TiB_2 . *Металофізика і новітні технології*. 2016. № 9, 38. P. 1249 – 1263. *Особистий внесок здобувача*: проведені дослідження впливу орієнтації завтрапки на кристалографічну досконалість матричної фази у композитах LaB_6 - TiB_2 (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).

4. Акимов Г.Я., **Соловьева Т.А.**, Лобода П.И., Карпец М.В. Влияние ХИП на формирование свойств эвтектических композиционных порошков LaB_6 - TiB_2 . *Огнеупоры и техническая керамика*. 2015. № 4-5. С. 11 – 15. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив холодного ізостатичного пресування на формування залишкових напружень у композитах, проведено змішування порошків, пресування, аналіз рентгенофазових і мікрорентгеноспектральних досліджень (іноземне видання).

5. Лобода П.І., Богомол Ю.І., **Соловійова Т.О.** Вплив механічних коливань на формування мікроструктури монокристалів та керамічних композитів під час вирощування з розплаву. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2013. №6. С. 65 – 72. *Особистий внесок здобувача:* проведено дослідження щодо впливу механічних коливань на формування структури та властивостей евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$.

6. **Soloviova T.O.**, Loboda P.I., Karasevska O.P., Samsonik I.V. Residual stresses and fracture toughness boride ceramic composites with monocrystalline matrix. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. 2017. №3. P.115 – 119. *Особистий внесок здобувача:* досліджено вплив орієнтації затравки на величину залишкових охолодження та надлишку бору на структуру та властивості евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (іноземне видання).

7. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі гексабориду лантану методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99564 Україна, № u201414167; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача:* досліджено вплив параметрів відцентрового плазмового розпилення на формування структури та фізико-технологічних властивостей порошків евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

8. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі карбіду бору методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99563 Україна, № u201414166; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача:* досліджено вплив параметрів відцентрового плазмового розпилення на формування структури та фізико-технологічних властивостей порошків евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$.

9. Loboda P. I., Soloviova T. O., Bogomol Yu. I., Remizov D. O., Bilyi O. I. Effect of the Crystallization Kinetic Parameters on the Structure and Properties of a Eutectic Alloy of the $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ System. *Journal of Superhard Materials*. 2015. Vol. 37. №. 6. P. 394 – 401. *Особистий внесок здобувача:* досліджено вплив швидкості охолодження та надлишку бору на структуру та властивості евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

10. Самсонік І.В., Диба Д., **Соловйова Т.О.**, Карасевська О.П. Вплив залишкових напружень на тріщиностійкість керамічних боридних композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Збірка тез доповідей X міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих учених Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів. 20-21 квітня 2017 року, Київ, Україна. С. 129 – 131. *Особистий внесок здобувача*: вимірюно мікротвердість, коефіцієнт тріщиностійкості, залишкові напруження та проаналізовані одержані результати.

11. **Соловйова Т.О.**, Лобода П.І. Одержання пластичного металокерамічного композиту із порошків надтвердих об'ємно армованих керамічних матеріалів // Досконалість зварювання – комплексний підхід: тези доп. IX Всеукр. наук. –техн. конф. Київ, Україна. 2015. С. 13. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка до плавлення сумішей, вимірювання міцності на стиснення, фрактографічний аналіз, дослідження мікроструктури за допомогою оптичної мікроскопії.

12. **Соловьева Т.А.**, Лобода П.И., Акимов Г.Я. Влияние холодного изостатического прессования на свойства порошков армированных керамических материалов. Тезисы международной конференции «HighMatTech» . Київ, Украина. 2015. С. 48. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до холодного ізостатичного пресування, аналіз рентгенівських досліджень.

13. **Соловьева Т.А.**, Лобода П.И., Стовбун Ю.П. Структура и свойства металлокерамического композита системы $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al}$. Тезисы международной конференции «HighMatTech». Киев, Украина. 2015. С. 199. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до просочування, вимірювання міцності на стиснення, аналіз рентгенівських досліджень.

14. **Соловьева Т.А.**, Лобода П.И., Богомол Ю.И. Определение тепловых характеристик монокристалла LaB_6 и композита $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Труды IV Самсоновской

конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполучень». Київ, Україна. 2014. С. 23. *Особистий внесок здобувача*: підготовка кристалів композитів до вимірювання коефіцієнту термічного розширення, аналіз отриманих залежностей.

15. Лобода П.І., Карасевська О.П., **Соловйова Т.О.** Вплив відпалу на структуру композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем. Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України. Київ, Україна. 2016. С.145. *Особистий внесок здобувача*: вимірювання мікротвердості та тріщиностійкості до і після відпалу, проведення мікроструктурних досліджень, розрахунок макронапружень.

16. Акимов Г.Я., Лобода П.И., **Соловьева Т.А.**, Прилипко С. Ю. Фазовые превращения на поверхности сверхтвердой частицы $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ инициированные холодным изостатическим прессованием порошка состоящего из $(\text{LaB}_6\text{-TiB}_2)$, а также В и Al. VII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2016). Минск, Беларусь. 2016. С. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошоків до холодного ізостатичного пресування, аналіз рентгенівських і мікроскопічних досліджень.

17. Лобода П.І., **Соловйова Т.О.** Клепко О.Ю., Попов О.Ю. Структура і властивості реакційно-спресованого керамічного композиту $\text{Al-Ti-B}_2\text{O}_3 - (\text{LaB}_6\text{-TiB}_2)$. V Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-5». Київ, Україна. 2015. С. 335. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошоків до гарячого пресування, аналіз рентгенівських і мікроструктурних досліджень, вимірювання міцності на стиснення.