

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

Богомол Юрій Іванович



УДК 621.762:669.018.45

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ КЕРУВАННЯ СТРУКТУРОЮ ТА
ВЛАСТИВОСТЯМИ АРМОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ
РОБОТИ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ**

Спеціальність 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Науковий консультант: Чл.-кор. НАН України, доктор технічних наук, професор **Лобода Петро Іванович**
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», декан інженерно-фізичного факультету

Офіційні опоненти: Чл.-кор. НАН України, доктор технічних наук, професор **Пріхна Тетяна Олексіївна**,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, зав. відділом технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів і дисперсних надтвердих матеріалів

Чл.-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Притула Ігор Михайлович**,
Інститут монокристалів НАН України, директор

Доктор технічних наук, старший науковий співробітник **Баглюк Геннадій Анатолійович**,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, заступник директора з наукової роботи

Захист відбудеться "19" листопада 2019 року о 14 годині 30 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. №9, ауд.203.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці імені Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, НТБ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Автореферат розісланий "03" жовтня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12
кандидат технічних наук, доцент



О.В. Степанов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

На сьогоднішній день проблеми ударо-, жаро- та зносостійкості найбільш ефективно вирішуються за рахунок створення, виробництва та застосування матеріалів на основі тугоплавких сполук. Найбільш високі значення теоретичної міцності, твердості та жароміцності мають керамічні матеріали. Але їх широке впровадження обмежується високою крихкістю та низькою міцністю. Із всіх механізмів зміцнення матеріалів армування волокнами дозволяє підвищити міцність керамічних матеріалів в десятки і навіть сотні разів. З відомих способів армування, найбільш регулярне розташування монокристалічних волокон армуючої фази досягається спрямованою кристалізацією евтектичних сплавів квазібінарних систем. Відмінною особливістю спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів (СЗЕС), що визначає їх першочергове і, часто, безальтернативне застосування в авіакосмічній та високотемпературній техніці, є виняткова стабільність їх механічних властивостей в діапазоні від кімнатної температури до 0,8-0,9 від температури плавлення. Актуальність тематики підтверджується проведенням кожні 3 роки спеціалізованої міжнародної наукової конференції «DSEC – Directionally Solidified Eutectics Conference» присвяченої СЗЕС.

На сьогоднішній день показано, що міцність армованих керамічних матеріалів зростає зі зменшенням розмірів волокон і збільшення їх кількості. Так В. Опера зі співробітниками одержали спрямовано закристалізований евтектичний сплав системи Al_2O_3 -YAG-YSZ з міжфазною відстанню близько 100 нм і міцністю на згин 4,7 ГПа. Досліджено вплив швидкості кристалізації та перемішування розплаву на структурно-геометричні складові композитів. Але не до кінця з'ясованими залишаються механізми зародження та росту кристалів евтектичних сплавів, формування структури та напружено-деформованого стану фазових складових, механічні властивості та механізми зміцнення армованих композиційних матеріалів в широкому інтервалі температур. Слід зазначити, що досягнення міцності 300-500 МПа і вище при температурах 1000-2000 °С є запорукою широкого застосування таких матеріалів у вузлах і пристроях високотемпературної та авіакосмічної техніки. Найбільш вагомі результати щодо формування структури та властивостей армованих керамічних матеріалів в умовах спрямованої кристалізації розплавів квазібінарних евтектичних сплавів досягнуті на боридних та оксидних системах науковцями під керівництвом Орданяна С.С., Падерно Ю.Б., Лободи П.І. Отери В., Ашбрука Р.Л., Стубічана В.С., Гото Т., Ваку І. та ін. Українські вчені з ІПМ НАНУ та КПІ ім. Ігоря Сікорського були одними з першопроходців і внесли вагомий вклад у розробку і синтез керамічних СЗЕС на основі боридних систем, про що свідчать публікації у провідних міжнародних наукових журналах.

Вирощені сучасними методами СЗЕС мають значну анізотропію властивостей та порівняно невеликі розміри, тому актуальним також є як створення армованих керамічних матеріалів з ізотропною структурою та властивостями, так і розроблення технології виготовлення із них виробів складної форми методами порошкової металургії.

Тому робота, спрямована на вивчення механізмів зародження, росту та формування мікроструктури і фазового складу армованих композитів із розплавів евтектичних сплавів, механізмів зміцнення армованих композиційних матеріалів з ізотропною та анізотропною мікроструктурою для роботи в екстремальних умовах швидкісного нагрівання-охолодження, ударної взаємодії, циклічного навантаження та агресивного середовища, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами

Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам роботи КПІ ім. Ігоря Сікорського і виконувалася в рамках науково-дослідних робіт: 1. «Фізико-хімічні основи створення нового покоління волокнистих катодних матеріалів з рекордно високими емісійними характеристиками» (державний реєстраційний номер 0108U000668); 2. «Створення фізико-хімічних основ керування ультратонкою структурою квазів'язкої армованої високотемпературної кераміки поліфункціонального застосування» (державний реєстраційний номер 0110U002328); 3. «Створення фізичних основ керування технологічними процесами виготовлення армованих жароміцних металокерамічних матеріалів поліфункціонального застосування» (державний реєстраційний номер 0113U002475); 4. «Розробка технології отримання виробів із армованих керамічних композитів триботехнічного та інструментального призначення» (державний реєстраційний номер 0114U001519); 5. «Розробка технології виготовлення композиційної керамічної, металокерамічної та металополімерокерамічної броні із надміцних надтвердих армованих керамічних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0115U002328); 6. «Фізика високотемпературної міцності армованих керамічних матеріалів спеціального, функціонального і біомедичного призначення» (державний реєстраційний номер 0116U003737); міжнародних проектів: 1. українсько-німецького «Високотемпературні матеріали з інтерметалідними структурами» (державний реєстраційний номер 0113U005333); 2. українсько-румунського «Нові тверді композиційні матеріали на керамічній основі для ріжучого інструменту» (державний реєстраційний номер 0116U006569); У двох з перерахованих проектів автор був науковим керівником, в інших – відповідальним виконавцем. Автор отримав 7 грантів на наукові дослідження у Національному інституті матеріалознавства (Японія) та 7 грантів DAAD на дослідження у Університеті Отто-фон-Геріке (Німеччина).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційного дослідження було створення фізико-хімічних основ керування структурою та властивостями армованих керамічних матеріалів здатних працювати в екстремальних умовах швидкісного нагрівання-охолодження, ударної взаємодії, циклічного навантаження та агресивного середовища, шляхом встановлення механізмів та керування процесами формування мікроструктури, фазового складу композитів під час кристалізації із розплавів евтектичних сплавів, спікання порошків, та зміцнення армованих композиційних матеріалів з ізотропною та анізотропною мікроструктурою в широкому інтервал температур.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- Вивчити вплив механічних коливань на формування мікроструктури та структурно геометричні характеристики фазових складових під час спрямованої кристалізації квазібінарних евтектичних сплавів на основі тугоплавких сполук.

- Дослідити вплив природи, концентрації легуючих компонентів, теплових та кінетичних параметрів процесу кристалізації із розплаву на формування структури евтектичних сплавів на основі безкисневих тугоплавких сполук.

- Розробити основи технологій диспергування порошків із армованих керамічних матеріалів та їх наступної консолідації в безпористе тверде тіло, яке б мало ізотропну структуру на макрорівні та анізотропну на мікрорівні.

- Дослідити механічну поведінку та встановити механізми зміцнення анізотропних спрямовано закристалізованих та ізотропних спечених армованих композиційних матеріалів в широкому інтервалі температур (20 - 2000 °C).

- Розробити фізико-хімічні (легуювання та накладання механічних коливань, швидкісне охолодження, відпал) та технологічні принципи керування структурою та фізико-механічними властивостями армованих керамічних та металокерамічних композитів конструкційного, триботехнічного, інструментального призначення та випробувати їх в умовах промислового виробництва; дати рекомендації щодо їх використання у машинобудуванні та інших галузях техніки.

Об'єкт дослідження – принципи керування структурою та фізико-механічними властивостями армованих керамічних матеріалів на основі тугоплавких сполук.

Предмет дослідження – процеси формування структури, фазового складу, напружено-деформованого стану та механічних властивостей армованих керамічних матеріалів.

Методи дослідження: оптична, скануюча, просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності, мікрорентгеноспектральний, рентгеноструктурний аналіз, раманівська спектроскопія, високотемпературні дослідження механічних характеристик, стандартні методики випробувань мікротвердості, тріщиностійкості, міцності на згин та стиснення.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше встановлено основні фізико-хімічні закономірності впливу кремнію, алюмінію та вуглецю на структуроутворення під час спрямованої кристалізації розплавів квазібінарних евтектичних сплавів систем $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та $\text{V}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та їх фізико-механічні властивості. Доведено, що зі збільшенням концентрації кремнію та алюмінію в розплаві зменшується діаметр (до 0,25 мкм) та збільшується кількість диборидних волокон в композитах, що свідчить про переважний вплив концентраційної складової переохолодження розплаву на фронті росту евтектичних сплавів і дозволяє збільшити їх міцність на згин у 1,5-2 рази.
2. Вперше досліджено структуроутворення армованих керамічних композитів під час кристалізації із розплаву з одночасним накладанням механічних коливань. Доведено, що накладання механічних коливань на систему кристал-розплав приводить до інтенсифікації перемішування розплаву, що забезпечує більш рівномірний розподіл волокон диборидної фази за розмірами та у об'ємі, і викликає зміну їх морфології на звивисту, що є ще одним із доказів переважного впливу

концентраційної складової переохолодження розплаву на фронті росту евтектичних сплав і дозволяє збільшити міцність на стиснення композиту $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ в 2 рази до 1530 МПа.

3. Оскільки енергія активації зародження та росту волокон із диборидів в системах $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ співпадають по величині, то вперше стверджується, що основний вплив на процес формування структури армованих керамічних матеріалів, що отримуються кристалізацією розплавів квазібінарних евтектичних сплавів, має концентраційна складова мінімального переохолодження, величина якої збільшується по мірі збільшення концентрації компонентів розплаву на фронті кристалізації, зменшення дифузійної рухливості атомів перехідних металів в розплаві, збільшення швидкості кристалізації та зменшення інтенсивності перемішування розплаву поблизу фронту росту кристалу.

4. Вперше встановлені закономірності формування структури і механічних властивостей в інтервалі температур від 20 до 2000 °С квазіпотрійних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$ та $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$. Встановлено, що введення додаткових структурних компонентів у композити дозволяє довести їх міцність на згин до 370 МПа при 2000 °С, що становить більш ніж 0,9 $T_{\text{пл}}$.

5. Дослідженнями процесів диспергування розплаву евтектичного складу на краплі розміром 50-500 мкм доведено, що формування мікроструктури композитів із розплаву (мінімальний розмір волокон 0,5 мкм для системи $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та 0,3 мкм для системи $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$) обумовлене, окрім концентраційного переохолодження, швидкістю відведення тепла від фронту кристалізації та вдвічі більшою теплопровідністю гексаборидної матричної фази в порівнянні з карбідборною.

6. Вперше створені технологічні основи одержання порошків евтектичного складу із армованих керамічних композитів на основі безкисневих тугоплавких сполук шляхом механічного диспергування спрямовано та об'ємно закристалізованих композитів та розплавів евтектичних сплавів. Встановлено, що диспергування розплавів дозволяє отримувати в 2 рази менші за діаметром армуючі волокна і більшу їх кількість внаслідок збільшення інтенсивності теплообміну з газовим середовищем та збільшення швидкості охолодження краплі розплаву. Тобто, диспергування розплаву дозволяє зменшити вплив кінетичної складової мінімального переохолодження розплаву, обумовленого тепловими характеристиками та природою тугоплавких сполук.

7. Вперше розроблено фізико-хімічні основи одержання композиційних армованих порошків з унікальною морфологією поверхні частинок, яка представляє собою виступаючі над поверхнею матричної фази оголені монокристалічні волокна або пластини із диборидів перехідних металів і забезпечує формування в два і більше разів міцніших границь розподілу між матрицею і зміцнюючою фазою в полікристалічних гетерофазних композитах з металевою та керамічною матрицями.

8. Вперше створені об'ємно армовані керамічні матеріали з ізотропною макроструктурою та анізотропною мікроструктурою шляхом іскро-плазмового спікання композиційних армованих порошків евтектичного складу. Встановлено, що мікроструктура таких матеріалів представляє собою полікристалічний матеріал, що

складається з хаотично орієнтованих по об'єму пресовки зерен армованого матеріалу, параметри структури яких відповідають параметрам структури вихідних армованих порошків.

9. Вперше встановлені в рамках фізичного експерименту основні механізми зміцнення спечених евтектичних композиційних матеріалів в широкому інтервалі температур. Показано, що подібно до спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на міцність спечених полікристалічних армованих композиційних матеріалів впливає пластичність фазових складових та реалізація механізмів зернограничного (на поверхні розділу волокно-матриця) та деформаційного зміцнення. Встановлено, що зміна морфології частинок від звичайної після подрібнення до морфології з оголеними армуючими включеннями дозволяє підняти міцність композитів з керамічною матрицею до 407,2 МПа при 1600 °С.

10. Вперше встановлено взаємозв'язок між механічною поведінкою спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ в широкому інтервалі температур від 20 до 1600 °С та їх мікроструктурою. Показано, що на механічну міцність при низьких температурах (20-1000 °С) переважно впливає рівень термічних напружень у фазових складових композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (-440,86 МПа у матриці LaB_6 і 302,36 МПа у волокнах TiB_2) та $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ (-1087,47 МПа у матриці B_4C і 339,3 МПа у волокнах TiB_2), який визначається їх термомеханічною сумісністю та умовами охолодження матеріалу від температури кристалізації. При високих температурах (1000-1600 °С), з появою мікропластичності у фазових складових і, як наслідок, початку процесів ковзання, на механічну міцність впливає переважно ступінь співпадіння систем проковзування дислокацій матричної та армуючої фази, що є головною причиною в рази менших значень міцності армованого керамічного матеріалу $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ (240 МПа) з підвищенням температури до 1600 °С, порівняно з $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ (957 МПа).

11. Вперше встановлено можливість реалізації складової деформаційного зміцнення у монокристалічних волокнах диборидів перехідних металів під час інтенсивної високотемпературної пластичної деформації.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено нові способи керування структурою та фізико-механічними властивостями спрямовано армованих композиційних матеріалів підвищеної чистоти із заздалегідь заданими кристалографічною орієнтацією, геометричними розмірами, структурною досконалістю та промислово-прийнятні технології виготовлення:

- високотемпературних конструкційних елементів двигунів космічних літальних апаратів: камера згорання апогейного рідинного двигуна РД840 (КБ «Південне») з металокерамічного композиту на основі молібдену та армованої кераміки на основі карбіду бору;
- конструкційних високотемпературних зносостійких елементів безпілотних літальних апаратів: кромки повітрозбірника (КБ «Південне») з армованої кераміки на основі карбіду бору;
- сегментів керамічної композиційної броні з армованої кераміки на основі карбіду бору;

- торцевих ущільнень гідросистем високого тиску (ДП “Судмаш”) з в'язкої боридної кераміки;
- конструкційних елементів для авіаційної техніки (ДП «Антонов») з металокерамічного композиту на основі титану з евтектичними включеннями V_4C-TiB_2 : дослідна деталь «гайка»;
- ножів для різання паперу і гофрокартону (ТОВ «Понінківська КПФ») з металокерамічного композиту на основі титану з евтектичними включеннями V_4C-TiB_2 .

Керамічні та металокерамічні матеріали, одержані в результаті виконання роботи, можуть широко використовуватися в якості конструкційних, триботехнічних, інструментальних та матеріалів спеціального призначення, що здатні працювати без помітної деградації структури та властивостей аж до температур 1600-2000 °C.

Особистий внесок здобувача

В дисертаційній роботі узагальнені результати досліджень виконані безпосередньо автором. Матеріал дисертаційної роботи не містять ідей та розробок, що належать співавторам.

Апробація результатів роботи

Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися автором (понад 50 доповідей) на наукових форумах, найважливішими із яких є: Міжнародна конференція “Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы”, Київ, 2008 р., 2010 р., 2012 р., 2012 р., 2014 р., 2016р., 2018 р.; Міжнародна конференція „Современные проблемы физики металлов» Київ, 2008 р.; Міжнародна конференція “HighMatTech”, Київ, 2009 р., 2011 р., 2013 р., 2015 р.; Міжнародна конференція „NATO Advanced Research Workshop Use of Textile Composites for Vehicle Safety”, Київ, 2009 р.; Міжнародна конференція “Актуальные проблемы прочности”, Київ, 2009 р.; Міжнародна конференція „3rd International Congress on Ceramics”, Осака (Японія), 2010 р.; Міжнародна конференція „Матеріали для роботи в екстремальних умовах”, Київ, 2008-2018 рр., Міжнародна конференція „IUMRS-ICYRAM”, Сінгапур, 2012 р.; Міжнародна конференція USA-Ukraine workshop "Advanced material for extreme environment”, Київ, 2012 р.; Міжнародна конференція «Порошковая металлургия: её сегодня и завтра» ПМ 2012, Київ, 2012 р.; 4-а Міжнародна Міжнародна конференція «Зброя та безпека», м. Чернігів, 2017; “Weihai-Ukraine Meeting on Marine Science and Technology Achievements”, Вейхай (Китай), 2018, «4th International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences ICETAS 2019», Київ, 2019; «2019 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research, and Application», Нанчанг (Китай); на лекціях в КПІ ім. Ігоря Сікорського та виставках: „12-а международная выставка „Порошковая металлургия-2009”, Мінськ (Білорусь), 2009 р.; “2011 International Exhibition, B2B Meetings on technology transfer”, Ханчжоу (Китай), 2011 р. та ін.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 42 наукові роботи, у тому числі 1 розділ у монографії іноземного видавництва, 28 статей у наукових фахових виданнях (з яких 11 статей в іноземних виданнях, 7 статей у

наукових фахових виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 5 патентів України на корисну модель, 8 тез доповідей.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 371 сторінці машинописного тексту, складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 6 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 265 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 10 таблицями та 175 рисунками. Список використаних джерел містить 217 найменувань, з них 52 кирилицею та 165 латиницею.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** коротко викладено тему та обсяг досліджень, актуальність, наукову новизну та практичне значення дисертаційної роботи, вказано зв'язок дисертації з науковими програмами, планами, темами, наведено мету та основні завдання дослідження.

У **першому розділі** наведено результати аналізу впливу природи, кристалічної будови, концентрації компонентів, кількості та природи домішок, способів одержання на властивості СЗЕС та монокристалічних матеріалів на основі тугоплавких сполук.

Показано вплив природи, кристалографічної орієнтації та кінетичних параметрів спрямованої кристалізації розплавів квазібінарних евтектичних сплавів на формування структури та фізико-механічні властивості керамічних композитів. Найменші розміри та найбільша кількість включень у вигляді дискретних волокон приводять до рекордно високого підвищення міцності, твердості та тріщиностійкості композитів. Максимальної міцності на згин 4,7 ГПа досягнуто Орерою для потрійного евтектичного сплаву на основі оксиду алюмінію з розміром структурних складових близько 150 нм. Найбільш дрібні включення в оксидних системах в порівнянні з борид-боридними та карбід-боридними можуть бути обумовленими найвищою в'язкістю розплавів оксидів та мінімальною рухливістю атомів перехідних металів перед фронтом росту кристалу композиту.

Застосування індукційної безтигельної зонної плавки при вирощуванні кристалів евтектичних композитів системи $\text{LaB}_6\text{--Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ діаметром 5-8 мм в середовищі гелію обмежує мінімальний розмір волокон до рівня 0,3-0,5 мкм. Збільшення переохолодження на фронті росту кристалу за рахунок температурного градієнту в кристалі шляхом його примусового охолодження потребує значної модифікації устаткування, з іншого боку – такі методи дозволяють одержувати лише зразки обмежених розмірів і простої форми.

Тому з метою керування геометричними характеристиками мікроструктури композиційних матеріалів під час кристалізації розплавів евтектичних сплавів з мінімальними розмірами та максимальною кількістю волокон армуючої фази необхідно було уточнити, в першу чергу, механізми зародження і росту фазових складових СЗЕС. Для з'ясування механізмів були розраховані енергії активації зародження і росту включень армуючої фази під час кристалізації евтектичних сплавів квазібінарних систем. Розрахунками показано (рис. 1), що енергія активації, яка кількісно характеризується нахилом кривих прологарифмованої залежності для різних систем – приблизно однакова. Задовільно узгоджуються збільшення енергії

активації по мірі зменшення ступеня когерентності кристалічних ґраток матричної і армуючої фази та збільшення маси та розміру атома перехідного металу, що утворює боридне волокно. Аналогічно енергія активації зростає зі збільшенням неізометричності кристалічних ґраток матричної і армуючої фаз. Для системи $B_4C-Me^{IV}B_2$, де матриця з карбіду бору має ромбоєдричну ґратку, неспівпадіння борних підґраток у матриці і включень є значно більшим. Відповідно, і енергія активації, і розміри включень є більшими ніж для системи $LaB_6-Me^{IV}B_2$. Ще однією причиною такого ефекту є більша швидкість відведення тепла від фронту кристалізації внаслідок більшої теплопровідності гексаборидної матричної фази в порівнянні з карбідборною.

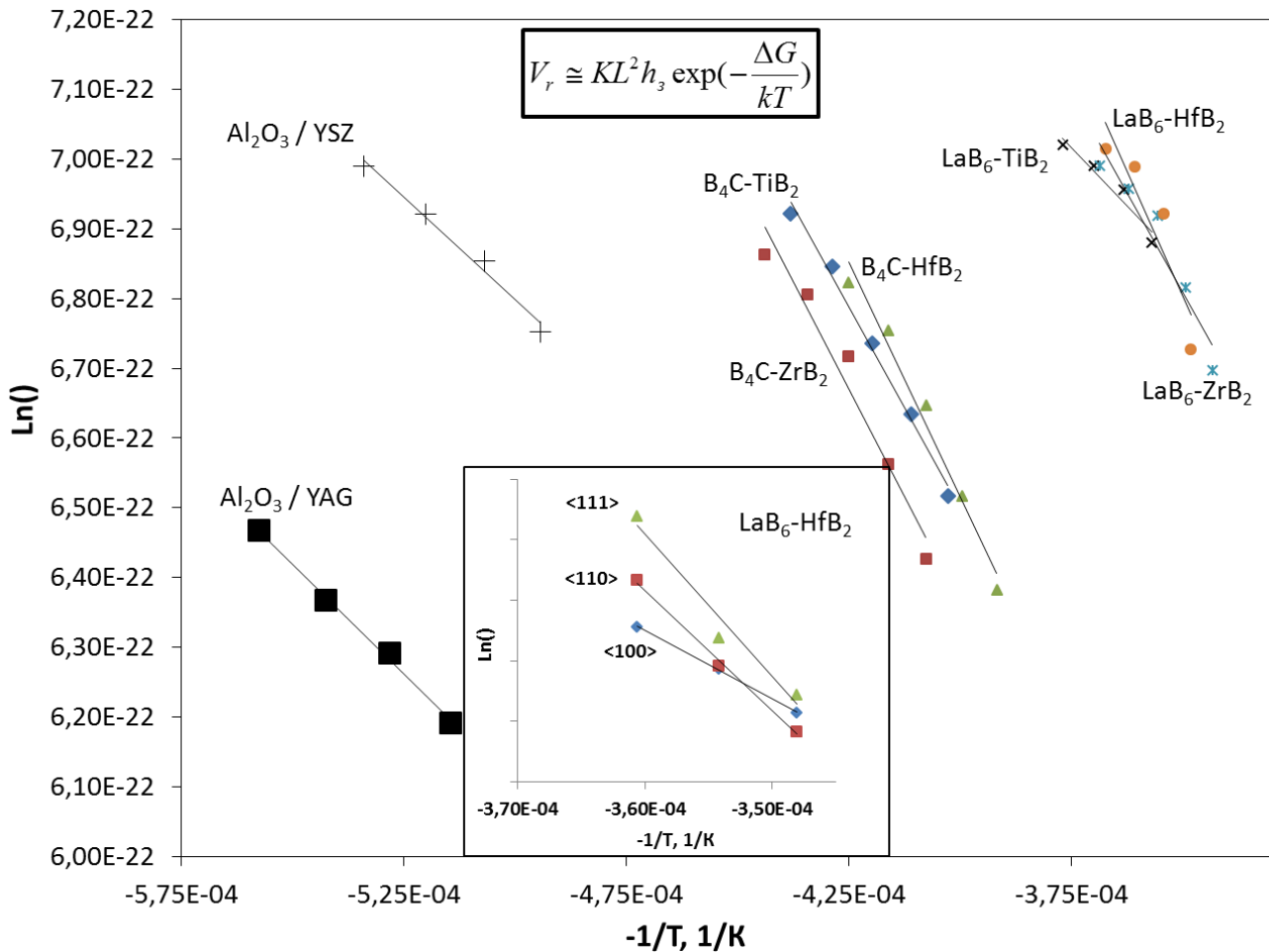


Рис. 1 Ефективна енергія активації зародження і росту включень армуючої фази при кристалізації евтектичних сплавів квазібінарних систем

Ще в більшій мірі для системи $LaB_6-Me^{IV}B_2$ нахил кривих залежить від типу дибориду: найменший кут відхилення для композиту з армуючими включеннями з дибориду титану і найбільший для композиту з армуючими включеннями з дибориду гафнію – зі зниженням дифузійної рухливості атомів перехідних металів.

Як відомо, швидкість дифузії прямо пропорційна перепаду концентрацій біля фронту кристалізації, а це означає, що концентраційна складова переохолодження має найбільший вплив на процеси зародження і росту фаз в евтектичних сплавах.

Відомо, що коефіцієнти самодифузії залежать від розміру і маси атомів, тому чим більша рухливість атомів, тим менша зміна енергії активації в залежності від

швидкості кристалізації. Підвищення енергії активації зародження і росту включень армуючої фази обумовлене також зменшенням дифузійної рухливості атомів перехідного металу по мірі збільшення їх порядкового номеру, маси та розмірів.

Тому для з'ясування механізму зародження та росту волокон в композиційних матеріалах, що отримуються кристалізацією розплаву квазібінарних евтектичних сплавів, досліджували вплив концентраційного переохолодження на формування мікроструктури СЗЕС шляхом фізичних експериментів щодо:

1. **Збільшення температурного градієнту** – шляхом подрібнення розплаву на краплі розміром 50-500 мкм і інтенсифікації процесу теплообміну між розплавом і кристалом в залежності від природи та теплопровідності матричної фази композиту.
2. **Накладання механічних коливань** на систему розплав кристал з метою інтенсифікації перемішування розплаву на фронті росту кристалу та зменшення концентрації компонентів що відтісняються в розплав перед фронтом росту кристалу – збільшення концентраційної однорідності розплаву на фронті кристалізації.
3. **Легування** добавками кремнію, вуглецю та алюмінію з метою розбавлення розплаву поблизу фронту росту кристалу і зменшення величини концентраційної складової мінімального переохолодження необхідного для зародження та росту волокон.

У другому розділі викладено результати експериментальних досліджень впливу зовнішніх механічних коливань на структуру та властивості спрямовано армованих композитів на основі тугоплавких сполук.

З метою перевірки впливу концентраційного переохолодження на процеси зародження та росту диборидних включень під час спрямованої кристалізації евтектичних сплавів системи $\text{LaB}_6\text{--Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$, на кристал що росте, накладали механічні коливання частотою 50 Гц. Зонний плавці в модифікованій високочастотній установці "Кристалл 206" з індукційним нагрівачем піддавались неспечені пресовки діаметром 10 мм і довжиною 145 мм із суміші порошків у співвідношенні 85 об.% LaB_6 + 15 об.% ZrB_2 , з додаванням 2 об. % бору. Для порівняння проводилось вирощування спрямовано армованих композитів без накладання механічних коливань.

Металографічним аналізом встановлено, що мікроструктура композитів (рис. 6 (в, г)), одержаних зі швидкістю кристалізації 1-3 мм/хв. з накладанням механічних коливань має більш однорідний розподіл за розмірами волокон по діаметру і звивисту форму в повздовжньому напрямку. Враховуючи, що щільність композиту менша, в порівнянні з закристалізованим без накладання механічних коливань і зменшується по мірі зростання швидкості кристалізації, а кількість пор округлої форми збільшується, можна стверджувати, що звивистість обумовлена необхідністю огинання пори в процесі кристалізації волокна. Іншими словами звивистість обумовлена зміною концентраційного профілю атомів, що відтісняються перед фронтом кристалізації фаз гексабориду лантану та дибориду цирконію внаслідок утворення пор розміром 1-2 мкм на поверхні фронту кристалізації. Зменшення площі фронту кристалізації композиту призводить до збільшення концентрації

атомів металу, що і спричиняє більш однорідний розподіл волокон із дибориду за розмірами.

Примусове перемішування розплаву внаслідок накладання механічних коливань активує процеси коалесценції газових пухирців в розплаві поблизу та на фронті кристалізації, а також перешкоджає процесу формування колоній за рахунок вирівнюванню концентрації домішки по об'єму розплаву.

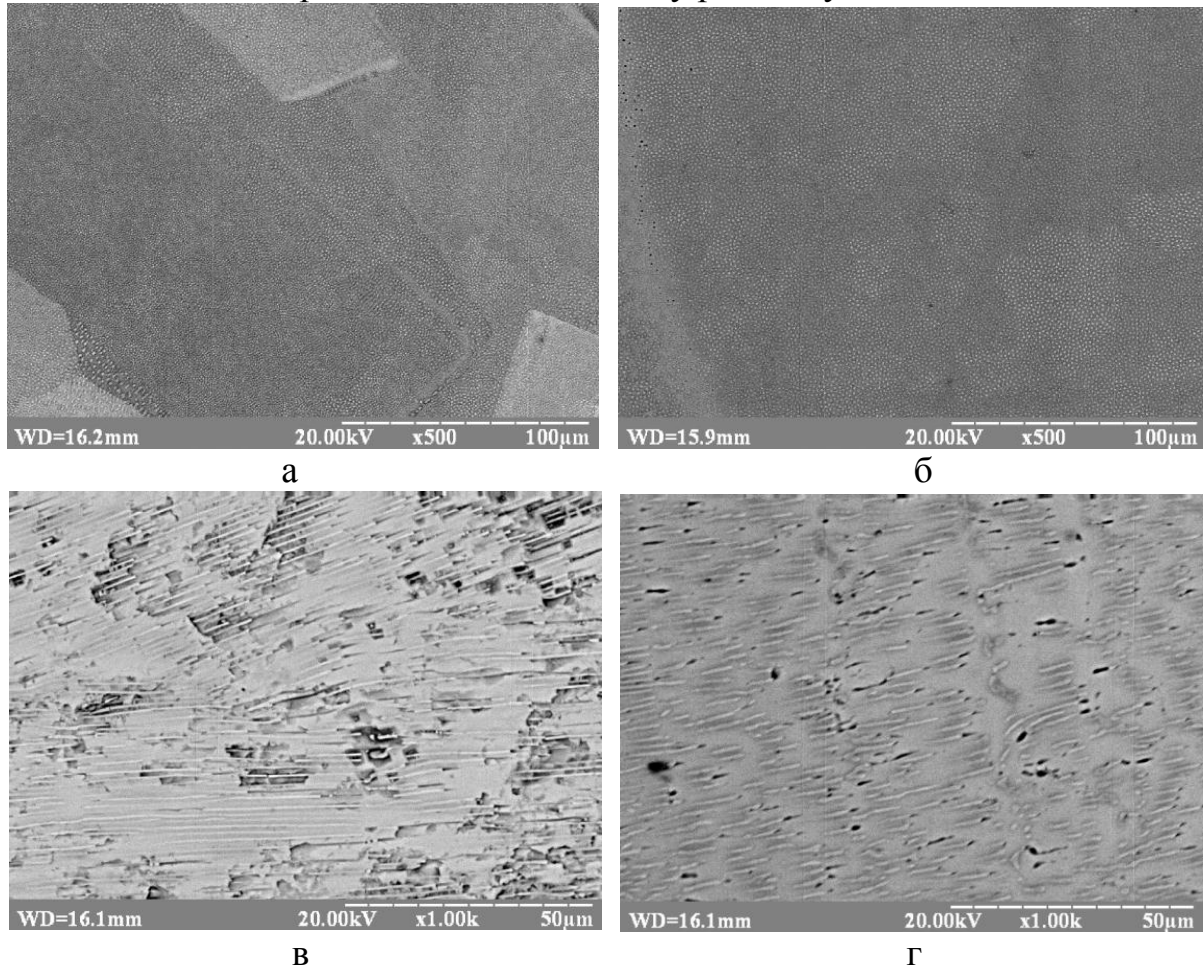


Рис. 2 Мікроструктура поперечного (а, б) та повздовжнього (в, г) перерізів СЗЕС $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$, з (а, в) та без (б, г) накладання механічних коливань

Таким чином, показано, що механічні коливання, головним чином, впливають на однорідність мікроструктури та морфологію диборидних армуючих включень, тоді як поперечний розмір волокон і їх кількість майже не змінюється. При цьому закономірно через більшу пористість зменшується твердість за Віккерсом та зростає за рахунок звивистості волокон K_{IC} композитів в порівнянні з вирощеними без накладання механічних коливань. При цьому міцність на стиснення кристалів, що вирощувалися з застосуванням механічних коливань, зросла майже вдвічі за рахунок підвищення однорідності за розмірами та звивистості волокон дибориду.

У **третьому** розділі дисертаційної роботи на прикладі евтектичних сплавів систем $\text{LaB}_6\text{--Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та $\text{B}_4\text{C--Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ наведено результати експериментальних досліджень щодо впливу концентраційної складової переохолодження шляхом розбавлення розплаву добавками кремнію, вуглецю та алюмінію на формування структури, перш за все, на

зменшення діаметру волокон із диборидів перехідних металів, та фізико-механічні властивості СЗЕС.

Таким чином, в роботі застосовували хімічний метод дії на розплав та легування кристалу евтектичного сплаву мікродобавками кремнію, вуглецю та алюмінію, які додавались у вигляді порошків Si, C (графіт) та Al до суміші вихідних порошків сплавів систем $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ в кількості 0,5; 1; 2 і 3 об. %.

Із сумішеш порошків пресувалися циліндричні заготовки пористістю 35-40 % з додаванням 2,5 % водного розчину полівінілового спирту. З метою полімеризації пластифікатора та видалення залишкової вологи пресовки діаметром 10 мм та довжиною 144 мм сушилися у вакуумі при температурі 100 °С протягом 12 год. СЗЕС вирощували способом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок з розчинником домішок, що рухається. В якості розчинника домішок у вихідну суміш порошків додавався аморфний бор у кількості 1 об. %.

Система $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Металографічним аналізом з використанням оптичної та скануючої електронної мікроскопії встановлено, що мікроструктура композитів, одержаних у всьому дослідженому концентраційному інтервалі добавок Si, C і Al та швидкостей кристалізації, представляє собою матрицю із гексабориду лантану, армовану волокнами з дибориду титану. Методами кількісного металографічного аналізу мікроструктури легованого СЗЕС $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (рис. 3) показано, що збільшення кількості домішки алюмінію і кремнію до 2-3 об.% приводить до зменшення поперечного розміру та відстані між диборидними включеннями до 33 і 50 %, відповідно. Під час зонної плавки висота стабільної зони розплаву зменшувалась зі збільшенням концентрації добавок алюмінію і кремнію у вихідній заготовці, що свідчить про зменшення поверхневого натягу і в'язкості розплаву. Зменшення в'язкості сприяє збільшенню кількості центрів кристалізації диборидної фази на фронті кристалізації при одному і тому ж градієнті температури, що і обумовлює зменшення діаметру та збільшення кількості диборидних волокон. Згідно з теорією розчинів, менший радіус атома вуглецю призводить до підвищення в'язкості розплаву і, відповідно, уповільнення дифузійного масопереносу, що супроводжується закономірним збільшенням діаметру волокон дибориду сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (рис. 3).

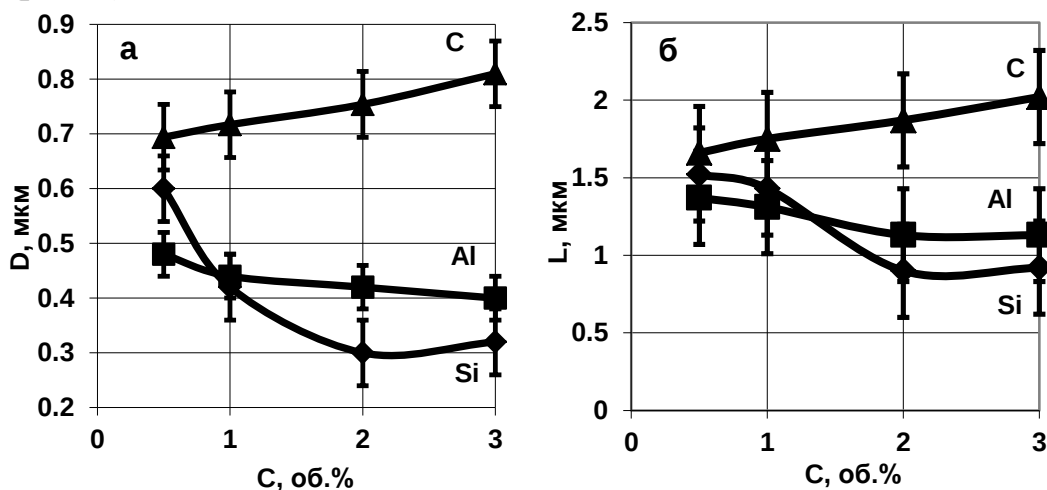


Рис. 3 Залежність діаметра включень (а) та відстані між ними (б) від кількості легуючої добавки у СЗЕС $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

Методами інтегрального та локального хімічних аналізів було показано, що атоми добавки переважно концентруються в області диборидних включень та на міжфазній границі волокно-матриця (рис. 4). Причому, наприклад, середній вміст кремнію в матриці LaB_6 в 100 разів, а в волокнах TiB_2 – в 10 разів менший ніж його концентрація у вихідному матеріалі. Це підтверджує той факт, що більша частина легуючих домішок, які додавалися у шихту, не переходить у вирощений СЗЕС, а видаляється завдяки подвійній очистці: зонному рафінуванню та дії розчинника домішок і забезпечує рівномірне мікролегкування композиційного матеріалу.

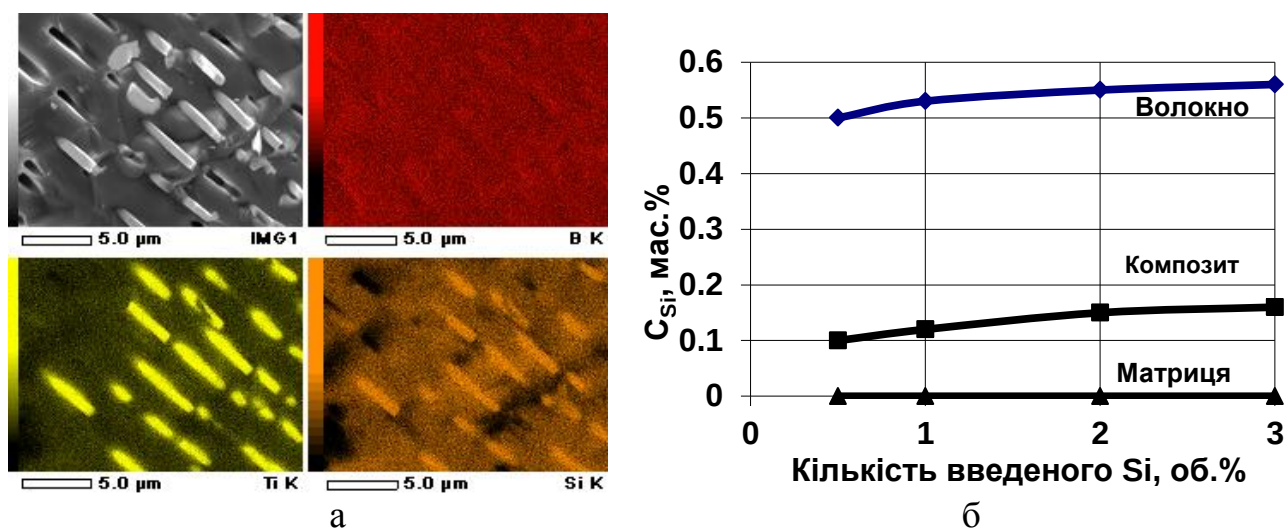


Рис. 4 Розподіл елементів (а) та кількість кремнію у легovanому СЗЕС $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

З метою виявлення впливу мікролегкування на механічні властивості СЗЕС $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ було досліджено мікромеханічні характеристики та міцність на згин легованих композитів при кімнатній температурі та 1600 °С. Встановлено, що легування кремнієм та алюмінієм підвищує тріщиностійкість і міцність на згин композитів на 30 % в порівнянні з нелегованими, що досягають 10,4 МПа $\text{м}^{1/2}$ та 602 МПа, відповідно. Така поведінка задовільно узгоджується із збільшенням кількості та зменшенням поперечного розміру диборидних волокон. На противагу цьому, зменшення кількості волокон по мірі збільшення концентрації вуглецю в розплаві евтектичного сплаву викликає зменшення величини міцності композитів.

Система $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$. Показано, що мікроструктура легованих композитів, одержаних у всьому дослідженому діапазоні швидкостей кристалізації, представляє собою матрицю із карбиду бору, армовану стержневими і пластинчастими включеннями із дибориду титану, що відповідає структурі нелегованих СЗЕС. Показано, що збільшення кількості добавки кремнію і алюмінію приводить до зменшення діаметра та відстані між диборидними включеннями. Тобто, механізм дії легуючих домішок на формування структури у обох системах $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ є аналогічним.

Аналіз хімічного складу показав (рис. 5), що більша частина легуючих домішок, аналогічно до СЗЕС $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ не переходить у вирощений композит, а видаляється завдяки подвійній очистці, а загальний їх вміст не перевищує 0,1 мас %.

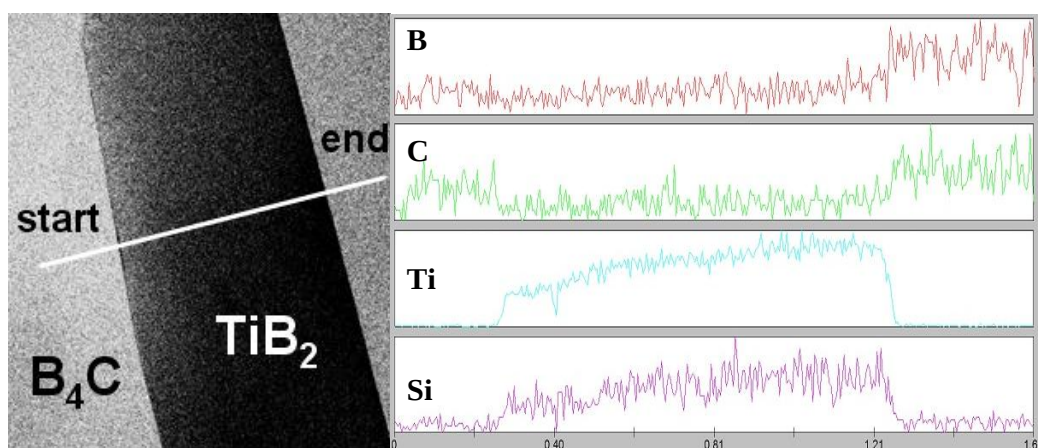


Рис. 5 Розподіл елементів поблизу включення TiB_2 у СЗЕС B_4C - TiB_2 легованому Si

Показано, що мікролегування кремнієм та алюмінієм підвищує майже вдвічі до 460 МПа при кімнатній температурі та до 487 МПа при 1600 °С міцність на згин СЗЕС B_4C - TiB_2 . Тріщиностійкість легованих композитів збільшується майже на 10 % в порівнянні з нелегованими і досягає 7 МПа $m^{1/2}$. Вільний кремній з вільним вуглецем, який є присутнім у карбіді бору і дибориді титану, після взаємодії з карбідом бору, утворює карбід кремнію, який є термомеханічно сумісним до обох фаз і, таким чином, сприяє зміцненню композиту в цілому. Присутність вуглецю у дибориді титану сприяє його окрихчуванню, а тому зв'язування його кремнієм сприяє підвищенню пластичності армуючої складової, що підтверджується формуванням шийок пластичної деформації на волокнах (рис. 6).

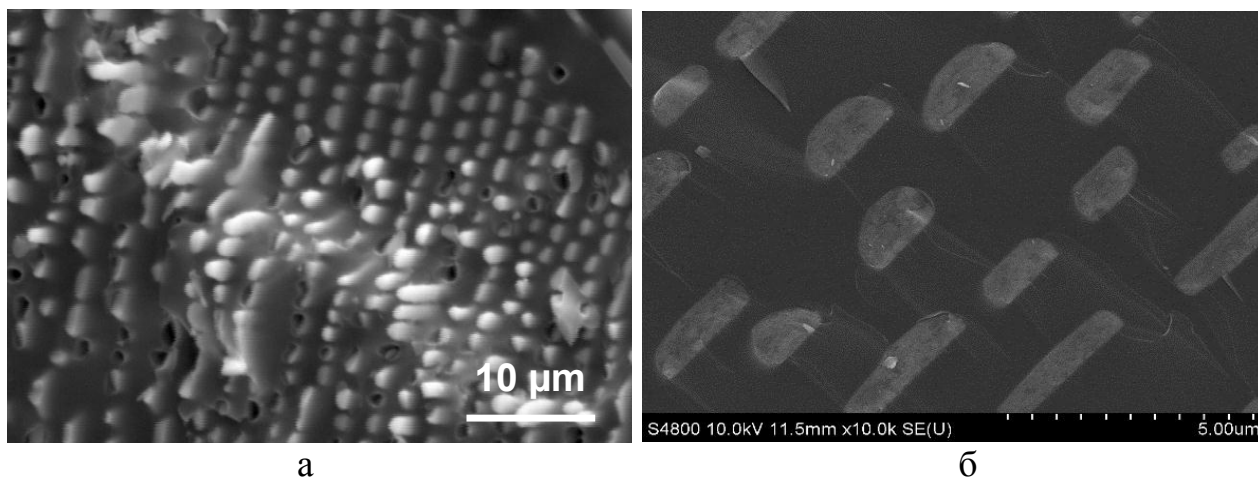


Рис. 6 Мікроструктура поверхні зламу СЗЕС B_4C - TiB_2 легованого кремнієм (а) та нелегового (б) після випробування при 1600 °С

У **четвертому розділі** викладено результати експериментальних досліджень впливу подрібнення структури на властивості армованих керамічних матеріалів спрямовано закристилізованих із мультифазних, а саме квазіпотрійних евтектик на основі тугоплавких сполук.

Тому з метою отримання квазіпотрійних СЗЕС, досліджували формування мікроструктури та властивостей в системах B_4C - TiB_2 з додаванням третього нерозчинного компонента SiC та розчинного NbB_2 та системи Mo-Si-B.

Система B_4C-TiB_2-SiC . СЗЕС B_4C-TiB_2-SiC отримували способом безтигельної зонної плавки зі швидкістю кристалізації 1-5 мм/хв.

Аналіз мікроструктури поперечного перерізу показав, що СЗЕС системи B_4C-TiB_2-SiC , в усьому діапазоні швидкостей кристалізації представляють собою матрицю з карбіду бору, армовану включеннями із дибориду титану та карбіду кремнію (рис. 7). Рентгенофазовий аналіз також підтвердив наявність тільки трьох фаз (B_4C , TiB_2 та SiC) у спрямовано армованому композиті B_4C-TiB_2-SiC . Порівняння мікроструктур композитів одержаних у різних умовах показало, що збільшення швидкості кристалізації приводить до зміни морфології включень карбіду кремнію – від більш рівновісної до пластинчастої і до закономірного зменшення розмірів структурних складових (рис. 7 с). Хоча результуючий мінімальний розмір включень у одержаних композитах B_4C-TiB_2-SiC (близько 0,6 мкм) був дещо вищим ніж вдалося досягнути для двофазної евтектики B_4C-TiB_2 (0,3-0,5 мкм), проте аналіз макроструктури при невеликих збільшеннях показав, що у всіх композитах включення розподілені більш рівномірно по поперечному перетину кристалу.

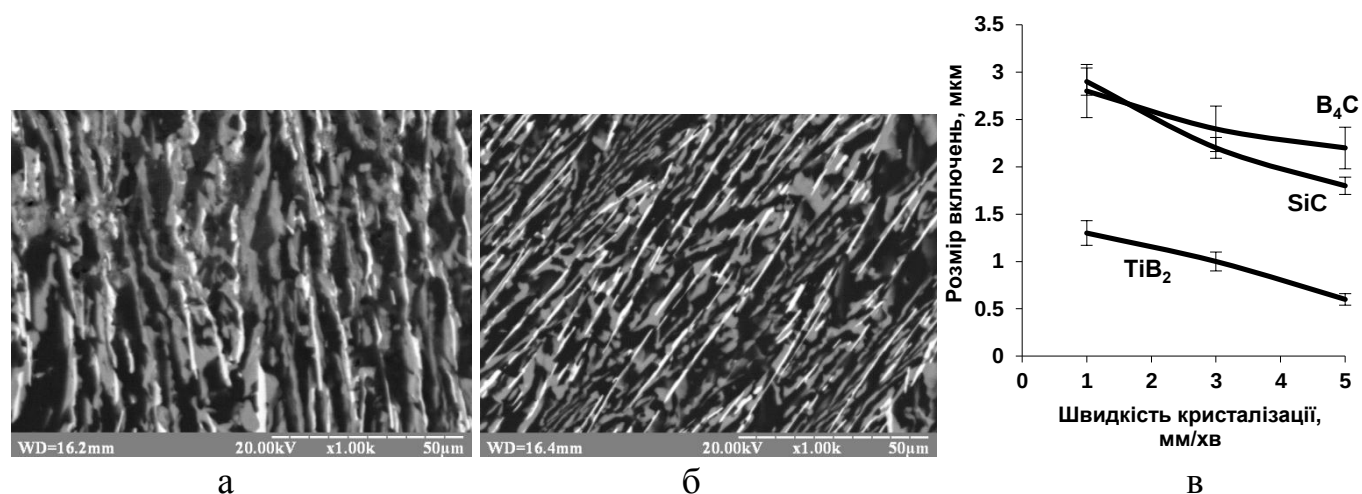


Рис. 7 Мікроструктура поперечного перерізу СЗЕС B_4C-TiB_2-SiC вирощених зі швидкістю 1 мм/хв. (а) і 5 мм/хв. (б) та залежність розмірів структурних складових від швидкості кристалізації (в)

Експериментальні дослідження мікромеханічних характеристик показали, що твердість за Вікерсом і тріщиностійкість одержаних спрямовано армованих композитів B_4C-TiB_2-SiC закономірно знижується з підвищенням навантаження на індентор і складає, відповідно, 33,3 ГПа і 6,5 МПа $m^{1/2}$ при максимальному навантаженні на індентор 5 кг. Значення твердості задовільно співпадають з визначеними теоретично відповідно до правила сумішей. Тріщиностійкість одержаних СЗЕС B_4C-TiB_2-SiC перевищує тріщиностійкість чистого карбіду бору та СЗЕС B_4C-TiB_2 , вирощеного у подібних умовах. Таким чином, наявність армуючих включень приводить до відхилення тріщин при руйнуванні, що збільшує енергію руйнування матеріалу і, як наслідок, тріщиностійкість композиту.

Дослідження міцності на згин (рис. 8) показали, що міцність одержаних композитів досягала 302 МПа при кімнатній температурі, що більш ніж на 30 %

вище ніж для подвійного спрямовано закристалізованого сплаву системи B_4C-TiB_2 , а міцність при 1600 °C для СЗЕС B_4C-TiB_2-SiC досягнула 458 МПа, що більш ніж вдвічі вище ніж для подвійного СЗЕС системи B_4C-TiB_2 . Підвищення температури випробувань до 2000 °C показало зниження міцності до 370 МПа, проте характер кривих навантаження при цьому залишався крихким, незважаючи на те, що ця температура складає більше ніж 0,9 від температури плавлення композиту.

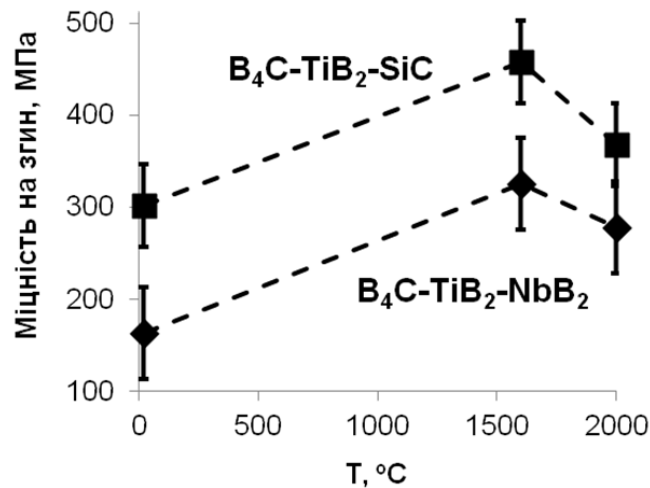


Рис. 8 Залежність міцності на згин СЗЕС B_4C-TiB_2-SiC і $B_4C-TiB_2-NbB_2$ від температури випробувань

Система $B_4C-TiB_2-NbB_2$. Аналіз мікроструктури СЗЕС $B_4C-TiB_2-NbB_2$ показав, що він представляє собою матрицю з карбиду бору, пронизану видовженими вздовж напрямку вирощування переважно пластинчастими включеннями твердого розчину дибориду титану у дибориді ніобію, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу.

Твердість композиту знаходиться на рівні 34 ГПа, що перевищує значення розраховані по правилу сумішей для трьохкомпонентної системи. Збільшення твердості може бути спричинено утворенням твердого розчину дибориду титану у дибориді ніобію. При цьому тріщиностійкість $6,3 \text{ МПа м}^{1/2}$ такого композиту перевищує значення для квазібінарного сплаву системи B_4C-TiB_2 .

Показано, що міцність на згин СЗЕС $B_4C-TiB_2-NbB_2$ при кімнатних температурах нижча на 10%, а при 1600 °C складає 325 ± 12 МПа, що на 40% вище ніж для подвійного сплаву B_4C-TiB_2 . Потрійні евтектичні сплави демонструють рекордно високі значення міцності 279 МПа при 2000 °C, проте у відповідності з характером кривих навантаження, як і у СЗЕС системи B_4C-TiB_2-SiC та подвійних сплавів, руйнування відбувається за крихким механізмом.

Система $Mo-Si-B$. Враховуючи перспективність, значно більшу концентрацію металевих атомів та нижчу в'язкість розплаву сплавів досліджували формування структури евтектичного сплаву $Mo-17,5 \text{ ат. \% Si}-8 \text{ ат. \% B}$ в процесі спрямованої кристалізації зі швидкістю 0,7; 1 та 1,3 мм/хв. в умовах БЗП. Як вихідні матеріали використовувались порошки молібдену, кремнію та бору з чистотою 99,95 %, 99,9 %

та 98 %, відповідно. Середній розмір частинок порошку молібдену складав 3,4 мкм, порошку кремнію – 1,2 мкм, порошку бору – 0,5 мкм.

Показано, що в усьому діапазоні швидкостей кристалізації мікроструктура сплаву Mo-17,5Si-8B представляє собою матрицю з твердого розчину молібдену, спрямовано армовану в напрямку вирощування дендритними та пластинчастими включеннями силіциду молібдену (Mo_3Si) та інтерметалідної фази Mo_5SiB_2 (T_2 -фаза) (рис. 9).

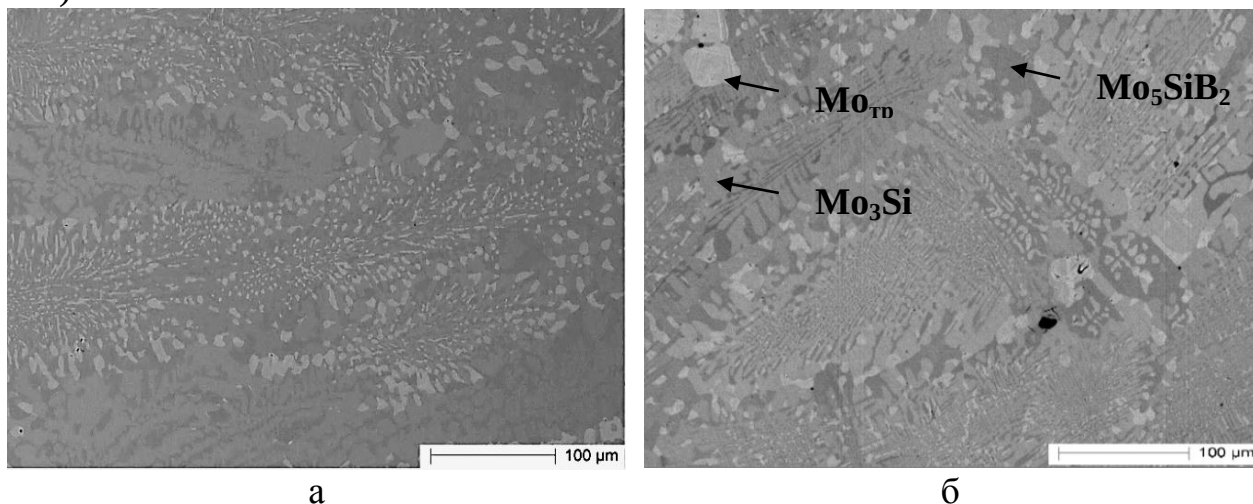


Рис. 9 Мікроструктура сплаву Mo-17,5Si-8B вирощеного зі швидкістю 1,3 мм/хв.: (а) – вздовж напрямку кристалізації; (б) – впоперек напрямку кристалізації

Збільшення швидкості кристалізації закономірно приводить до подрібнення фазових складових сплаву, але їх геометричні розміри в рази перевищують розміри диборидних волокон в квазібінарних системах на основі боридів, в'язкість розплавів яких вища. Окрім того, зі збільшенням швидкості вирощування збільшується частка твердого розчину молібдену та зменшується кількість фаз Mo_3Si і T_2 , що може бути обумовлено сегрегаційними ефектами пов'язаними з недостатнім часом для синтезу цих фаз під час спрямованої кристалізації.

Дослідження міцності на трьохточковий згин (рис. 10) СЗЕС Mo-17,5Si-8B показали, що найбільшу міцність (725 МПа) при максимальній температурі випробування 1093 °С мають композити вирощені при швидкості кристалізації 1,3 мм/хв. Причому, із збільшенням швидкості кристалізації закономірно зменшуються розміри структурних складових, а міцність композиту зростає.

Також показано, що збільшення температури випробувань на 200 °С приводить до збільшення міцності на 200 МПа. При цьому граничне видовження зразків композиту зростає від 0,22 % до 0,29 %, що, вірогідно, обумовлено зростанням пластичності фази силіциду молібдену Mo_3Si , об'ємний вміст якої є найбільшим.

Характерний перегин між пружною ділянкою і ділянкою пластичної деформації при 1093 °С дозволив встановити, що температура в'язко-крихкого переходу для СЗЕС Mo-17,5Si-8B знаходиться в температурному інтервалі 954 - 1093 °С.

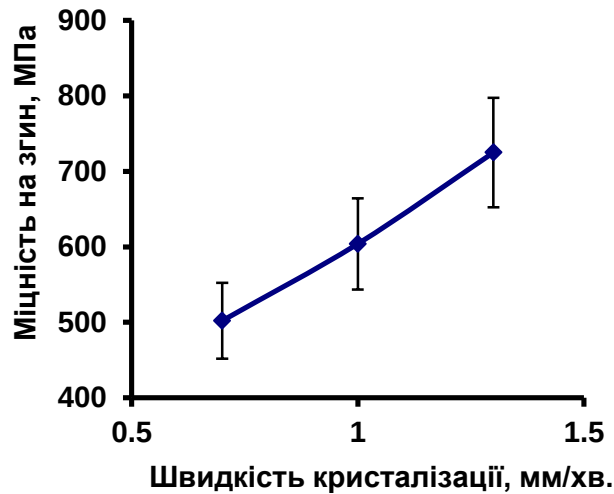


Рис. 10 Вплив швидкості кристалізації на міцність на згин СЗЕС Мо-17,5Si-8В при температурі 1093 °С

Випробуваннями на короточасну повзучість на установці Zwick/Roell Z100 при температурі 1093 °С і навантаженні від 50 до 300 МПа показано, що швидкість повзучості СЗЕС Мо-17,5Si-8В на два порядки нижча у стаціонарному режимі при навантаженнях вищих 100 МПа за швидкості повзучості чистого молібдену, нікелевого жароміцного сплаву CMSX4 та порошкових сплавів системи Мо-Si-B (рис. 11). Тобто, стійкість до повзучості є перспективною характеристикою для потенційного застосування СЗЕС для виготовлення деталей газотурбінних двигунів, а також в інших областях високотемпературної техніки.

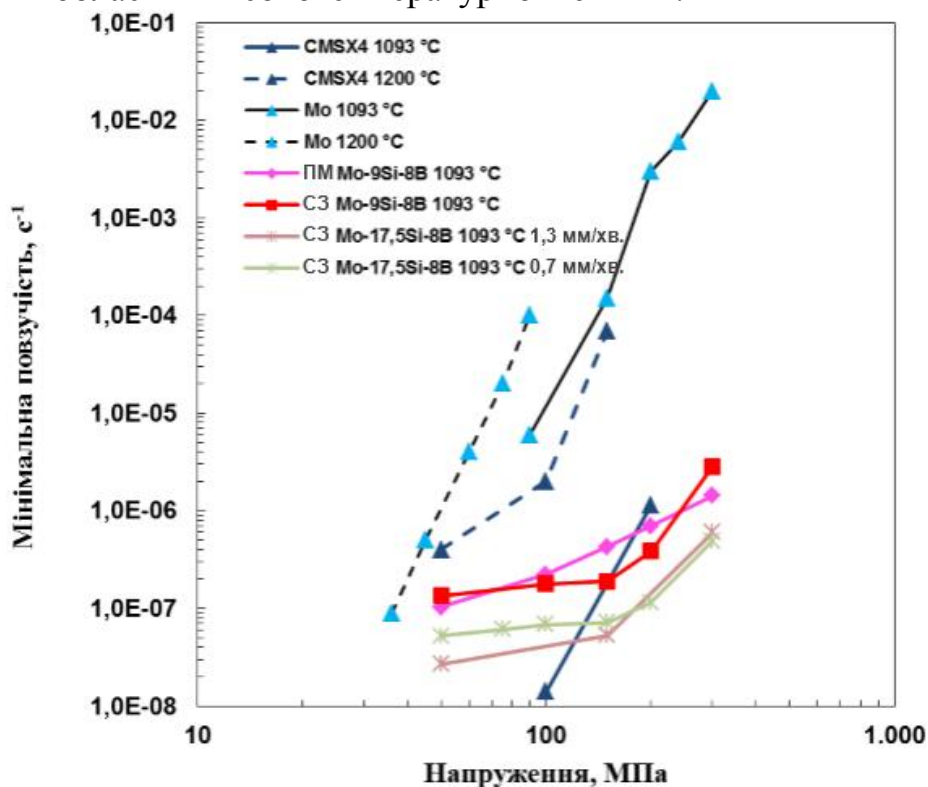


Рис. 11 Швидкості повзучості чистого молібдену та сплавів на основі нікелю і молібдену

У п'ятому розділі сформульовано основні фізико-хімічні принципи одержання полікристалічних евтектичних сплавів ізотропних на макрорівні і анізотропних на мікрорівні. Проаналізовані основні механізми зміцнення при кімнатній та підвищених температурах. Розроблено фізико-хімічні основи одержання евтектичних порошків на основі тугоплавких боридів і карбіду бору з оголеними армуючими включеннями.

З метою усунення основного недоліку СЗЕС – анізотропності обумовленої характером мікроструктури композитів, спрямованістю волокон одного із компонентів переважно в напрямку кристалізації та обмежень по формі і розмірах деталей розроблено основи технології виготовлення порошків із армованих композиційних матеріалів систем B_4C-TiB_2 та LaB_6-TiB_2 та їх консолідації.

Порошки евтектичних сплавів B_4C-TiB_2 та LaB_6-TiB_2 з середнім розміром 50–100 мкм, одержували механічним подрібненням спрямовано закристалізованих в умовах безтигельної зонної плавки евтектичних сплавів (рис. 12 а). СЗЕС вирощувались з максимальними швидкостями руху зони розплаву, що спричиняло формування комірчастої структури та більш легкого руйнування кристалів під час механічного подрібнення.

З метою збільшення ступеня ізотропності та міцності матеріалу порошку, порошки отримували також способом розпилення розплаву евтектичного складу з електроду що обертається. При цьому більше 60 мас. % розпиленого порошку B_4C-TiB_2 складає фракція 300-500 мкм (рис. 12 б).

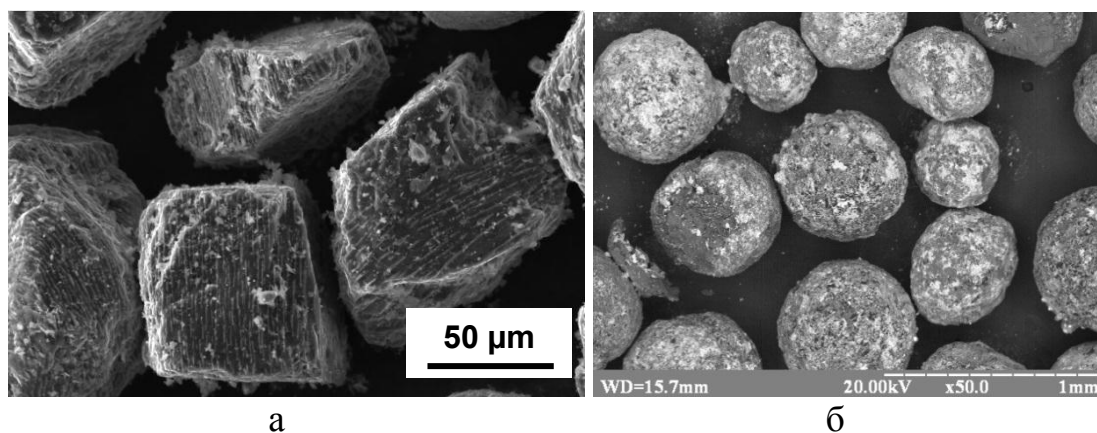


Рис. 12 Структура евтектичних порошків: а – подрібнених механічно; б – розпилених

Для розпилених частинок B_4C-TiB_2 з розмірами близько 100 мкм характерна рівномірна евтектична структура, яка складається з матриці з карбіду бору, армованої стержневими або пластинчастими включеннями дибориду титану (рис. 13 а, б). Області ромбовидної форми із B_4C свідчать про те, що основною фазою під час кристалізації евтектичних сплавів B_4C-TiB_2 є карбід бору, який має ромбоєдричну ґратку. Внаслідок збільшення більш ніж в два рази швидкості охолодження, діаметр армуючих включень (0,3 мкм) та відстань між ними (0,3 мкм) зменшилися приблизно в два рази. Також на мікроструктурі евтектичних частинок B_4C-TiB_2 з мінімальним розміром спостерігаються більш крупні включення дибориду титану з

поперечним розміром 1-5 мкм, що може бути наслідком локально неоднорідного концентраційного переохолодження.

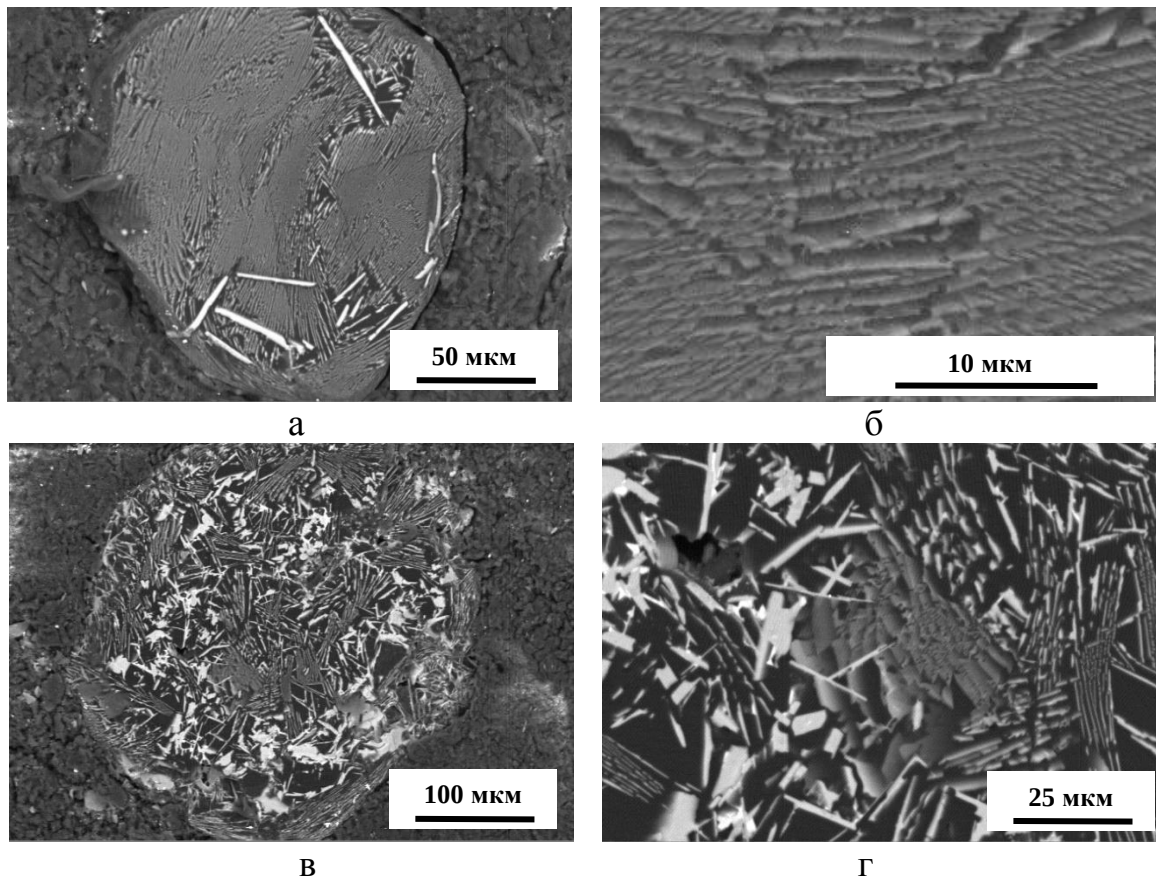


Рис. 13 Мікроструктура порошку евтектичного сплаву V_4C-TiB_2 , одержаного відцентровим розпиленням: а, б – мінімальна фракція, в, г – крупна фракція

Під час розпилення на поверхні крупних крапель розплаву формується велика кількість центрів кристалізації ріст яких спрямований в напрямку центру краплі розмірами 300-500 мкм, що в результаті призводить до утворення комірчастої мікроструктури (рис. 13 в, г). Перед фронтом кристалізації відтісняються атоми перехідного металу, які спричиняють концентраційне переохолодження та масову кристалізацію диборидної складової у вигляді крупних витягнутих зерен дибориду.

Дослідження технологічних та фізичних властивостей показало, що насипна щільність одержаного відцентровим розпиленням порошку евтектичного сплаву V_4C-TiB_2 фракції 300-500 мкм дорівнює 0,3 від компактного ($1,45 \text{ г/см}^3$), а його текучість – 5,5 г/с. Середнє значення твердості по Віккерсу (33,57 ГПа) та тріщиностійкості ($6,23 \text{ МПа м}^{1/2}$) матеріалу порошку V_4C-TiB_2 задовільно співпадає з характеристиками спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву та порошоків отриманих подрібненням. Експериментальні значення міцності на стиснення збільшуються зі зменшенням розмірів частинок внаслідок збільшення швидкості охолодження та зменшення діаметру волокон, і для частинок розмірами до 500 мкм склали 12,4 ГПа та 50 ГПа для 100 мкм, що приблизно дорівнює теоретичній міцності $E/10$.

Оскільки фазові складові евтектичних сплавів B_4C-TiB_2 та LaB_6-TiB_2 , зазвичай, погано ущільнюються традиційними методами порошкової металургії, кінетика їх компактування досліджувалась в умовах іскро-плазмового спікання на установці «Dr. Sinter» (Sumitomo corp., Японія). Зразки діаметром 10 та 20 мм спікались при температурах 1400–1900 °С у вакуумі. Тиск пресування складав 50–100 МПа, час витримки 1–7 хв. Пористість спечених зразків визначалася методом гідростатичного зважування.

Співставлення кінетичних залежностей (рис. 14) ущільнення порошків евтектичних сплавів з гексаборидною та карбідборною матрицею дозволило виявити три характерних етапи: 1) перегрупування, подрібнення та більш щільна укладка частинок порошку (рис. 15 а); 2) більш щільна укладка в режимі взаємоузгоджених процесів проковзування та зміни форми зерен внаслідок локальної пластичної деформації на міжчастинних контактах і зернограничного механізму перенесення маси (рис. 15 б), 3) високотемпературної повзучості матеріалу частинок за механізмами пластичної деформації та дифузійно-в'язкого механізму перенесення маси як вздовж границь зерен (рис. 15 в), так і по об'єму (рис. 15 г) частинок порошку.

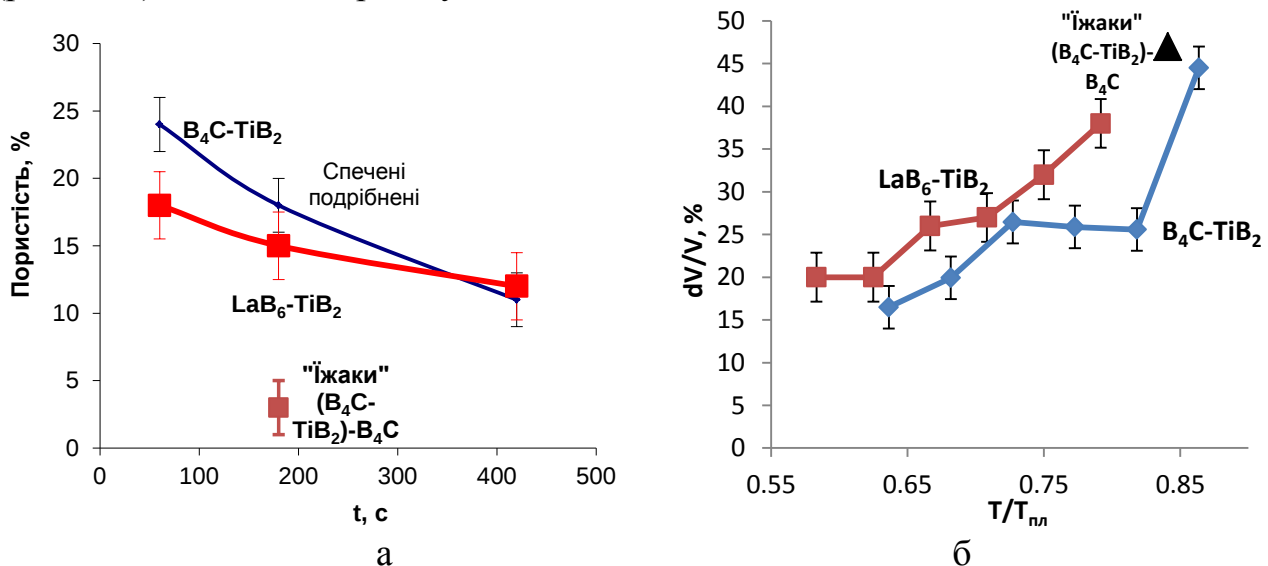
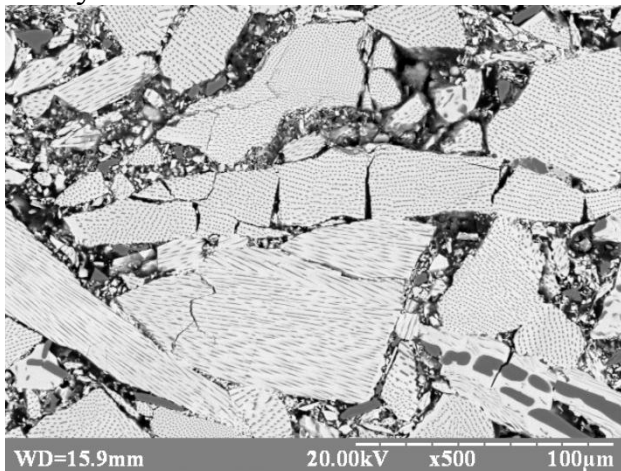


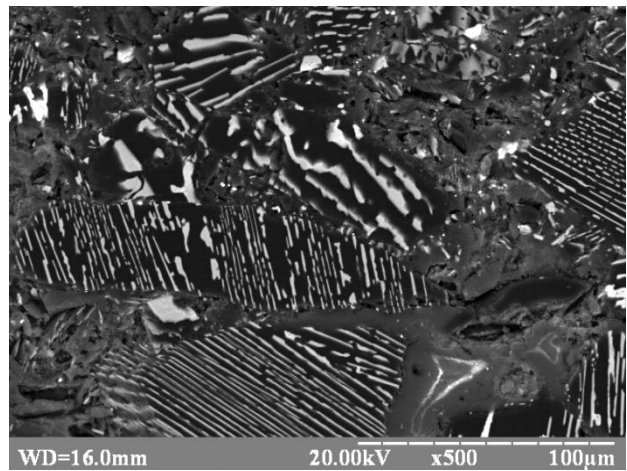
Рис. 14 Кінетика ущільнення пресовок із порошків евтектичних сплавів B_4C-TiB_2 та LaB_6-TiB_2 під час іскроплазмового спікання: а) $T = 1800$ °С, $P = 50$ МПа, б) $t = 60$ с, $P = 50$ МПа

Середній поперечний розмір армуючих включень та середня відстань між ними відповідає значенням цих же параметрів евтектичної структури до спікання – 0,5-1,0 мкм та 1,0-1,5 мкм, відповідно. Середній розмір зерен співрозмірний з розмірами частинок порошку після подрібнення і складає приблизно 50–100 мкм. Починаючи з температури 1600 °С включення диборидної фази проростають у сусідні зерна, формуючи, таким чином, міцні міжзеренні контакти. Окрім того, по границях зерен між частинками порошку, що зрослися, збільшується діаметр диборидних включень, що свідчить про реалізацію дифузійно-в'язкого механізму ущільнення, при протікання якого джерелами та стоками вакансій є границі

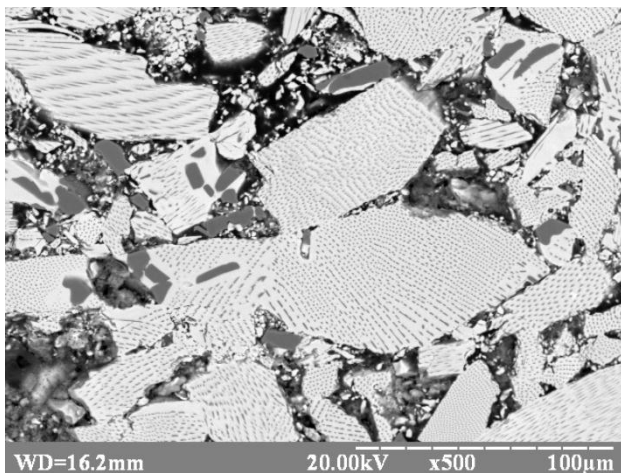
розподілу між матричною фазою та диборидними волокнами матеріалу частинок порошку.



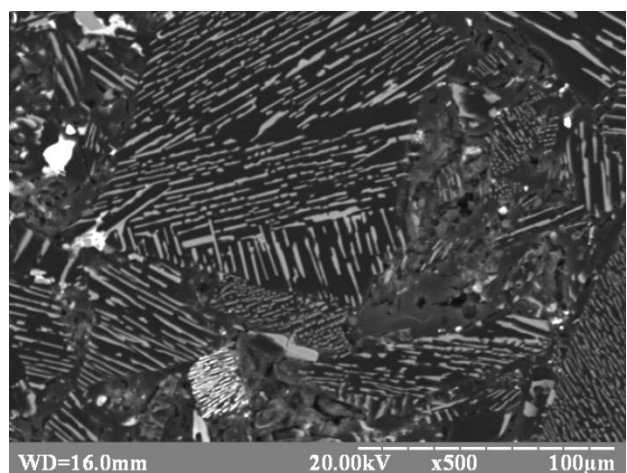
а



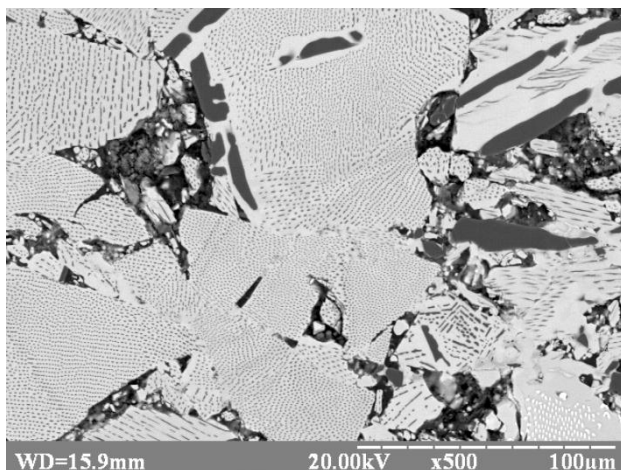
б



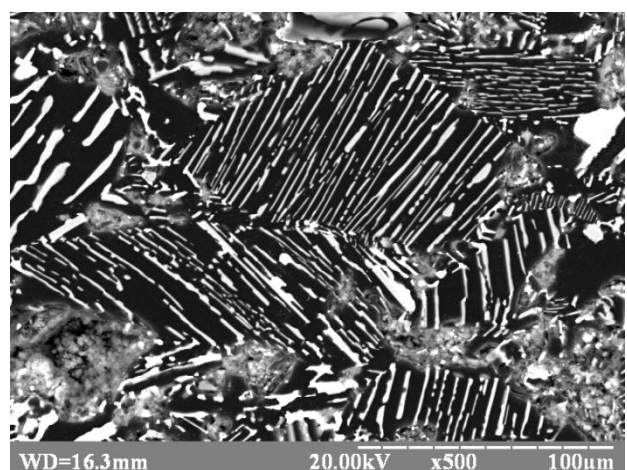
в



г



д



е

Рис. 15 Мікроструктура спечених евтектичних композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (а, в, д) та $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ (б, г, е): а, б - $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (1 хв), в - $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (1 хв), г, д- $1800\text{ }^\circ\text{C}$ (7 хв), е- $1900\text{ }^\circ\text{C}$ (1 хв)

При температурах спікання вищих за $1800\text{ }^\circ\text{C}$ в мікроструктурі пресовок виявляються ділянки з вторинною евтектичною мікроструктурою, що утворилася із рідкої фази (рис. 15 д), що свідчить про локально неоднорідне нагрівання матеріалу пресовки в умовах іскрово-плазмового спікання. Підвищення температури спікання

до 1900 °С приводить до укрупнення диборидних включень і збільшення площі ділянок з чистою карбідборною матрицею (рис. 15 е).

Оскільки міцність спеченого евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ при кімнатній температурі (230 МПа) та при температурі 1600 °С (180 МПа) знаходиться на рівні СЗЕС (190 МПа), а характер поверхні руйнування інтеркристалітний, то, з метою зміцнення границь зерен та активації процесу спікання шляхом зменшення ефективної в'язкості матеріалу пресовки, в порошки евтектичного сплаву додавали порошок карбіду бору з розміром частинок 1 мкм. Додаток в кількості 30 % від об'єму суміші дозволила отримати кераміку з карбіду бору в практично безпористому стані (рис. 14, 16 (а)). Збільшення кількості частинок порошку із армованого карбіду бору закономірно призводить до підвищення міцності композиту (рис. 17), а злами після механічних випробувань мають значно більшу долю зерен зруйнованих транскристалітно.

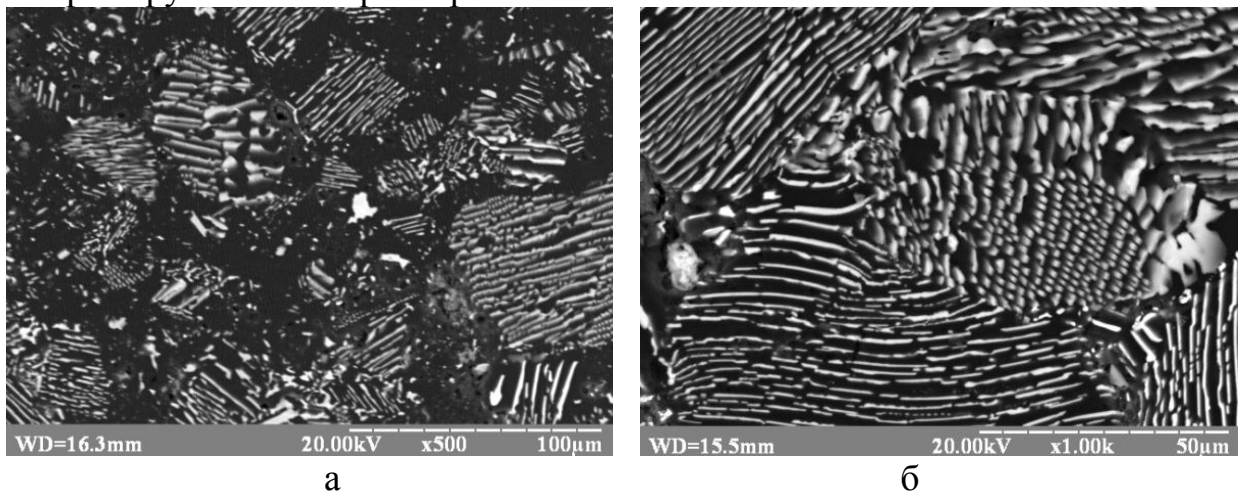


Рис. 16 Мікроструктура композиту $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$ (а) та евтектичного композиту $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ спеченого при тиску 300 МПа і температурі 1800 °С (б)

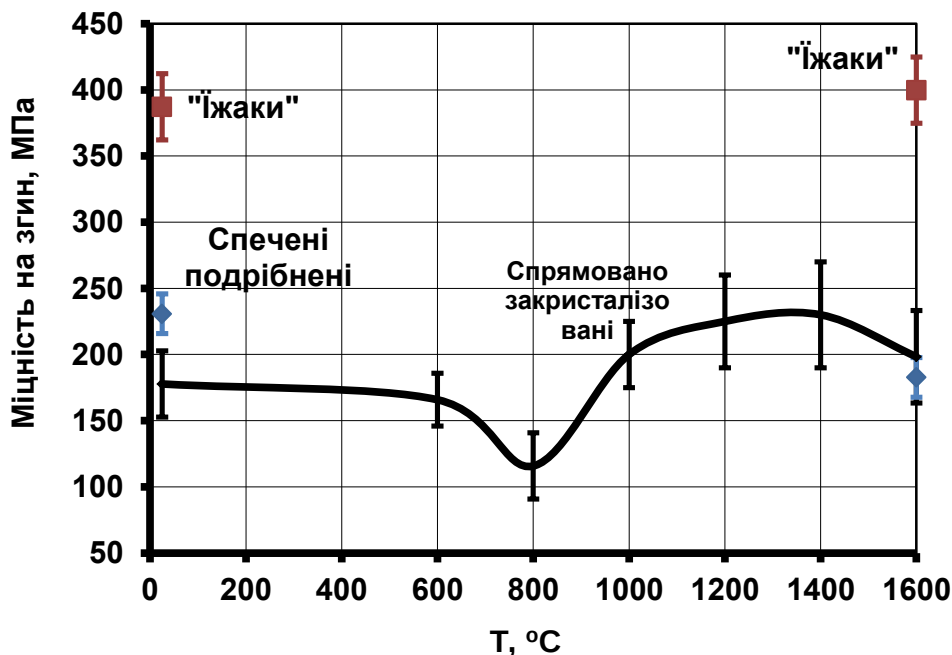


Рис. 17 Температурна залежність міцності на згин евтектичних композитів на основі $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$

З метою перевірки переважного впливу високотемпературної повзучості на ущільнення пресовок із композиційних порошків сплаву системи B_4C-TiB_2 , збільшували тиск пресування під час іскро-плазмового спікання до 300 МПа. Мікроструктура спечених при температурі 1800 °С і ізотермічній витримці 20 хв. пресовки (рис. 16 (б)) представляє собою полікристалічний матеріал, що складається з хаотично орієнтованих по об'єму пресовки евтектичних зерен, акомодованих по формі в результаті пластичної деформації та дифузійно-в'язкого плину, свідченням яких є проростання диборидних фаз з одного евтектичного зерна в сусіднє та одночасне викривлення волокон та матричної фази. Границі зерен у спечених при підвищеному тиску зразках представляють собою досконалі стики евтектичних частинок без наявності видимих дефектів і пор, що забезпечило величину міцності на рівні 300 МПа, що більш ніж в 1,5 рази перевищує міцність СЗЕС такого ж складу.

Таким чином, дослідження показали, що підвищення тиску пресування позитивно впливає на механічні властивості полікристалічного евтектичного сплаву B_4C-TiB_2 шляхом підвищення міцності границь зерен за рахунок активації дифузійних процесів та пластичної течії, активованих підвищеним тиском пресування під час іскро-плазмового спікання.

З метою підвищення міцності границь зерен у евтектичних композитах B_4C-TiB_2 шляхом оптимізації складу композиту було проведене іскро-плазмове спікання евтектичних порошків з різною морфологією з додаванням 20-80 мас. % B_4C .

Спікання проводили при 1800 °С з витримкою 5-20 хв. під тиском 50 МПа. Мікроструктура спечених зразків $(B_4C-TiB_2)-B_4C$ представляє матрицю B_4C темно-сірого кольору, в якій розміщені хаотично орієнтовані евтектичні зерна B_4C-TiB_2 (рис. 16 (а)). Деяка кількість часток TiB_2 з розміром 0,5-1 мкм, рівномірно розподілена по фазі B_4C , що може бути наслідком руйнування евтектичних частинок в процесі змішування. Залишкова пористість до 5% спостерігається поблизу деяких евтектичних частинок і у матриці.

Як і у випробуваннях при кімнатній температурі, при 1600 °С для всіх складів збільшення вмісту евтектичних зерен B_4C-TiB_2 приводить до збільшення міцності. Для підвищення питомих контактних напружень між частинками спіканню піддавалися порошки з витравленою матрицею (рис. 18). Використання порошку з оголеними включеннями TiB_2 дозволяє підвищити високотемпературну міцність на згин композитів $(B_4C-TiB_2)-B_4C$ при 1600 °С до 407,2 МПа за рахунок підвищення зчеплення між евтектичними зернами і матрицею.

З метою виявлення механізмів зміцнення спечених полікристалічних евтектичних сплавів було проведено фактографічні дослідження поверхні зламів одержаних композитів (рис. 19). Вони показали, що злами як при кімнатній так і при підвищеній температурі мають переважно крихкий транскристалітний характер, що підтверджується діаграмами навантаження. Переважання транскристалітного зламу, особливо при 1600 °С, свідчить про досить високу міцність границь зерен. У зразках, спечених в атмосфері аргону є деякі області з переважанням інтеркристалітного зламу. Цей факт вказує на можливість подальшої оптимізації параметрів спікання для поліпшення високотемпературної міцності композитів.

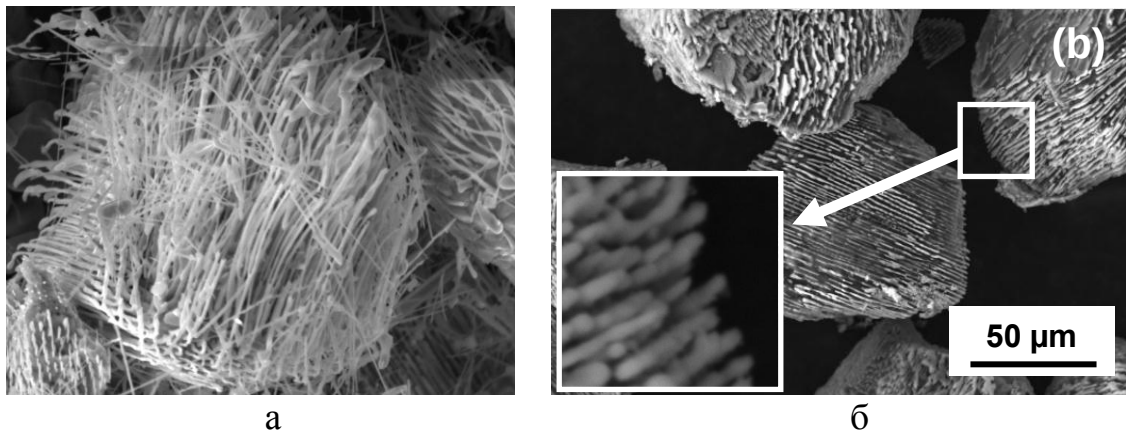


Рис. 18 Мікроструктура поверхні модифікованих евтектичних порошків: а- $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, б- $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$

Спостерігається деяка відмінність в механізмах руйнування композитів $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$ при кімнатній температурі і 1600°C . При кімнатній температурі волокна TiB_2 відривалися без помітної пластичної деформації. При високій температурі волокна TiB_2 витягуються з матриці B_4C , вказуючи, що до руйнування відбулася деяка пластична деформація. Дані спостереження показують, що композити при 1600°C більш пластичні, ніж при кімнатній температурі. Як результат, виміряна міцність на згин при 1600°C вище ($407,2\text{ МПа}$), ніж при 20°C ($387,2\text{ МПа}$).

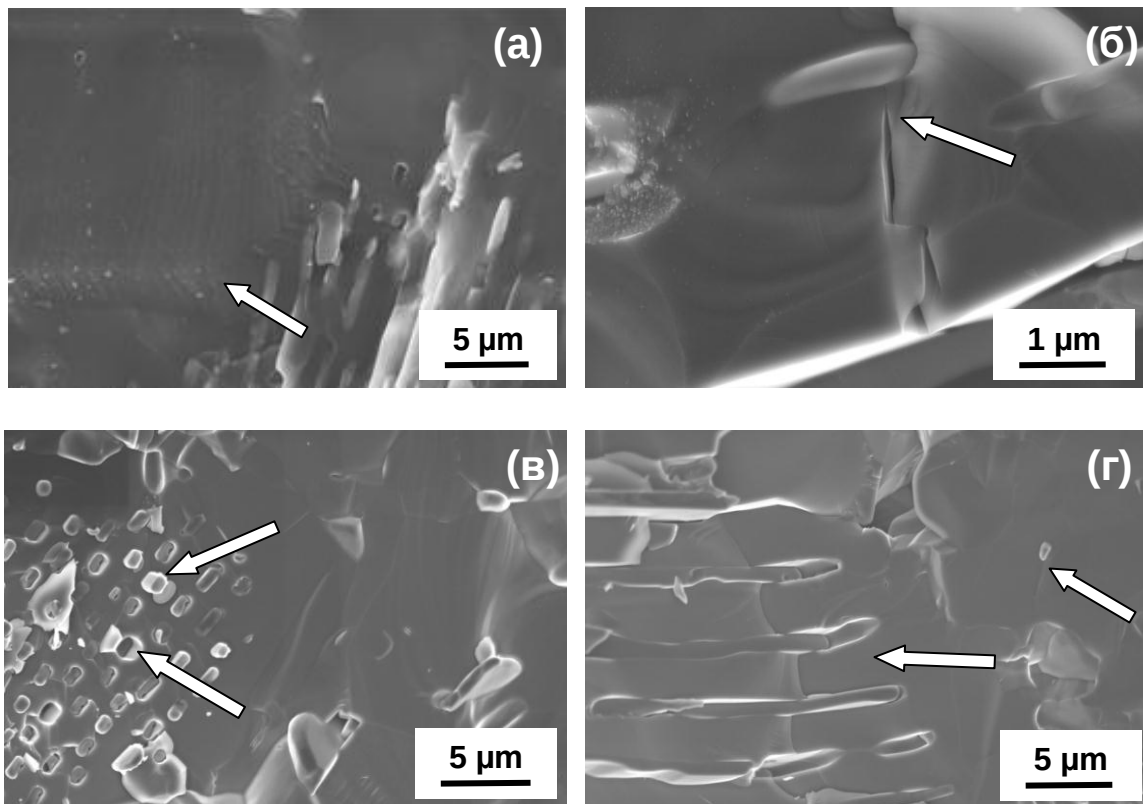


Рис. 19 Механізми зміцнення спеченого композиту $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$: а – двійники; б – блокування тріщин армуючими включеннями TiB_2 ; в – пластичність включень TiB_2 ; г – збільшення міцності зв'язку на границі розділу матриця - евтектичне зерно

В шостому розділі наведено результати експериментальних досліджень щодо впливу природи, атомно-кристалічної будови, кристалографічної орієнтації, розорієнтації матричної фази із карбиду бору та гексабориду лантану та волокон із диборидів перехідних металів, температури на механічну міцність армованих керамічних матеріалів.

Випробування на трьохточковий згин евтектичних сплавів систем $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ проводилось у вакуумі, не нижче, ніж 1.3×10^{-3} Па на установці „Instron 4505” в інтервалі температур 20 - 1600°C (2000 °C). Швидкість навантаження складала 0,5 мм/хв., відстань між опорами 16 мм. Контейнери, в яких знаходилися зразки, виготовлялися з графіту, опори – з карбиду кремнію.

Система $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$. З метою встановлення механізмів зміцнення і, перш за все, впливу природи, кристалографічної будови фазових складових та взаємної кристалографічної орієнтації матриці та волокон, СЗЕС системи $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ вирощувались у кристалографічних напрямках $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ і $\langle 111 \rangle$ матричної фази гексабориду лантану.

Встановлено методом рентгеноструктурного аналізу, що природа фазових складових, в першу чергу, впливає на рівень залишкових напружень у матричній фазі керамічного композиту. На порядок вищий рівень залишкових стискаючих напружень вздовж напрямку волокон в карбіді бору в порівнянні з матрицею із гексабориду лантану обумовлений більшою відмінністю к.т.р. між B_4C та диборидами перехідних металів. Збільшення швидкості вирощування композитів закономірно призводить до збільшення рівня напружень, як в матричній, так і в армуючій складовій, що обумовлено зростанням швидкості охолодження композиту від температури кристалізації до температури меншої за 1000 °C. Доведено, що у випадку плоского фронту кристалізації СЗЕС, залишкові напруження в матричній і армуючій фазі формуються різного знаку (рис. 20).

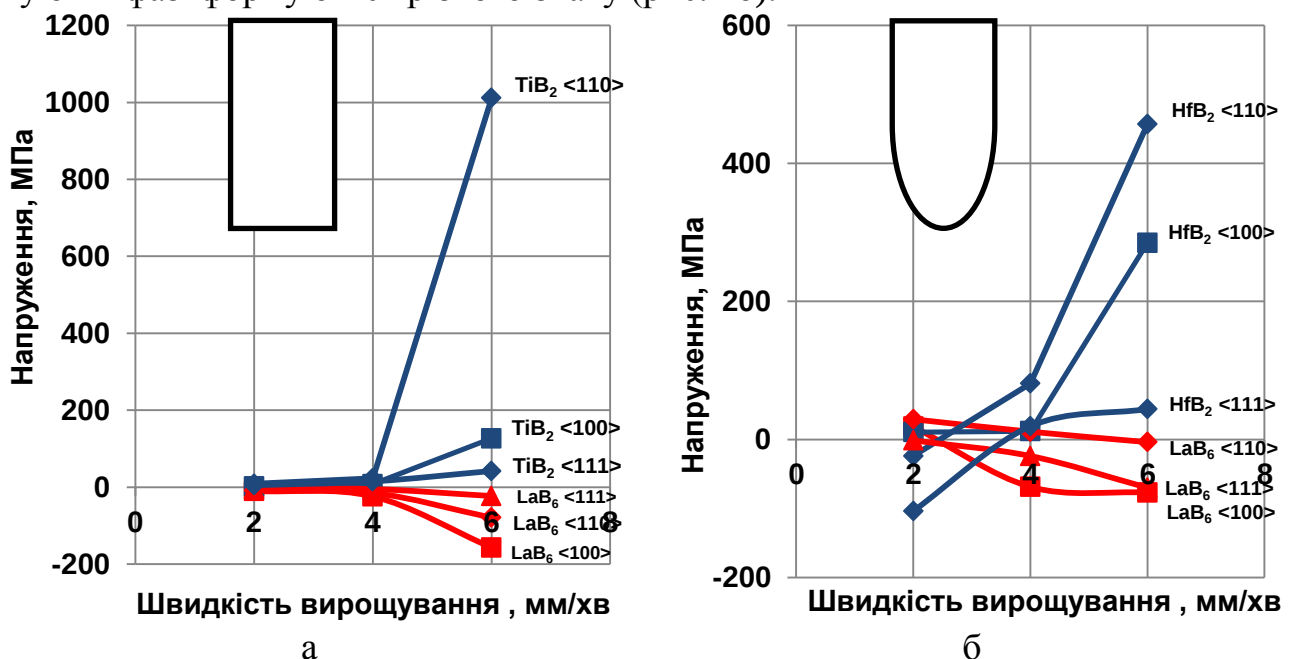


Рис. 20 Вплив швидкості кристалізації та кристалографічної орієнтації матричної фази на величину внутрішніх напружень у фазових складових СЗЕС $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (а) і $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ (б)

У випадку випуклого в розплав фронту кристалізації (рис. 20 б), і в матричній і в армуючій фазах формуються напруження одного знаку. СЗЕС з напруженням одного знаку мають низьку міцність, яка співвимірна з міцністю матричної фази в монокристалічному стані. Збільшення міцності композиту в процесі відпалу при температурах 1000-1600 °С відбувається на величину пропорційну величині, на яку зменшуються залишкові напруження в матричній та армуючій фазі обумовлені макронапруженнями в композиті.

На прикладі системи $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ встановлено вплив кристалографічної орієнтації матричної фази на міцність композитів в інтервалі температур 20 - 1600 °С (рис. 21). Показано, що максимальна міцність при кімнатній температурі спостерігається для композитів вирощених у напрямку $\langle 111 \rangle$, а мінімальна – у напрямку $\langle 100 \rangle$, що задовільно узгоджується з мінімальною міцністю грані (001) монокристалу із гексабориду лантану та збільшенням міцності граней в напрямку $\sigma(001) \rightarrow \sigma(011) \rightarrow \sigma(111)$.

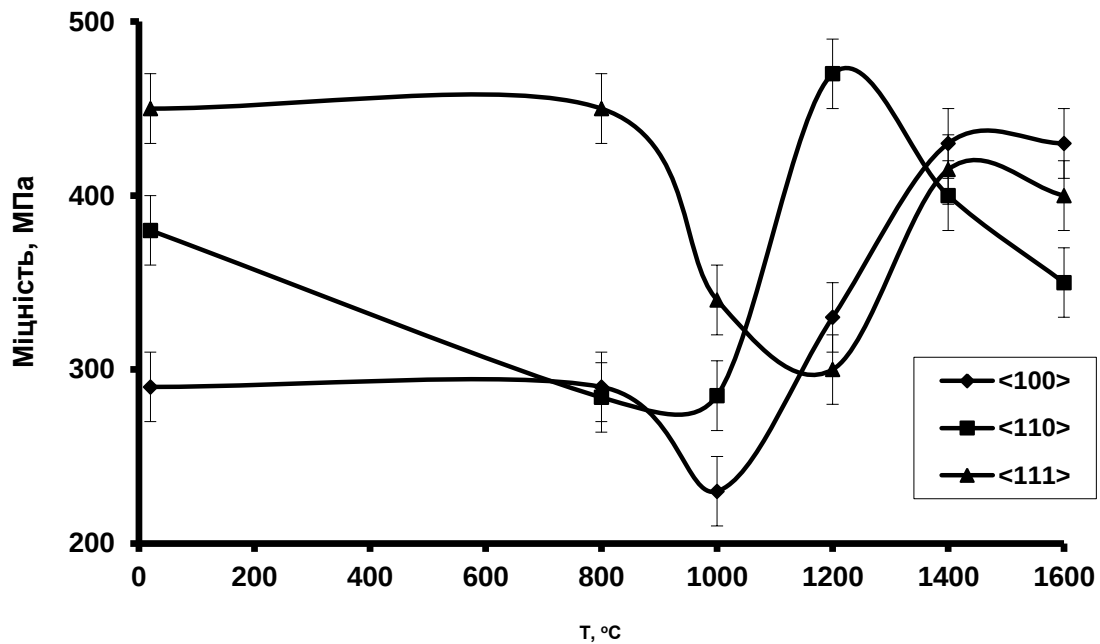


Рис. 21 Температурна залежність міцності на згин СЗЕС системи $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$

При підвищенні температури випробувань СЗЕС системи $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ до 1000-1200 °С спостерігається зниження міцності, внаслідок зниження з температурою величини залишкових стискаючих напружень в матричній фазі, що супроводжується збільшенням кількості висмикнутих з матриці волокон на поверхні руйнування.

Подальше підвищення значень міцності на згин при температурах 1200-1600 °С пояснюється пластичністю як матричної так і армуючої фази, а також взаємним розташуванням систем найбільш легкого проковзування дислокацій в матричній і армуючій фазі композиту. Так у випадку орієнтації матричної фази $\langle 001 \rangle$, в найбільшій мірі співпадають орієнтації найбільш щільно упакованих площин металевої підґратки, що і спричиняє найбільшу ступінь пластичної деформації

волокон до моменту руйнування (рис. 22). По мірі переходу до орієнтацій матричної фази (011) та (111), зростає як напруження необхідне для реалізації процесу пластичної деформації, так і кількість систем проковзування, що не співпадають з площинами найбільш легкого проковзування в матричній фазі. Більші значення приросту міцності для систем із боридом цирконію в порівнянні з системами з диборидом титану обумовлені збільшенням неспівпадіння періоду ґраток – місфіту.

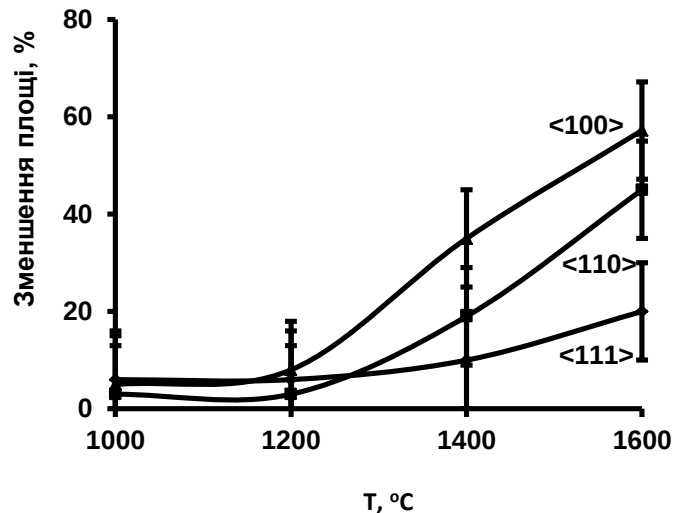


Рис. 22 Температурна залежність відносного зменшення площі волокон TiB_2 при випробуваннях в температурному інтервалі 1000-1600 °C

При нагріванні композиту під час випробування на міцність поступово проходить зняття внутрішніх напружень в матричній і армуючих фазах, а висмикування волокон спостерігається частіше на поверхнях зломів випробувань, рельєфність і кількість глибоких виступів та впадин на поверхні руйнування зменшується (рис. 23).

На поверхнях руйнування в системах з диборидом цирконію вже при кімнатних температурах виявлено утворення шийок на циліндричній поверхні волокон. Кількість пластично деформованих волокон та зменшення поперечного перетину шийок збільшується по мірі збільшення температури випробувань (рис. 22, 23).

При збільшенні температури випробувань до 1200-1400 °C в матричній фазі композиту утворюються сходи́нки та ямки на поверхні руйнування, симетрія розташування яких відповідає симетрії розташування в просторі систем найбільш легкого проковзування дислокацій, площин (011) та напрямків $\langle 001 \rangle$ кристалічної ґратки гексабориду лантану (рис. 23). Площини проковзування виходять і на бокову поверхню каналів, що утворились внаслідок висмикування волокон. Це свідчить про співпадіння напрямків і площин проковзування в матричній і армуючій фазі композиту, що забезпечує їх взаємопогоджене пластичне деформування в процесі навантаження (рис 23 в). При цьому характер кривої навантаження залишається характерним для крихкого руйнування (рис. 24).

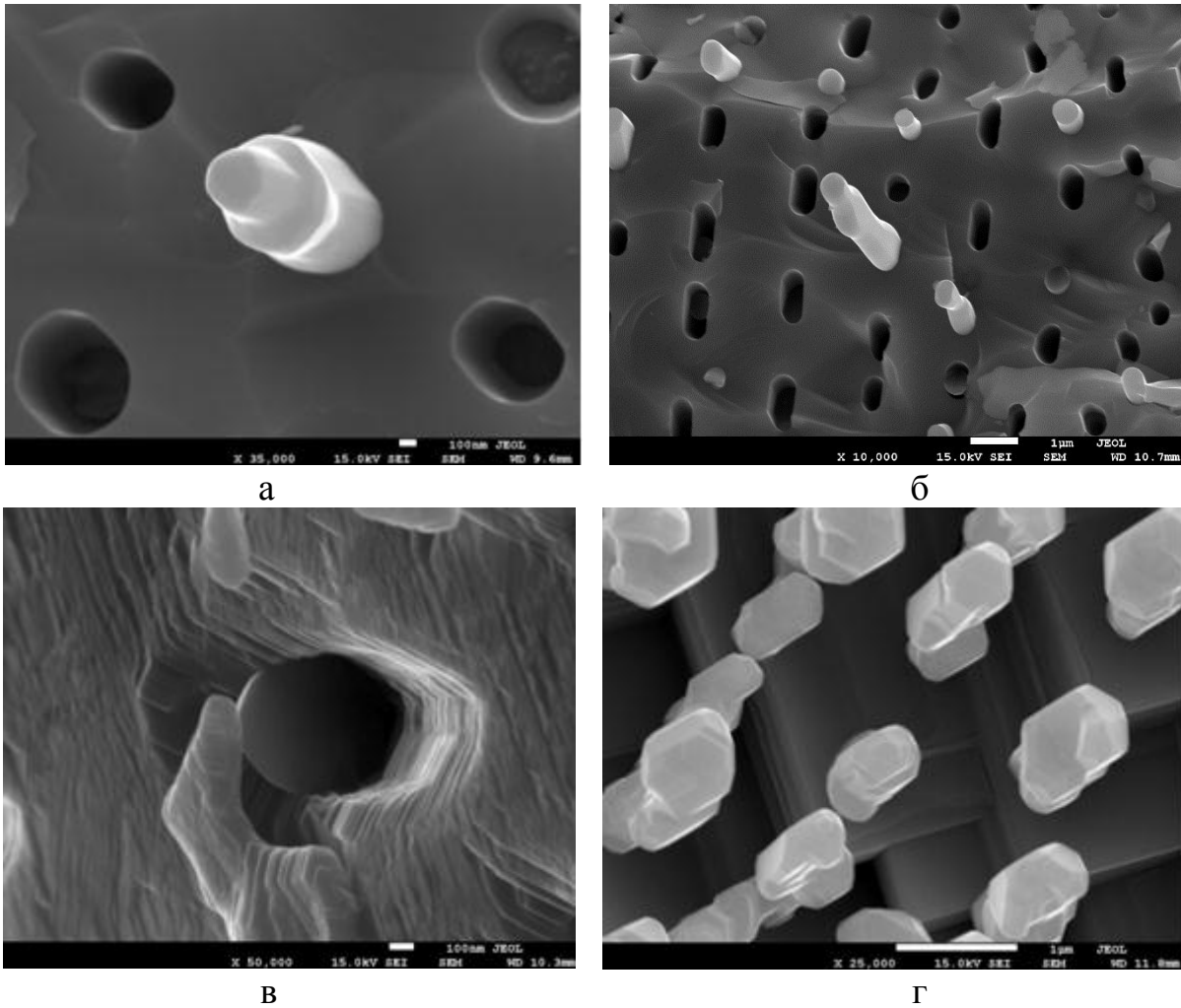


Рис. 23 Мікроструктури зломів СЗЕС $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$, після випробування на згин при температурах: 20 (а), 800 (б), 1400 (в) та 1600 °C (г)

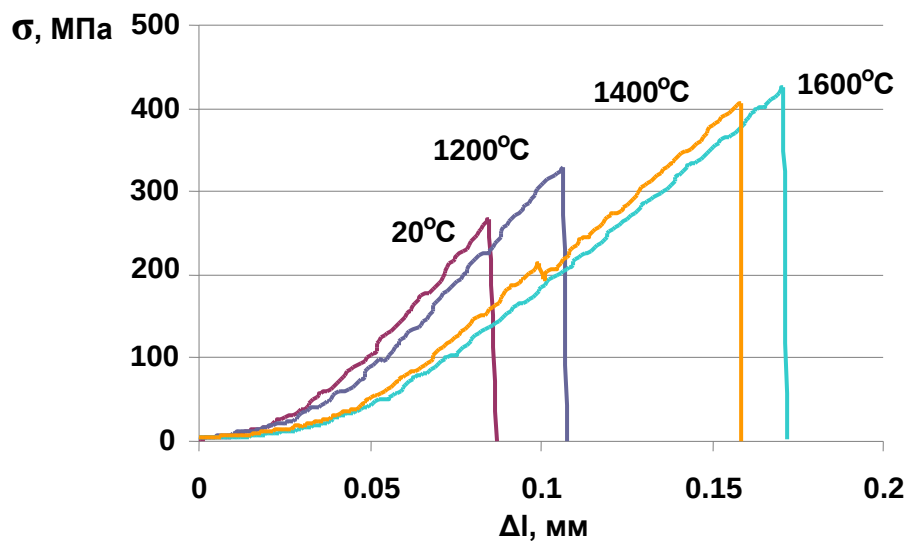


Рис. 24 Діаграми навантаження СЗЕС $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$

З допомогою трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що волокна зруйновані при температурі 1400 °C, мають розгалужену дислокаційну картину (рис.

25 а). Причому по мірі збільшення ступеня деформації волокна збільшується густина і нахил дислокаційних ліній відносно осі волокна. Біля зони руйнування дислокаційні лінії перетинаються і їх густина максимальна, що може бути свідченням реалізації механізму деформаційного зміцнення у монокристалічних волокнах диборидів перехідних металів і вносить вклад в підвищення міцності композиту (рис. 21).

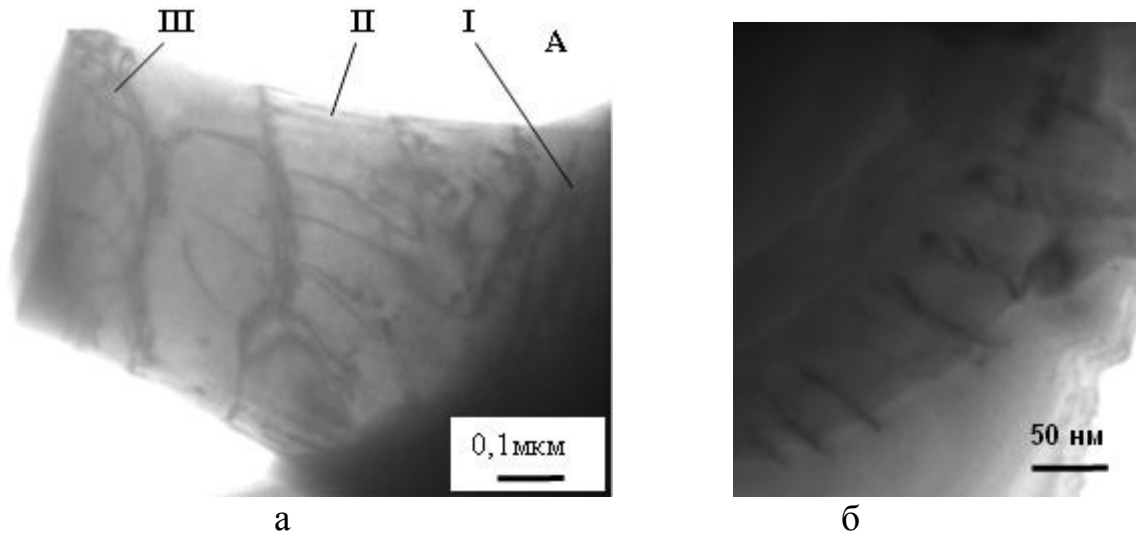


Рис. 25 ТЕМ мікроструктура волокна TiB_2 (а) і матриці LaB_6 (б) зруйнованих при температурі 1400 °С та 1600 °С, відповідно

Пластична деформація матричної фази гексабориду лантану виражається у тому, що вся її поверхня покрита дислокаційними сходінками правильної прямокутної форми, які відповідають площині (110) об'ємноцентрованої кубічної кристалічної ґратки гексабориду лантану у напрямку $\langle 100 \rangle$, що свідчить про інтенсивне проходження дислокацій по системах найбільш легкого проковзування (рис. 23 в, г). Це підтверджується і дослідженнями за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії – у матричній фазі композиту, зруйнованого при температурі 1600 °С спостерігаються дислокації (рис. 25 б), що підтверджує взаємоузгодженість процесів пластичної деформації як матриці, так і диборидних волокнах. Тобто, співпадіння площин найбільш легкого проковзування дислокацій матричної фази LaB_6 та армуючої складової $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ на поверхні руйнування композиту по мірі зростання температури випробувань свідчить про переважний вплив пластичності фазових складових на зростання міцності спрямовано армованої кераміки в інтервалі температур 1000-1600 °С.

Система $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$. Значно нижчі значення міцності композитів з матрицею із карбіду бору (рис. 17, 26) обумовлені, перш за все, на порядок вищими значеннями залишкових напружень та більшим неспівпадінням площин найбільш легкого проковзування в гексгональній ґратці диборидних волокон та ромбоєдричній із карбіду бору. При кімнатних температурах величина залишкових напружень зростає по мірі збільшення порядкового номеру перехідного металу, що утворює борид, внаслідок збільшення різниці в коефіцієнтах термічного розширення. Зовнішні напруження під час випробувань складаються з залишковими внутрішніми напруженнями розтягування в волокнах композиту, що і призводить до

зменшення міцності композиційного матеріалу. Підвищення температури випробувань до 800 °С і вище спричиняє зняття залишкових напружень і підвищення пластичності матеріалу волокон, в яких на межі розподілу з більш крихкою матрицею можуть зароджуватись дислокації, переміщення яких обмежується поперечним перетином волокон. Оскільки системи проковзування в кристалічній ґратці волокон і матричній фазі не співпадають, то міжфазні границі стають нездоланими перешкодами, і волокна руйнуються при значно менших напруженнях ніж у випадку композитів з гексаборидлантановою матрицею, в яких відбувається взаємоузгоджене деформування волокна і матриці та зняття критичних, граничних по міцності напружень. В результаті відбувається крихке руйнування волокон (рис. 26) без помітної пластичної деформації. По мірі підвищення температури пластичність волокон зростає і міцність композиту збільшується, оскільки критичні напруження на границі волокна і матриці зменшуються. При досягненні температур випробувань 1400 °С і більше, пластично починає деформуватись і матриця. Величина накопичення критичних пружних напружень на міжфазних границях зростає і міцність композиту зменшується з підвищенням температури випробувань (рис. 17). Окрім того, зменшення величини критичних напружень в композитах з карбідборною матрицею обумовлено анізотропністю мікроструктури, оскільки найменш міцні границі розподілу між волокном і матрицею розташовуються під кутом до напрямку вирощування та прикладання зусилля руйнування на відміну від систем з гексаборидлантановою матрицею.

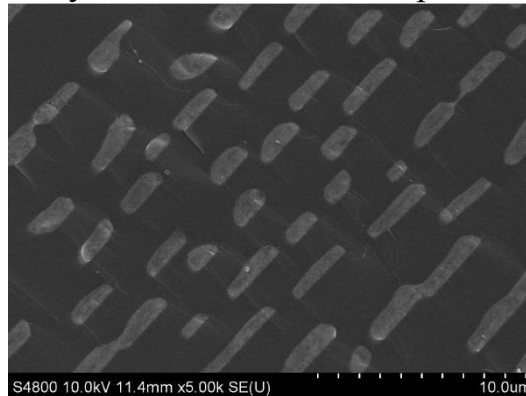


Рис. 26 Фрактограма СЗЕС B_4C-TiB_2 зруйнованого при 1600 °С

Таким чином, показано, що міцність на згин СЗЕС $LaB_6-Me^{IV}B_2$ та $B_4C-Me^{IV}B_2$ немонотонно змінюється по мірі зростання температури випробувань в інтервалі 20-1600 °С. Встановлено, що підвищення міцності СЗЕС обумовлене зростанням пластичності фазових складових по мірі збільшення температури випробувань та реалізацією механізмів зернограничного (на поверхні розділу волокно-матриця) та деформаційного зміцнення монокристалічних волокон диборидів перехідних металів. Встановлено, що на відміну від системи LaB_6-MeB_2 , під час руйнування композиту B_4C-TiB_2 з матрицею із карбіду бору пластична деформація волокон не відбувається, що обумовлено відмінним розташуванням в просторі систем проковзування кристалічних ґраток фазових складових сплавів. Співпадіння площин найбільш щільної упаковки атомів та найбільш легкого проковзування дислокацій матричної фази та поверхні руйнування композиту по мірі зростання температури

випробувань свідчить про переважний вплив пластичності фазових складових на зростання міцності спрямовано армованої кераміки.

Дослідно-промислова апробація

Наведено результати стендових випробувань та дослідно-промислової апробації нових торцевих ущільнень гідросистем високого тиску для заводу “Судмаш” з в'язкої боридної кераміки, конструкційних елементів для авіаційної техніки для ДП «Антонов» і ножів для різання гофрокартону для ТОВ «Понінківська КПФ» з металокерамічного композиту на основі титану з евтектичними включеннями V_4C-TiB_2 .

Керамічні та металокерамічні матеріали, одержані в результаті виконання роботи, можуть широко використовуватися в якості конструкційних, триботехнічних, інструментальних та матеріалів спеціального призначення, що здатні працювати без помітної деградації структури та властивостей до температур 1600-2000 °C.

Конструкційні та функціональні матеріали, що працюють в умовах високих температур та швидкостей нагрівання мають багато недоліків, що суттєво звужує області їх використання, а також ускладнює конструкції машин та механізмів, до складу яких вони входять. Запропонований підхід дозволить підняти на новий рівень експлуатаційні характеристики обладнання та приладів електронної техніки, машинобудування, металообробки та ін., попит на які існує як в Україні, країнах СНД, так і за їх межами. Матеріали та методики контролю їх якості запропоновані для реалізації в промисловому виробництві підприємствами України (КБ «Південне», ДП «Антонов», підприємства Укроборонпрому, підприємства паперової промисловості, тощо) та закордонним виробникам і споживачам продукції, яка виготовляється із тугоплавких сполук.

ВИСНОВКИ

1. Розроблені фізико-хімічні основи створення нових ізотропних армованих керамічних боридних матеріалів для роботи в екстремальних умовах експлуатації, які базуються на наступних принципах:
 - для зменшення діаметра волокон, що формуються під час кристалізації розплавів квазібінарних евтектичних сплавів запропоновано легування четвертим компонентом кремнієм або алюмінієм, для зменшення величини концентраційної складової переохолодження, та, відповідно, діаметра волокон в 2-3 рази;
 - запропоновано застосовувати накладання механічних коливань для збільшення однорідності розподілу за розмірами волокон армуючої фази композитів та зміни їх морфології, що збільшує зусилля руйнування композитів майже вдвічі внаслідок унеможливлення їх витягування з матриці без руйнування;
 - під час спрямованої кристалізації запропоновано застосовувати великі швидкості кристалізації 10-20 мм/хв., що спричиняє формування комірчастої мікроструктури та зменшує зусилля руйнування кристалів композиційного матеріалу в процесі виготовлення порошків шляхом механічного подрібнення;
 - запропоновано синтезувати анізотропну кераміку із порошків отриманих подрібненням кристалів спрямовано закристалізованих в умовах безтигельної зонної плавки порошкових заготовок із суміші порошків тугоплавких сполук пористістю 45-50% з

анізотропною мікроструктурою та відцентровим плазмовим розпиленням з ізотропною мікроструктурою;

- для формування ізотропної за макроструктурою та властивостями кераміки запропоновано та реалізовано іскро-плазмове спікання порошків із армованих керамічних матеріалів отриманих подрібненням та розпиленням квазібінарних розплавів евтектичних сплавів, що дозволило виготовити щільну безпористу конструкційну кераміку для роботи в умовах ударної взаємодії;
- з метою активації процесів ущільнення шляхом збільшення контактних напружень та формування армованих границь зерен, запропоновано застосовувати порошки з оголеними волокнами на поверхні та сумішей порошків армованої кераміки з частинками порошку матричної фази композиту мікронних розмірів.

2. Встановлені закономірності формування мікроструктури армованих композиційних матеріалів під час спрямованої кристалізації розплавів евтектичних сплавів дозволяють на основі принципу мінімального переохолодження керувати розміром і кількістю армуючої фази та досягати мінімально можливого діаметру волокон із дибориду 0,15 мкм шляхом створення концентраційного переохолодження за рахунок як розбавлення розплаву евтектичного сплаву четвертим компонентом (кремнієм, алюмінієм) так і в результаті керування кінетичними параметрами перемішування та швидкості руху фронту кристалізації.

Доведено, що теплові властивості матриці керамічного матеріалу накладають обмеження на величину кінетичного теплового переохолодження розплаву, що навіть в умовах розбризкування розплаву на краплі розмірами 50-100 мкм не дозволяють отримати однорідну мікроструктуру по всьому поперечному перетину закристалізованої частинки порошку. На основі цих досліджень для створення евтектичних композитів з високими механічними властивостями, що формується за рахунок високої концентрації та малого розміру армуючих включень, рекомендовано реалізувати максимальну швидкість кристалізації розплаву евтектичного сплаву, яка реалізується під час охолодження крапель розплаву меншими за 50 мкм.

3. Встановлені основні кінетичні закономірності ущільнення армованих керамічних матеріалів в умовах іскро-плазмового спікання, які полягають в інтенсивному ущільненні на першій стадії, що реалізується внаслідок пластичної деформації матеріалу частинок в місці контакту та більш щільної укладки в результаті проковзування, дифузійно-в'язкого механізму спікання на другому етапі з мінімальною швидкістю ущільнення, та зернограничного проковзування на третій стадії, яке активується пластичною деформацією в місці контакту між частинками при температурах більших за 0,8 від температури плавлення і появою рідинної фази. Запропоновано активувати ущільнення на найбільш повільній стадії ущільнення за дифузійно-в'язким механізмом застосуванням частинок порошку з оголеними волокнами для збільшення контактних напружень та введенням в порошки армованої кераміки до 30 % мас частинок порошку матричної фази з розміром частинок менше або рівно 1 мкм. Це дозволило отримувати щільну практично безпористу ізотропну армовану кераміку V_4C з максимальною міцністю 407,2 МПа та сформулювати основні фізико-хімічні принципи одержання полікристалічних евтектичних сплавів ізотропних на макрорівні і анізотропних на мікрорівні.

4. Встановлено вплив легування на механічні властивості армованих композиційних матеріалів одержаних методом безтигельної зонної плавки. Показано, що легування СЗЕС систем $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ та $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ кремнієм та алюмінієм сприяє подрібненню їх структури і підвищенню механічних властивостей як при кімнатній, так і при підвищених температурах випробувань. Міцність на згин легованих композитів при цьому збільшується майже на 30 % для сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ і майже в 2 рази для сплаву $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ за рахунок зменшення розміру та збільшення кількості волокон.
5. Встановлено, що підвищення міцності композиційного матеріалу, що представляє собою монокристалічну матрицю із однієї тугоплавкої сполуки армовану монокристалічними включеннями іншої тугоплавкої сполуки, обумовлене зростанням пластичності монокристалічних волокон по мірі збільшення температури випробувань та реалізацією механізмів зернограничного (на поверхні розділу волокно-матриця) та деформаційного зміцнення волокон. Найвищі значення міцності мають композиційні матеріали у яких системи проковзування матричної та армуючої фаз в найбільшій мірі співпадають.
6. Встановлено вплив кінетичних параметрів процесу кристалізації та природи фазових складових композитів на величину пружних напружень, як макро в кристалі, так і мікро в матриці та волокнах. Доведено, що по мірі зростання швидкості кристалізації евтектичного сплаву величина напружень в матричній фазі та волокнах зростає, причому більші напруження формуються в композитах з більшою різницею в величині коефіцієнтів теплового розширення. Макронапруження, що виникають внаслідок кривизни фронту кристалізації можуть перевищувати мікронапруження і, відповідно, формувати і в волокні, і в матриці мікронапруження одного знаку, що різко зменшує міцність композиту в цілому. Запропоновано для зняття напружень відпалювати керамічні армовані матеріали при температурах 0,5- 0,6 $T_{\text{пл}}$, що дозволяє реалізувати максимальні механічні характеристики композитів обумовлені природою, хімічним та фазовим складом, атомно-кристалічною будовою та геометричними розмірами армуючої фази та матриці композиту.
7. Виявлена закономірність пластичної деформації монокристалічних волокон диборидів перехідних металів. Показано, що по мірі збільшення ступеня деформації волокна, збільшується кількість систем проковзування дислокацій, які перетинаються, що призводить до деформаційного зміцнення монокристалічного волокна.
8. Синтезовано нові ізотропні армовані керамічні та металокерамічні матеріали з підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками поліфункціонального застосування, які пройшли випробування у виробничих умовах промислових підприємств та рекомендовані до широкомасштабного впровадження:
 - розроблено новий керамічний матеріал для ущільнень обертових гідроциліндрів, який забезпечує роботу гідросистеми під тиском 30 МПа до температур 650 °С та швидкості обертання 1500 об/хв. і рекомендований до застосування в сільськогосподарській та спецтехніці;

- розроблений конструкційний матеріал із армованої кераміки на основі карбіду бору та металокераміки системи Mo-Si-B, які здатні працювати в умовах високих температур та навантажень, і є перспективними для виготовлення корпусів реактивних двигунів корекції орбіти космічних літальних апаратів;
- розроблено новий інструментальний матеріал із ізотропної кераміки B_4C-TiB_2 , що дозволяє збільшити швидкості обробки різанням більше ніж в 2 рази за традиційні із оксиду алюмінію з карбідом титану, за рахунок вищої теплопровідності та в 1,5-2 рази вищої твердості і температури деградації механічних властивостей;
- розроблено нові металокерамічні матеріали з матрицею із титану армованою волокнами із бориду титану, що мають ефект самозаточування і не менше ніж в 5 разів вищий строк експлуатації в порівнянні з ножами із сталі 65Г під час різання картону в промислових умовах експлуатації;
- розроблено керамічні пластини для композиційної броні, використання яких для виготовлення бронежилетів забезпечило непробивність під час взаємодії із бронебійною кулею, що летить зі швидкістю 840-850 м/с з відстані 10 метрів, і може використовуватись для виготовлення бронежилетів 6 класу захисту, а також композиційної броні для захисту військової та цивільної техніки. При цьому вагові характеристики броні не поступаються кращим світовим зразкам.

Ці матеріали щодо міцності та в'язкості руйнування не поступаються сплавам ВК, а за модулем пружності та твердістю перевищують їх у 2-3 рази і представляють собою новий клас ізотропних керамічних композиційних матеріалів інструментального, конструкційного та спеціального призначення, здатних працювати без помітної деградації структури до температури 2000 °С.

СПИСОК ДРУКОВАНИХ ПРАЦЬ АВТОРА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні положення дисертації викладені у таких роботах:

Монографії:

1. Bogomol I., Loboda P., Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications, Chapter 10 in book "MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments" edited by J. Low and Y. Sakka. IGI Global. 2013. P. 303–322. *Особистий внесок здобувача*: проведений огляд літератури в області спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі керамічних тугоплавких сполук (іноземне видання).

Статті:

2. Кисла Г.П., Богомол Ю.І., Карасєвська О.П., Криклива І.Ю. Вплив ультразвукової та термічної обробки на структурну досконалість монокристалів LaB_6 . *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. 2008. №5. С. 67–72. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування монокристалів LaB_6 в умовах накладання механічних коливань (фахове видання).
3. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Microstructure and high-temperature strength of B_4C-TiB_2 composite prepared by a crucibleless zone melting method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. №485. P. 677–681. *Особистий внесок*

здобувача: проведене вирощування композитів B_4C-TiB_2 , досліджено структуру та механічні властивості (іноземне видання).

4. Bogomol I., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Mechanism of nucleation and growth of directionally crystallized alloys of the B_4C-MeB_2 system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №490. P. 557–561. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів, досліджено механізм зародження та росту спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи B_4C-MeB_2 (іноземне видання).

5. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Нестеренко Ю.В. Зміцнення спрямовано армованих композитів в умовах високих температур. *Металознавство та обробка металів*. 2010. № 1. С. 17–23. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів LaB_6-TiB_2 , досліджено структуру та механічні властивості (фахове видання).

6. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Reinforced LaB_6-TiB_2 Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №505. P. 130–134. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів LaB_6-TiB_2 , проаналізовано механізми зміцнення спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (іноземне видання).

7. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-Temperature Strength of Directionally Solidified B_4C-ZrB_2 Composite. *World Journal of Engineering*. 2010. №7. P. 314–320. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів B_4C-ZrB_2 , досліджено структуру та механічні властивості в широкому інтервалі температур (іноземне видання).

8. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Yu., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. The Bending Strength Temperature Dependence of the Directionally Solidified Eutectic LaB_6-ZrB_2 Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. №509. P. 6123–6129. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів LaB_6-ZrB_2 , досліджено механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (іноземне видання).

9. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмоленко Д.Ю. Механізм зміцнення спрямовано армованого евтектичного сплаву LaB_6-ZrB_2 в широкому інтервалі температур. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 2. С. 45–53. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів LaB_6-ZrB_2 , проаналізовано механізми зміцнення спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (фахове видання).

10. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Марич М.В. Структура та властивості евтектичного композиту B_4C-TiB_2 , одержаного електророзрядним спіканням. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 4. С. 35–42. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів B_4C-TiB_2 , механічне подрібнення, досліджено структуру та механічні характеристики (фахове видання).

11. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Зима Р.А., Загородня Е.В. Вплив легування алюмінієм на мікроструктуру та мікроемеханічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів LaB_6-TiB_2 . *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 343–350. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування

легованих композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних Scopus).

12. Загородня Е.В., Лобода П.І., Богомол Ю.І., Солодкий Є.В., Зима Р.А. Мікроструктура та механічні властивості евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ одержаного електророзрядним спіканням. *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 351–360. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, механічне подрібнення, досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних Scopus).

13. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмакова Д.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ легovanого кремнієм. *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 361–369. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних Scopus).

14. Bogomol I., Grasso S., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Hard polycrystalline eutectic composite prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2012. №38. Р. 3947–3953. *Особистий внесок здобувача*: проведене диспергування композиту $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$, досліджено кінетику структуроутворення та механічні характеристики при кімнатній та високій температурах (іноземне видання).

15. Vasylykiv O., Borodianska H., Sakka Y., Bogomol I., Loboda P., Grasso S., Tok A.I.Y., Ma J., Badica P. Light-weight composites obtained by Spark Plasma Sintering: recent progress. *Materials Integration*. 2012. №25. Р. 67–74. *Особистий внесок здобувача*: проведене отримання композитів на основі армованого порошку $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ (іноземне видання).

16. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловійова Т.О. Вплив ультразвуку на структуру і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів. *Металознавство та обробка металів*. 2012. № 4. С. 23–28. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах накладання механічних коливань, досліджено структуру та механічні властивості (фахове видання).

17. Bogomol I., Badica P., Shen Y., Nishimura T., Loboda P., Vasylykiv O. Room and high temperature toughening in directionally solidified $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ eutectic composites by Si doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. №570. Р. 94–99. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$, досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах (іноземне видання).

18. Dub S.N., Loboda P.I., Bogomol Yu.I., Tolmacheva G.N., Tkach V.N. Mechanical properties of HfB_2 whiskers. *Journal of Superhard Materials*. 2013. №35. Р. 234–241. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$, досліджено структуроутворення (входить до наукометричної бази даних Scopus).

19. 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: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах накладання механічних коливань, проаналізовано структуроутворення та механічні властивості (*фахове видання*).

20. Bogomol I., Borodianska H., Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylyuk O. Dense and tough (B_4C - TiB_2)- B_4C 'composite within a composite' by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2014. №71. P. 17–20. *Особистий внесок здобувача:* проведене диспергування композиту B_4C - TiB_2 , одержання порошків з оголеними диборидними включеннями, досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах (*іноземне видання*).

21. Hasemann G., Bogomol I., Schliephake D., Loboda P.I., Kruger M. Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo-Si-B alloy. *Intermetallics*. 2014. №48. P. 28–33. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення (*іноземне видання*).

22. Богомол Ю.І., Лобода П.І., Головенько Я.Б. Структура та властивості квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи B_4C - TiB_2 -SiC. *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 2. С. 37–42. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи B_4C - TiB_2 -SiC, проаналізовано структуроутворення та механічні властивості (*фахове видання*).

23. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Білий О.І. Структура та властивості розпиленних порошків евтектичного сплаву B_4C - TiB_2 . *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 3. С. 46-52. *Особистий внесок здобувача:* проведене одержання армованих порошків евтектичного сплаву B_4C - TiB_2 , проаналізовано структуроутворення та властивості (*фахове видання*).

24. 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 LaB_6 - TiB_2 System. *Journal of Superhard Materials*. 2015, № 37. P. 394–401. *Особистий внесок здобувача:* проведене одержання спрямовано армованих композитів LaB_6 - TiB_2 , досліджено структуроутворення (*входить до наукометричної бази даних Scopus*).

25. Богомол Ю.І., Попович О.І., Хаземан Г., Крюгер М., Лобода П.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого сплаву системи Mo-8,7Si-18B. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2016. №2. С. 69–76. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування спрямовано закристалізованого сплаву Mo-8,7Si-18B, досліджено структуроутворення та механічні властивості (*фахове видання*).

26. Hasemann G., Kaplunenko D., Bogomol I., Kruger M. Near-Eutectic Ternary Mo-Si-B Alloys: Microstructures and Creep Properties. *Journal of Metals*. 2016. №68. P. 2847–2853. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення (*іноземне видання*).

27. Dub S.N., Sichkar S.M., Bilous V., Tolmachova G.N., Loboda P.I., Bogomol I., Kysla G.P. Mechanical properties of single crystals of transition metals diborides TMB_2

(TM = Sc, Hf, Zr, Ti). Experiment and theory. *Journal of Superhard Materials*. 2017. №39. P. 308–318. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$, досліджено структуроутворення (входить до наукометричної бази даних Scopus).

28. Упатов М.І., Богомол Ю.І., Болбут В.В., Лобода П.І. Вплив перемішування розплаву на структуру та властивості спрямовано закристалізованого сплаву Mo-17,5Si-8B . *Металознавство та обробка металів*. 2018. № 1. С. 22–29. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B , досліджено структуру та механічні властивості (фахове видання).

29. Гусарова І.О., Потапов О.М., Солодкий Є.В., Богомол Ю.І. Одержання композиту $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ з ізотропною евтектичною мікроструктурою та його властивості. *Порошкова металургія*. 2018. №03/04. С. 108-116. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів системи $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$, досліджено структуроутворення, проаналізовано механічні властивості в широкому інтервалі температур (входить до наукометричної бази даних Scopus).

Патенти:

30. Спосіб отримання керамічних евтектичних полікристалічних матеріалів методом електророзрядного спікання: пат. 74036 Україна, № u201205104; заявл. 24.04.2012; опубл. 10.10.2012, Бюл. № 19. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання композитів на основі армованих порошків евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

31. Спосіб отримання керамічних полікристалічних матеріалів на основі карбіду бору методом електророзрядного спікання: пат. 87076 Україна, № u201307486; заявл. 12.06.2013; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 2. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання композитів на основі армованих порошків евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$.

32. 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*: розроблено спосіб одержання армованих порошків евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

33. 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*: розроблено спосіб одержання армованих порошків евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$.

34. Спосіб отримання керамічного бронематеріалу на основі карбіду бору та дибориду титану: пат. 114502 Україна, № u201609558; заявл. 16.09.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. № 5. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив технологічних параметрів одержання матеріалу на структуроутворення і фазовий склад композиту $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$.

Тези доповідей:

35. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Solidified Boride Eutectics. 3rd International Congress on

Ceramics. Osaka, Japan. 2010. *Особистий внесок здобувача*: вирощування спрямовано армованих композитів, дослідження структуроутворення та механізмів зміцнення при кімнатній та високій температурах.

36. Kruger M., Hasemann G., Bogomol I., Loboda P. Multiphase Mo-Si-B Alloys Processed by Directional Solidification. *Materials Research Society Symposium Proceeding*. 2013. №1516. P. 1684–1689. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення.

37. Karpuschewski B., Loboda P., Scheffler M., Emmer T., Schmidt K., Bogomol I., Chaika D. Neue verstärkte eutektische Keramik für Schneidwerkzeuge. *Effizienz, Präzision, Qualität, Magdeburger Maschinenbau-Tage*, 11. ISBN 978-3-940961-90-7. P. 1–10. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ та $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$, досліджено структуроутворення та механічні властивості (іноземне видання).

38. Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Al}$. XII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». Київ, Україна. 2019. року С. 183-185. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів та досліджено структуру та властивості.

39. Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Cu}$. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». Київ, Україна. 2019. С. 21. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів та досліджено структуру та властивості.

40. Кобилінський Ю.В., Болбут В.В., Богомол Ю.І., Лобода П.І. Вплив термічної обробки на механічні властивості та на внутрішні напруження в спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$. VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». 2016. С. 77–78. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування армованих композитів та розрахунок внутрішніх напружень.

41. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 4th International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences ICETAS 2019. Kyiv, Ukraine. 2019. P. 76. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано армованих композитів, досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах.

42. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 2019 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research, and Application. Nanchang, China. 2019. P. 38–39. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування армованих композитів, досліджено структуроутворення та механічні властивості.

АНОТАЦІЯ

Богомол Ю.І. Фізико-хімічні основи керування структурою та властивостями армованих керамічних матеріалів для роботи в екстремальних умовах експлуатації. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробленню фізико-хімічні основи одержання та керування структурною та хімічною досконалістю монокристалічних та спрямовано армованих композиційних матеріалів на основі боридів з наперед заданими властивостями. За результатами експериментальних досліджень вивчено закономірності формування структури та механічних властивостей мультифазних СЗЕС вирощених в умовах накладання механічних коливань та легування.

Сформульовано основні фізико-хімічні принципи одержання полікристалічних евтектичних сплавів ізотропних на макrorівні і анізотропних на мікрорівні. Розроблено фізико-хімічні основи одержання евтектичних порошків на основі тугоплавких боридів і карбіду бору з оголеними армуючими включеннями. Показано, що застосування таких порошків дозволяє підвищити механічні властивості спечених композитів.

Встановлено, що підвищення міцності СЗЕС обумовлене зростанням пластичності фазових складових по мірі збільшення температури випробувань та реалізацією механізмів зернограничного (на поверхні розділу волокно-матриця) та деформаційного зміцнення монокристалічних волокон диборидів перехідних металів.

Ключові слова: керамічні композити, спрямована кристалізація, спрямовано закристалізовані евтектичні сплави, карбід бору, гексаборид лантану, тугоплавкі бориди, механізми зміцнення, зонна плавка, іскро-плазмове спікання, легування, механічні коливання, мультифазні евтектики.

ABSTRACT

Bogomol Yu.I. Physical and chemical bases of control of the structure and properties of reinforced ceramic materials for operating in extreme conditions. – The qualification scientific work presented as a manuscript.

The thesis for doctor degree of technical science on specialty 05.16.06 – powder metallurgy and composite materials. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute ", Kyiv, 2019.

The work is devoted to solving actual scientific and technical problems - the development of the physical fundamentals of structure and property control of the directionally reinforced composite materials based on oxygen-free refractory compounds, as well as the creation of ceramic composite materials isotropic at the macro level and anisotropic at the micro level.

In order to control geometrical characteristics of the microstructure of composite materials during the crystallization of eutectic alloy melts, the activation energies of nucleation and growth of the reinforcing phase were calculated. It was concluded that the

constitutional component of supercooling has the greatest influence on the nucleation and growth processes for crystalline phases in eutectic alloys.

In order to investigate the effect of constitutional supercooling on the nucleation and growth of diboride inclusions during directional solidification of eutectic alloys of the $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ system, the mechanical vibrations were imposed during the growth process of the crystal during DSE. It was defined that the microstructure of composites obtained with the imposition of mechanical vibrations is more uniform, and has a more uniform size distribution of fibers. This contributes to an increase in compressive strength up to 2 times compared with the eutectic alloys grown without the imposition of mechanical vibrations.

In order to reduce the amount of constitutional component of the minimum supercooling for the nucleation and growth of fibers, the doping with silicon, carbon and aluminum additives of mixtures of eutectic alloys of the $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ and $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ systems during directional solidification was carried out. It was shown that an increase in the amount of aluminum and silicon admixture to 2-3 vol.% leads to a decrease in transverse size and distance between the diboride inclusions. At the same time, increasing the amount of carbon impurities on the contrary leads to an increase in diameter and a decrease in number of diboride inclusions. It was established that the doped DSE $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ and $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ alloys have 1,5-2 times higher bending strength.

The interdependence between structure and mechanical properties in the range of temperatures from 20 to 2000 °C of quasiternary directionally solidified eutectic alloys of $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$ and $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$ systems were found. It is shown that the introduction of additional structural components into the composites allows to increase their bending strength to 370 MPa at 2000 °C, which is more than 0,9 of their melting temperature.

In order to eliminate the main disadvantage of the DSE – anisotropy due to the nature of microstructure of the composites, the orientation of the fibers of one of the components along the direction of crystallization and limitation on the shape and size of the parts, the basics of technology for manufacturing of powders from reinforced composite materials of $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ and $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ systems by mechanical grinding and centrifugal plasma spraying and their consolidation were developed. Since powders of eutectic alloys $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ and $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ are bad densified by traditional powder metallurgy techniques, the kinetics of their compactibility was investigated under spark-plasma sintering conditions. In order to increase the specific contact stresses between the particles, the the powders with etched matrix were sintered. The use of such powders can increase the high-temperature bending strength of the $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$ composites at 1600 °C to 407,2 MPa due to increased adhesion between the eutectic grains and the matrix. The mechanisms of strengthening of the obtained composites were analyzed.

By the method of X-ray diffraction analysis it was found that the nature of the phase components primarily affects the level of residual stresses in the matrix phase in the ceramic composite. It was found that the increase in strength of the DSE composites caused by the increase in plasticity of the phase components with testing temperature and by the mechanism of grain boundary (on the fiber-matrix interface) strengthening. It was shown the realisation of strain hardening mechanism in monocrystalline fibers of transition metals and contributes to increasing the strength of the composite.

Ceramic and metal-ceramic materials obtained during this work can be widely used as structural, tribotechnical, tool and special ceramic and metal-ceramic materials capable of operating up to 1600-2000 °C.

Key words: ceramic composites, directional crystallization, directionally solidified eutectic alloys, boron carbide, lanthanum hexaboride, refractory borides, reinforcement mechanisms, zone melting, spark-plasma sintering, doping, mechanical vibrations, multiphase eutectics.

АННОТАЦИЯ

Богомол Ю.И. Физико-химические основы управления структурой и свойствами армированных керамических материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации. - Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 - порошковая металлургия и композиционные материалы. - Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского", Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена разработке физико-химических основ получения и управления структурным и химическим совершенством монокристаллических и направлено армированных композиционных материалов на основе боридов с заранее заданными свойствами. По результатам экспериментальных исследований изучены закономерности формирования структуры и механических свойств мультифазных направлено закристаллизованных эвтектических сплавов выращенных в условиях наложения механических колебаний и легирования.

Сформулированы основные физико-химические принципы получения поликристаллических эвтектических сплавов изотропных на макроуровне и анизотропных на микроуровне. Разработаны физико-химические основы получения эвтектических порошков на основе тугоплавких боридов и карбида бора с оголёнными армирующими включениями. Показано, что применение таких порошков позволяет повысить механические свойства спеченных композитов.

Установлено, что повышение прочности направлено закристаллизованных эвтектических сплавов, обусловлено ростом пластичности фазовых составляющих по мере увеличения температуры испытаний и реализацией механизмов зернограничного (на поверхности раздела волокно-матрица) и деформационного упрочнения монокристаллических волокон диборидов переходных металлов.

Ключевые слова: керамические композиты, направленная кристаллизация, направлено закристаллизованные эвтектические сплавы, карбид бора, гексаборид лантана, тугоплавкие бориды, механизмы упрочнения, зонная плавка, искроплазменное спекание, легирование, механические колебания, мультифазные эвтектики.

Підписано до друку 01.10.19р. Формат 60 84 1/16

Ум. друк. арк. 1,8. Обл-вид. арк 1,9

Наклад 100 прим. Замовлення № 523

Віддруковано на різнографі в видавничому центрі “Принт-центр”

Свідоцтво про внесення суб’єкта видавничої справи до Державного реєстру
суб’єктів видавничої справи ДК № 787 від 28.01.02 р.

04053, м. Київ, вул. Січових Стрільців, 26А

Тел./факс: 486-50-88, 332-41-10, 277-40-16

<http://www.printc.com.ua>. E-mail printcentr@ukr.net