

## АНОТАЦІЯ

Втерковський М. Я. Створення армованих керамічних матеріалів на основі  $V_4C$  для роботи в екстремальних умовах експлуатації – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 Механічна інженерія за спеціальністю 132 Матеріалознавство. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

За матеріалами дисертації опубліковано: 10 робіт, з яких 3 – це статті у журналах, що входять до переліку фахових видань затверджених МОН України за спеціальністю дисертації або у періодичних виданнях іноземних держав, 7 - публікації у матеріалах конференцій, в тому числі, міжнародних.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі – створення армованих керамічних матеріалів на основі  $V_4C$  для роботи в екстремальних умовах експлуатації з високими фізико-механічними властивостями.

З метою створення армованої кераміки на основі  $V_4C$  в роботі розглядається можливість отримання керамічних композитів системи  $V_4C$ - Si-  $C_v$  (вуглецеві волокна) з використанням методу інфільтрації пористих зразків з  $V_4C$  розплавом кремнію. Метод інфільтрації дозволяє зменшити температури отримання високощільної кераміки  $V_4C$  з високими механічними властивостями.

З метою дослідження впливу технологічних параметрів на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки  $V_4C$  досліджувалися інфільтровані зразки з різною вихідною пористістю та вуглецевим пластифікатором. Дослідження мікроструктури показали, що зменшення вихідної пористості призводить до зменшення розміру вторинних зерен  $V_4C$  за рахунок розчинення та взаємодії вихідних частинок з розплавом кремнію. В той же час відбувається зміна морфології частинок SiC з

продовгуватої до багатогранної, неправильної форми. Зменшення вихідної пористості впливає на фазовий склад кераміки: кількість фаз  $V_4C$  та  $SiC$  зменшується, а залишкового кремнію збільшується. Додавання епоксидної смоли в якості вуглецевмісного пластифікатора призводить до утворення фази  $\alpha-SiC$ . Отримані значення твердості керамічних зразків є вищими ніж в інфільтрованої кераміки, отриманої з застосуванням попереднього спікання.

З метою дослідження впливу армування вуглецевими волокнами на структуру, фазовий склад та фізико-механічні характеристики кераміки на основі  $V_4C$  досліджувалися інфільтровані зразки з додаванням різного вмісту (0, 5, 10, 15 та 20 мас. %) вуглецевих волокон (ВВ) до вихідного порошку  $V_4C$ . Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що потрійна фаза  $V_{12}(V,C,Si)_3$  спостерігається для кераміки  $V_4C$ , отриманої без додавання вуглецевих волокон та з низьким вмістом волокон (5 мас. %). В той же час встановлено, що збільшення вмісту вуглецевих волокон сприяє збільшенню утвореної фази  $SiC$  з одночасним зменшенням кількості залишкового кремнію. Металографічними дослідженнями встановлено, що в процесі взаємодії розплаву кремнію з вуглецевими волокнами утворюються композиційні волокна з структурою «ядро (C) -оболонка ( $SiC$ )». Встановлено, що максимальне значення міцності на згин ( $510 \pm 27$  МПа) отриманої кераміки  $V_4C$  досягається при додаванні до вихідних порошків  $V_4C$  10 мас. % вуглецевих волокон. В той же час, найбільше значення модуля Юнга (380 ГПа) досягається при вмісті ВВ 20 мас. %. Фрактографічними дослідженнями встановлено, що збільшення вмісту ВВ призводить до зміни механізмів руйнування кераміки  $V_4C$ . Показано, що для композитів, отриманих з додаванням 5 та 10 мас. % ВВ характерний міжгранулярний механізм руйнування, а при подальшому збільшенні вмісту ВВ до 15 та 20 мас.% руйнування відбувається по межі між композитними волокнами  $SiC-C$  з  $Si$  або  $SiC$ . За допомогою дослідження фізичних властивостей (електропровідності та КТР) кераміки  $V_4C$  встановлено, що зі збільшенням

концентрації вуглецевих волокон електропровідність збільшується, а КТР зменшується.

З метою дослідження впливу обробки в полі контрольованого температурного градієнту (КТГ) на структуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі  $B_4C$  досліджувалися попередньо інфільтровані зразки  $B_4C$  з різним гранулометричним складом, отримані в результаті зонної плавки. Металографічними дослідженнями було встановлено, що застосування обробки в КТГ інфільтрованої кераміки  $B_4C$  призводить до перекристалізації  $B_4C$  через розплав кремнію, з подальшим утворенням композитів із міцним каркасом з дрібних зерен  $B_4C$ . В той же час виявлено можливе контролювання вмісту карбиду кремнію в інфільтрованому композиті за рахунок зміни гранулометричного складу вихідного порошку  $B_4C$ . Методами РФА та СЕМ встановлено, що застосування обробки в КТГ призводить до зменшення кількості залишкового кремнію в кераміці на основі  $B_4C$  за рахунок росту зерен  $SiC$ , які знаходяться в кераміці  $B_4C$  після інфільтрації. Дослідженнями механічних властивостей встановлено, що застосування обробки в КТГ призводить до збільшення твердості кераміки  $B_4C$  за рахунок значного вмісту фаз ( $B_4C$ ,  $\alpha-SiC$  та  $\beta-SiC$ ) з високою твердістю. Збільшення швидкості обробки в КТГ з 5 до 10 мм/с призводить до збільшення значення міцності на розрив композитів з  $138 \pm 8$  МПа до  $169 \pm 10$  МПа за рахунок подрібнення структури кераміки і формування пластинчастих часток  $\beta-SiC$ . Фрактографічними дослідженнями встановлено, що в кераміці  $B_4C$  після обробки в КТГ спостерігається поєднання інтеркристалітного та тракскристалітного механізмів руйнування.

**Ключові слова:** карбід бору, карбід кремнію, інфільтрація, вуглецевмісний пластифікатор, вуглецеві волокна, механічні характеристики, фазовий склад, мікроструктура, поле контрольованого температурного градієнту.

## ABSTRACT

Vterkovskiy M. Ya. Creation of the reinforced ceramic materials based on  $B_4C$  for work in extreme operating conditions. - The qualification scientific work presented as a manuscript.

PhD thesis in the field of knowledge 13 Mechanical Engineering in specialty 132 Materials Science. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2021.

According to the materials of the PhD thesis published: 10 Papers, 3 of which are articles in journals included in the list of professional publications approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine in the specialty of the dissertation or in periodicals of foreign countries, 7 - publications in conference proceedings, including international.

The dissertation is devoted to the solution of the actual scientific and technical problem - creation of the reinforced ceramic materials based on  $B_4C$  for work in extreme conditions of operating conditions with high physical and mechanical properties.

In order to create reinforced ceramics based on  $B_4C$ , the paper considers the possibility of obtaining ceramic composites of the  $B_4C$ -Si- $C_f$  (carbon fibers) system using the method of infiltration porous samples with  $B_4C$  silicon melt. The infiltration method allows to reduce the production temperatures of high-density ceramics  $B_4C$  with high mechanical properties.

In order to study the influence of technological parameters on the microstructure, phase composition and mechanical properties of  $B_4C$  ceramics, infiltrated samples with different initial porosity and carbon-containing plasticizer were studied. Studies of the microstructure had shown that a decrease in the initial porosity leads to a decrease in the size of the secondary  $B_4C$  grains due to the dissolution and interaction of the initial particles with the silicon melt. At the same time there is a change in the morphology of SiC particles from elongated to multifaceted, irregular shape. The reduction of the initial porosity affects the phase

composition of the ceramic: the number of  $B_4C$  and  $SiC$  phases decreases, and the residual silicon increases. The addition of epoxy resin as a carbon-containing plasticizer leads to the formation of the  $\alpha$ - $SiC$  phase. The obtained values of hardness of ceramic samples are higher than those of infiltrated ceramics obtained using pre-sintering.

In order to study the effect of carbon fiber reinforcement on the structure, phase composition and physical and mechanical characteristics of  $B_4C$ -based ceramics, infiltrated samples with different content (0, 5, 10, 15 and 20 wt.%) of carbon fibers (CF) to the original powder  $B_4C$  were investigated. By X-ray diffraction analysis, it was found that the triple phase  $B_{12}(B, C, Si)_3$  is observed for  $B_4C$  ceramics obtained without the addition of carbon fibers and with a low fiber content (5 wt.%). At the same time, it was found that the increase in the content of carbon fibers contributes to the increase of the formed phase of  $SiC$  with a simultaneous decrease in the amount of residual silicon. Metallographic studies have shown that in the process of interaction of silicon melt with carbon fibers, composite fibers with the "core (C) -rim ( $SiC$ )" structure are formed. It is established that the maximum value of flexural strength ( $510 \pm 27$  MPa) of the obtained  $B_4C$  ceramics is achieved by adding to the original  $B_4C$  powders 10 wt. % of carbon fibers. At the same time, the highest value of the Young's modulus (380 GPa) is achieved at an explosive content of 20 wt. %. Fractographic studies have shown that an increase in the content of carbon fibers to a change in the mechanisms of destruction of  $B_4C$  ceramics. It is shown that for composites obtained by adding 5 and 10 wt. % of carbon fibers is characterized by an intergranular mechanism of destruction, and with a further increase in the content of carbon fibers to 15 and 20 wt.% destruction occurs at the boundary between the composite fibers  $SiC$ -C with Si or  $SiC$ . By studying the physical properties (electrical conductivity and CTE) of  $B_4C$  ceramics, it was found that with increasing concentration of carbon fibers, the electrical conductivity increases and the CTE decreases.

In order to study the effect of processing in the temperature gradient field (CTF) on the structure, phase composition and mechanical properties of  $B_4C$ -based

ceramics, pre-infiltrated B<sub>4</sub>C samples with different particle size distribution obtained by zone melting were studied. Metallographic studies have shown that the use of treatment in CTF infiltrated ceramics B<sub>4</sub>C leads to recrystallization of B<sub>4</sub>C through a melt of silicon, followed by the formation of composites with a strong framework of small grains B<sub>4</sub>C. At the same time, it is possible to control the content of silicon carbide in the infiltrated composite by changing the particle size distribution of the original powder B<sub>4</sub>C. XRD and SEM methods showed that the use of CTF treatment leads to a decrease in the amount of residual silicon in B<sub>4</sub>C-based ceramics due to the growth of SiC grains that are in B<sub>4</sub>C ceramics after infiltration. Studies of mechanical properties have shown that the use of treatment in CTF leads to an increase in the hardness of B<sub>4</sub>C ceramics due to the high content of phases with high hardness. Increasing the processing speed in CTF from 5 to 10 mm/s leads to an increase in the value of tensile strength of composites from  $138 \pm 8$  MPa to  $169 \pm 10$  MPa due to the granulation of the ceramic structure and the formation of like-plate particles  $\beta$ -SiC. Fractographic studies have shown that a combination of intercrystalline and transcrystalline fracture mechanisms is observed in B<sub>4</sub>C ceramics after treatment in CTF.

**Key words:** boron carbide, silicon carbide, infiltration, carbon-containing plasticizer, carbon fibers, mechanical characteristics, phase composition, microstructure, controlled temperature gradient field.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. I. V. Solodkyi , I. I. Bogomol, **М. Ya. Vterkovs'kyi**, P. I. Loboda Low- Temperature Synthesis of Boron Carbide Ceramics // *Journal of Superhard Materials*, Vol. 40, No. 4, 2018, pp. 236–242. *Особистий внесок здобувача:* отримання зразків для дослідження, аналіз експериментальних даних (Scopus)
2. I. Solodkyi, O. Bezdorozhev, **М. Vterkovskiy**, I. Bogomol, V. Bolbut, M. Krüger, P. Badica, P. Loboda Addition of Carbon fibers into B<sub>4</sub>C infiltrated with molten silicon // *Ceramics International*, Volume 45, Issue 1, January 2019, Pages 168-174. *Особистий внесок здобувача:* отримання порошкової суміші, пресування та інфільтрація отриманих зразків, підготовка зразків для досліджень мікроструктури та механічних властивостей, дослідження мікроструктури отриманих зразків, аналіз експериментальних даних (Scopus)
3. **М. Я. Втерковський**, Є. В. Солодкий, П. І. Лобода Вплив технологічних параметрів на фазовий склад, структуроутворення та механічні властивості кераміки на основі карбіду бору отриманої методом інфільтрації // *Проблеми тертя за зношування*, Випуск 89, №1, 2020. С. 38-50. *Особистий внесок здобувача:* отримання порошкової суміші, пресування та інфільтрація отриманих зразків, підготовка зразків для досліджень, дослідження мікроструктури, фазового складу отриманих зразків, проведення дослідження механічних характеристик, обговорення отриманих результатів.
4. Лобода П. І., Солодкий Є. В., Богомол Ю. І., **Втерковський М. Я.** Армowana кераміка – захист нового покоління. Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки V Міжнародна науково-практична конференція, Київ, Україна, 11 – 12 жовтня 2017 р. – С. 161-162. *Особистий внесок здобувача:* аналіз отриманих експериментальних даних.
5. **Втерковський М.Я.**, Лобода П.І., Солодкий Є.В. Вплив тиску пресування на формування структури керамічних матеріалів на основі карбіду бору отриманих методом інфільтрації / Матеріали VII-ї Міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах», Київ, Україна,

30. 11. 2017 – 02. 12. 2017 р. С. 54. *Особистий внесок здобувача:* отримання зразків для дослідження, мікроструктурні дослідження, аналіз отриманих результатів.

6. Солодкий Є.В., **Втерковський М.Я.**, Богомол Ю. І., Лобода П.І. Низкотемпературний синтез високоплотной кераміки на основі карбіда бора / Матеріали VI-ї Міжнародної Самсонівської конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполук», Київ, Україна, 22 – 24 травня 2018 р. С. 85. *Особистий внесок здобувача:* аналіз та підготовка до публікації отриманих даних.

7. **Втерковський М. Я.**, Солодкий Є.В., Богомол Ю. І., Болбут В. В., Лобода П.І. Влияние концентрации углеродных волокон на механические свойства керамики на основе карбида бора полученной методом инфильтрации / Матеріали VI-ї Міжнародної Самсонівської конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполук», Київ, Україна, 22 – 24 травня 2018 р. С. 86. *Особистий внесок здобувача:* отримання порошкової суміші, пресування та інфільтрація отриманих зразків, підготовка зразків для досліджень механічних властивостей, аналіз отриманих даних, підготовка до опублікування.

8. I. Solodkyi, **M. Vterkovskiy**, I. Bogomol, P. Loboda. Infiltration of boron carbide with different content of carbon fibers // Catalogue of “10th International conference: Advanced materials and technologies”, 24-26 October 2018, Ninghai, China, P. 98. *Особистий внесок здобувача:* отримання порошкової суміші, пресування та інфільтрація отриманих зразків, аналіз отриманих експериментальних даних.

9. P. Loboda, **M. Vterkovskiy**, I. Bogomol, I. Solodkyi. Synthesis of high-density boron-carbide-based ceramics using intensive recrystallization conditions // Catalogue of “10th International conference: Advanced materials and technologies”, 24-26 October 2018, Ninghai, China, P. 97. *Особистий внесок здобувача:* отримання порошкових сумішей, формування отриманих сумішей.

10. I. Solodkyi, **M. Vterkovskiy**, I. Husarova, I. Bogomol, P. Badica, P. Loboda. Boron carbide based ceramics: synthesis, properties, applications // 7TH



International samsonov conference “materials science of refractory compounds” (MSRC), Kyiv, Ukraine, May 25-28, 2021. – P. 29. *Особистий внесок здобувача: аналіз та підготовка до публікації отриманих даних.*