

# I СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ. ОПІР РУЙНУВАННЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

УДК 621.316.13

- Мазур В. І. д-р техн. наук, професор, Національного технічного університету України «КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна, *e-mail: amico.f@outlook.com*;
- Богомол Ю. І. д-р техн. наук, доцент, Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна;
- Упатов Н. І. аспірант, Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна

## СПРЯМОВАНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ ТА 3D СТРУКТУРА ТРИФАЗНОЇ ЧОТИРИКОМПОНЕНТНОЇ ЕВТЕКТИКИ В СИСТЕМІ $V_4C-NbB_2-SiC$

**Мета роботи.** Дослідити закономірності кристалізації та стерео морфології трифазної евтектики в системі  $V_4C-NbB_2-SiC$ .

**Методи дослідження.** SEM (SE, BSE), PCMA (EDS, WDS), XRD.

**Отримані результати.** На основі результатів дослідження мікрошліфів та продуктів селективного видалення фазових складових побудовано 3D- модель ( $V_4C+NbB_2+SiC$ ) евтектичної колонії та на її основі запропоновано мікроскопічний механізм її кристалізації. Показана безперервність евтектичних фазових дендритів від зародження до кінця росту і неадекватність уявлень про евтектику як механічну суміш дрібних кристалів евтектичних фаз.

**Наукова новизна.** Вперше досліджено чарункові складові евтектичної колонії. Вперше побудовано 3D- модель трифазного чотирикомпонентного ( $V_4C+NbB_2+SiC$ ) евтектичного чарунку евтектичної колонії. Вперше виявлена можливість комбінаційної мікроскопічної кінетики кристалізації трифазної евтектики, що включає як парну, кооперативну мікроскопічну кінетику ( $SiC+NbB_2$ ), так і кінетику автономного росту третьої евтектичної фази  $V_4C$ .

**Постановка завдань.** На основі детально опрацьованої феноменологічної теорії двофазної евтектичної кристалізації дослідити особливості стереоморфології та мкроскопічної кінетики кристалізації трифазної евтектики в системі  $V_4C-NbB_2-SiC$ .

**Практична цінність.** Виявлення закономірностей структуроутворення та мікро- і макроструктури трифазної евтектики, що сформувалася в перебігу спрямованої кристалізації, відкриває технологічні перспективи цілеспрямованого керування структурою та властивостями сплаву евтектичного типу за рахунок доцільної зміни мікро- і макроморфологічних складових, в тому числі і методом модифікування.

**Ключові слова:** стереоморфологія, мікроскопічна кінетика, кристалізація трифазної евтектики, система  $V_4C-NbB_2-SiC$ .

### Вступ

Однією з важливих вимог до продуктів спрямованої кристалізації є стабільна регулярність мікроструктури, яку розуміють як правильне чергування фаз на всій довжині зливку та відсутність евтектичних чарунків, які утворюються в перебігу поперечного росту при викривленні фронту евтектичної кристалізації. Разом з відомими факторами стабілізації мікроструктури, такими, як підвищення температурного градієнту на фронті кристалізації та використання компонентів високої чистоти на стабільність мікроструктури впливає низка термодинамічних і термокінетичних факторів, таких, як теплопровідність фаз, коефіцієнти гетеродифузії атомів компонентів в рідкій та твердих фазах, глибина перебудови міжатомних зв'язків при переході атома з рідкої фази до силового поля кристалічної решітки даної фази, кластерна структура рідкої фази та ін.

Виявлення та деталізація цих факторів в багатофазній кристалізації, і в тому числі евтектич-

ній – це стратегічна задача на майбутнє. Але зважаючи на те, що їх вплив проявляється в особливостях мікро- і макроструктури евтектичної складової зливків доцільно визначити реальну 3D морфологію евтектики та генезис її структурних складових. В феноменологічній теорії двофазних евтектик ця задача успішно вирішується за допомогою 3D моделей евтектичних колоній [1, 2], які побудовані по результатам стереоморфологічних досліджень евтектичних колоній в системах з різною кристалометрією і кристалохімією фазових складових. Згідно з результатами багаторічних досліджень Дніпропетровської наукової школи двофазна евтектика – це бікристаліт, утворений гілками дендритів двох евтектичних фаз, що взаємно проросли один в іншому в перебігу кооперативної евтектичної кристалізації.

Разом з тим інформація про просторову структуру трифазних евтектик є дуже обмеженою. Як правило вона зводиться до констатації ступеню її регулярності, а також типу мікроморфології

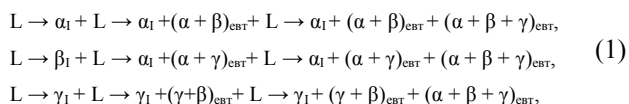
(пластинчаста, стрижнева, нерегулярна). Ці структурні характеристики є важливими, але вони не вичерпують всього мікро- та макроструктурного різноманіття.

Немає надійної інформації і про мікроскопічну кінетику чотирифазного евтектичного перетворення, а саме чи є евтектичні фази дискретними частинками, які зароджуються, зростають, а потім виклинюються (теорія мультиплікованого зародження, яка предиктує евтектику як механічну суміш дрібних кристалів евтектичних фаз), чи евтектичні фази є дендритами, які зародилися на початку спрямованої (або об'ємної) кристалізації і разом безперервно зростають до кінця процесу. Ця, на перший погляд, абстрактна розбіжність спричиняє важливу принципову технологічну дилему. Дійсно, якщо евтектика є механічною сумішшю то технологія керування структуроутворенням повинна базуватися на керуванні мультиплікованим зародженням. Якщо ж евтектика є продуктом спільного зростання розгалужених гілок дендритів евтектичних фаз зі взаємно пророслими гілками в перебігу сумісного росту то потрібно керувати процесом росту евтектичних кристалів.

Таким чином задачею даної роботи є дослідження мікро- та макроморфології евтектичних колоній в системі  $V_4C-NbB_2-SiC$  включно з побудовою 3D моделі і на цій основі виявити мікроскопічну кінетику чотирифазного перетворення в різних сплавах цієї системи.

### Аналіз літератури

Відомо [3], що трифазні сплави евтектичного типу не евтектичного складу в залежності від їх хімічного складу кристалізуються за однією з наступних послідовностей:



де  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$  – первинні кристали фазових складових;  $(\alpha + \beta)_{\text{евт}}$ ,  $(\alpha + \gamma)_{\text{евт}}$ ,  $(\gamma + \beta)_{\text{евт}}$  – структурні складові двофазних евтектик;  $(\alpha + \beta + \gamma)_{\text{евт}}$  – структурна складова трифазної евтектики.

Ця послідовність етапів кристалізації є бездоганною з точки зору геометричної термодинаміки, проте вона не враховує можливі особливості мікроскопічної кінетики перетворення, спричинені відмінністю кристалохімічної природи фазових складових, а також співвідношення коефіцієнтів дифузії атомів компонентів в багатокомпонентній рідкій фазі на фронті багатофазної кристалізації.

Кристалізація усіх структурних складових починається при досягненні сплавом з рідкою фазою, що охолоджується, певного переохолодження  $\Delta T$  відносно температури відповідної термодинамічної рівноваги. Умови багатофазних рівноваг згідно з

теорією термодинамічних потенціалів Дж. Гіббса визначаються рівністю хімічних потенціалів  $\mu_j^i$  даного компоненту системи в кожній рівноважній фазі [4]:

$$\mu_j^i = \text{const}, \quad (1)$$

де  $i$  – індекс фази,  $j$  – індекс компоненту.

Тож роль кристалохімічної природи фазових складових виявляється дуже важливою у встановленні ієрархії переохолоджень, необхідних для зародження та росту даної фази [3]. Дійсно, чим більша глибина перебудови системи міжатомних зв'язків при переході атома рідкої фази в певну кристалічну, тим більшу енергію потребує цей процес, тим сильніше переохолоджується рідка фаза. Це може спричинити зміну порядку чергування етапів кристалізації в (1). Особливо важливо враховувати ці обставини при проведенні експериментів з високотемпературними сплавами, типу тих, які утворені на базі системи  $V_4C-NbB_2-SiC$ .

### Експериментальна частина. Методика і матеріали

Спрямовано закристалізовані евтектичні сплави системи  $V_4C-NbB_2-SiC$  вирощували методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок [5]. Як вихідні матеріали використовували порошки  $V_4C$ ,  $NbB_2$  та  $SiC$  виробництва Донецького заводу хімреактивів з чистотою близько 98 мас.% та середнім розміром частинок близько 1 мкм. Порошки були взяті у співвідношенні (мол.%)  $V_4C-15NbB_2-35SiC$ ,  $V_4C-30NbB_2-38SiC$  відповідно до даних роботи [6]. Суміш порошків готували 10-ти кратним протиранням через сито з розміром комірок 100 мкм. В якості пластифікатора використовували 2,5 % водний розчин полівінілового спирту. Довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 145 мм пресували у розбірних прес-формах на гідравлічному пресі під тиском 50 МПа і сушили у вакуумній шафі при 100 °C протягом 10 год. Після сушки зразки поміщали в модифіковану високочастотну установку для вирощування монокристалів «Кристалл 206» з індукційним типом нагрівання. Стержень закріплювали у верхній затискач, а в нижньому фіксували затравку, в якості якої використовували попередньо виплавлений спрямовано закристалізований евтектичний сплав системи  $V_4C-NbB_2-SiC$ . Зразки вирощували методом безтигельної зонної плавки в середовищі гелію з надлишковим тиском 1 атм. при швидкості руху заготовки відносно індуктора 3 мм/хв.

Мікроструктуру отриманих зразків досліджували на растрових електронних мікроскопах SELMI PEM 106I та TESCAN VEGA 3 а полірованих мікрошліфах, які в окремих випадках обробляли методом електролітичного травлення в 30 % водному розчині NaOH (напруга 2–3 В, струм 4–5 А, витримка 15 хв).

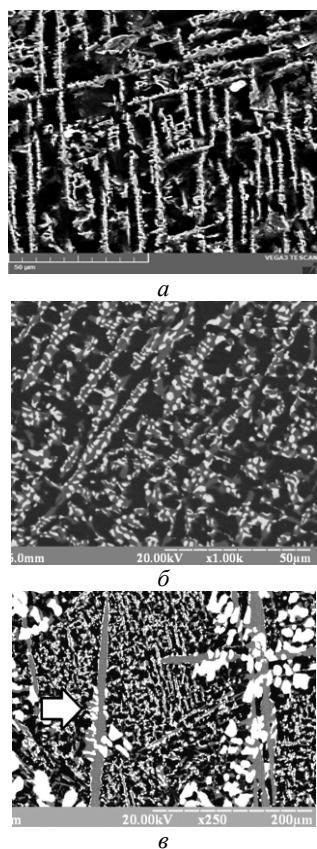
Хімічний склад аналізували методом рентгенівської спектроскопії з хвильовою та енергетичною дисперсією (WDS та EDS) на

рентгеноспектральних мікроаналізаторах Jeol JXA-8530F (Японія) та SELMI PEM 106I. Фазовий аналіз визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV.

### Експериментальні результати і їх обговорення

3D- морфологію чотирикомпонентної трифазної евтектики в системі  $V_4C-NbB_2-SiC$  вивчали на плоских шліфах (ідентифікація фазових складових, розподіл структурних складових), та на глибоко протравлених зразках з видаленою матричною фазою (3D-морфологія скелетної евтектичної фази, взаємна локація евтектичних складових).

Характер розгалуження та кристалогеометрія дендритних гілок первинних кристалів  $V_4C$ ,  $SiC$  та  $NbB_2$  у сплавах  $V_4C-15NbB_2-35SiC$ ,  $V_4C-30NbB_2-38SiC$  показані на рис. 1. Привертає увагу округла форма перерізу гілок дендритів  $V_4C$  (рис. 1а, б, темна фаза) та  $NbB_2$  (біла фаза) та гранна форма кристалів  $SiC$  (рис. 1б, в, сіра фаза).



**Рис. 1.** Мікроструктура сплавів  $V_4C-15NbB_2-35SiC$  (а,  $\times 340$ ; б,  $\times 500$ ) та  $V_4C-30NbB_2-38SiC$  (в,  $\times 150$ )

В сплаві  $V_4C-30NbB_2-38SiC$  (рис. 1в) первинні кристали фази  $NbB_2$  відображаються як округлі білі перерізи тривимірних дендритних гілок. Міжфазні границі первинних кристалів  $NbB_2/SiC$  (сірі полоси) показують вільне проростання пластинчастих гілок  $SiC$  крізь 3D решітку дендриту  $NbB_2$ . В результаті суттєво автономного росту формується структура грубого конгломерат фаз. Слідів міжфазної взаємодії,

як наприклад, підкладочного впливу на другу фазу, не фіксується. Таким чином фаза  $NbB_2$  не зароджує фазу  $SiC$ . Але первинний кристал  $SiC$  зароджує (або інокулює) фазу  $NbB_2$  (біла стрілка зліва). Така ж закономірність проявляється і при зародженні (або інокуляції) другої евтектичної фази ( $NbB_2$ ) на першій ( $SiC$ ) як на підкладці (рис. 1а). В цьому проявляється відомий в теорії евтектичного перетворення ефект незалежного зародження евтектичних фаз [1].

Рентгенофазовий аналіз виявив фазовий склад сплаву (табл. 1) і показав співпадіння параметрів кристалічних решіток  $d(100) NbB_2$  та  $d(0,0,87) SiC$  на  $2\theta = 33,421$  град. (табл. 2).

Це свідчить про те, що виконується розмірно-орієнтаційний критерій П. Данкова про можливість співпадання вузлів кристалічних решіток обох фаз і утворення когерентної границі між фазами по площинам (100)  $NbB_2$  та (0,0,87)  $SiC$ . При цьому формується кристалографічне співвідношення, при якому (100)  $NbB_2$  || (0,0,87)  $SiC$ .

Аналіз принципу незалежного зародження, проведений на багатьох евтектичних системах [1], показує, що з двох евтектичних фаз зароджуючою є та, ступінь гетеродесмічності міжатомних зв'язків якої є більшою. При цьому більш гетеродесмічна фаза переключає атоми другої фази, що зароджується, на силове поле свого кристалу і перший шар атомів нової фази формується з dHKL рівним або близьким до dHKL підкладки. Так автоматично виникає певне кристалографічне співвідношення решіток обох фаз.

В даній системі більш гетеродесмічною є та фаза, спрямованість міжатомних зв'язків (тобто ступінь ковалентності) є більша. Про це можна судити по формі росту кристалу. Якщо дві фази мають різні форми росту, наприклад, округлу та гранну, то остання має більшу ступінь гетеродесмічності і вона є зароджуючою в евтектичній парі. В парі  $NbB_2 / SiC$  карбід має гранну форму росту і зароджує диборид, в той час, як диборид має округлу форму росту і не зароджує карбід.

Сліди перерізів гілок дендриту  $SiC$  в сплаві  $V_4C-15NbB_2-35SiC$  (рис. 1а, б) формують геометричний мотив, який охоплює все поле зору мікросліфа. Це свідчить про безперервність цього дендриту як мінімум в межах цієї площини і про відсутність повторного зародження первинної фази в перебігу її кристалізації.

В міжгілкових проміжках розташована евтектична складова мікроструктури. Її вигляд суттєво залежить від кута, під яким вона перерізається площиною шліфа – рис. 2а. Така залежність показує, що в даному випадку маємо сусідство двох евтектичних колоній, кристали базової фази яких мають розорієнтацію головних кристалографічних напрямків. Але незмінність напрямку росту евтектичної складової свідчить про те, що базова фаза евтектики є монокристалічна в межах цієї незмінності. Тобто повторне зародження евтектичної колонії відсутнє.

**Таблиця 1** – Фазові складові сплаву  $B_4C-15NbB_2-35SiC$ 

№	Formula	Space group	Lattice constants					
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (deg)	$\beta$ (deg)	$\gamma$ (deg)
1	$Nb_{0,969}B_2$	191: P6/mmm	3,0959	3,0959	7,3092	90,00	90,00	120,00
2	SiC	160: R3m, hexagonal	3,0723	3,0723	253,5869	90,00	90,00	120,00
3	$B_4C$	166: R-3m, hexagonal	5,6093	5,6093	12,0411	90,00	90,00	120,00

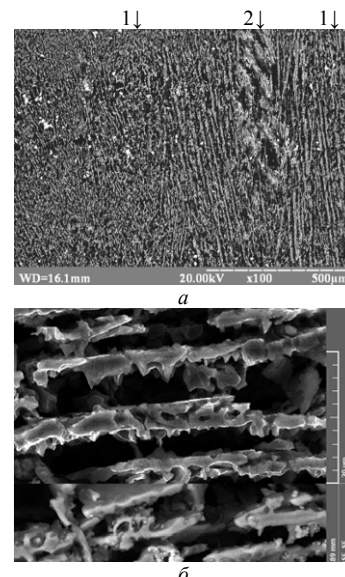
**Таблиця 2** – Параметри кристалічних решіток фазових складових сплаву  $B_4C-15NbB_2-35SiC$ 

№	2-theta (deg)	d (ang.)	Phase name
1	26,9573	3,30475	$NbB_2$ (0,0,1)
2	33,421(3)	2,6789(2)	$NbB_2$ (1,0,0), SiC (0,0,87)
3	35,044(8)	2,5585(5)	$B_4C$ (1,0,4)
4	35,772(9)	2,5080(6)	SiC (0,0,93)
5	38,3333	2,34615	SiC (0,1,47)
6	41,5299	2,17265	SiC (0,1,62)
7	43,364(10)	2,0849(5)	$NbB_2$ (1,0,1), SiC (1,0,70)
8	53,555(11)	1,7097(3)	$B_4C$ (2,0,5)
9	56,7607	1,62054	$B_4C$ (1,0,7)
10	59,685(10)	1,5479(2)	$NbB_2$ (1,1,0)
11	62,1197	1,49299	Unknown
12	66,605(12)	1,4029(2)	$NbB_2$ (1,1,1), SiC (1,1,69), $B_4C$ (0,2,7)
13	70,107(9)	1,34115(15)	$NbB_2$ (2,0,0), $B_4C$ (1,3,1)
14	71,94(4)	1,3114(6)	SiC (1,1,93), $B_4C$ (3,1,2)
15	73,92(3)	1,2812(5)	SiC (0,2,49), $B_4C$ (2,0,8)
16	76,566(19)	1,2433(3)	$NbB_2$ (2,0,1), SiC (0,2,67)
17	85,67(4)	1,1330(5)	$NbB_2$ (1,1,2)
18	95,17(6)	1,0433(5)	$NbB_2$ (2,0,2), $B_4C$ (3,2,4)
19	98,837(17)	1,0142(13)	$NbB_2$ (2,1,0)

В деяких випадках можна спостерігати проникнення в евтектичну колонію з даною орієнтацією базової пластини евтектики з іншою орієнтацією. Це свідчить про те, що пластини базової фази взаємно проростають і мають теж дендритний характер. Для конкретизації достатньо співставити два перерізи (1 та 2) під різними кутами, наприклад, на рис. 2а.

На відміну від правої та лівої частин (стрілка 1) мікрофото, де площина мікрошліфа розташована під кутом, близьким до  $90^\circ$  до площини базових пластин SiC, ці пластини в вузькій полосі (стрілка 2) орієнтовані відносно неї під малим кутом. Тому пластинчаста форма кристалів фазових складових проявляється більш наглядно.

Поперечний переріз пластинчастих гілок дендриту SiC (рис. 2б, глибоке травлення) деталізує поділ пластини на гілки і показує лабіринтний характер рельєфу поверхні, де в перебігу росту в поперечному напрямку зароджуються (або інокуються) плоскі дендрити другої евтектичної фази  $NbB_2$ , які при подальшому парному поперечному рості разом з SiC продукують двофазну кооперативну евтектичну структуру.



**Рис. 2.** Дві колонії евтектики з розорієнтацією базової SiC фази приблизно на  $90^\circ$  навколо вертикальної вісі. Видно поділ світло сірих пластин базової фази на полоси – пластинчасті гілки вищих порядків пластинчастого дендриту (а,  $\times 50$ ). Поперечний переріз пластинчастих гілок дендриту SiC (б,  $\times 1300$ )

При цьому евтектична складова утворюється на обох поверхнях базового кристалу SiC. Як видно, ступінь їх розвитку суттєво не однаковий, що визначається неадекватністю температурно-концентраційних умов на цих двох фронтах кристалізації. Привертає увагу також ще одна особливість мікроструктури: між паралельними пакетами двофазної евтектики (SiC + NbB<sub>2</sub>) утворюються стабільні темні полоси третьої евтектичної фази В<sub>4</sub>С приблизно однакової ширини. Це означає, що наряду з кооперативним механізмом кристалізації двофазної складової (SiC + NbB<sub>2</sub>) трифазної евтектики, в перебігу кристалізації трифазної евтектики в цілому реалізується і механізм автономного росту третьої евтектичної фази – В<sub>4</sub>С. Це свідчить про те, що саме фаза В<sub>4</sub>С зростає в умовах ефективної дифузійної доставки атомів В та С, при якій немає потреби в міжфазній кооперації при тангенціальній дифузії. Це пояснюється малим радіусом цих обох атомів, що обумовлює їх ефективний механізм дифузії, як це спостерігається в аналогічному механізмі вуглецевого дренажу в Fe-C сплавах [7].

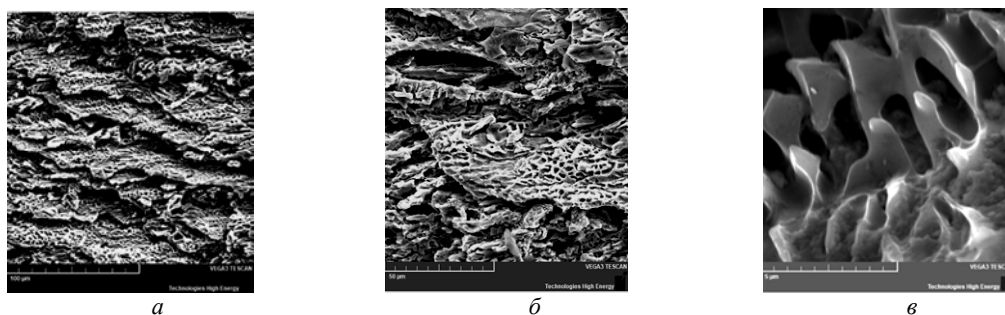
Якщо поверхня базового кристалу має розвинений ступінчастий рельєф (рис. 2б) то евтектична складова, що виросла на кожній ступені, утворює чарункову субструктуру – рис. 3а.

Ці дві структурні особливості – утворення ступінчастого рельєфу базового кристалу SiC та утворення чарункової субструктури евтектики (SiC+NbB<sub>2</sub>) – згідно теорії евтектичної кристалізації двофазної евтектики [1] може свідчити про наявність

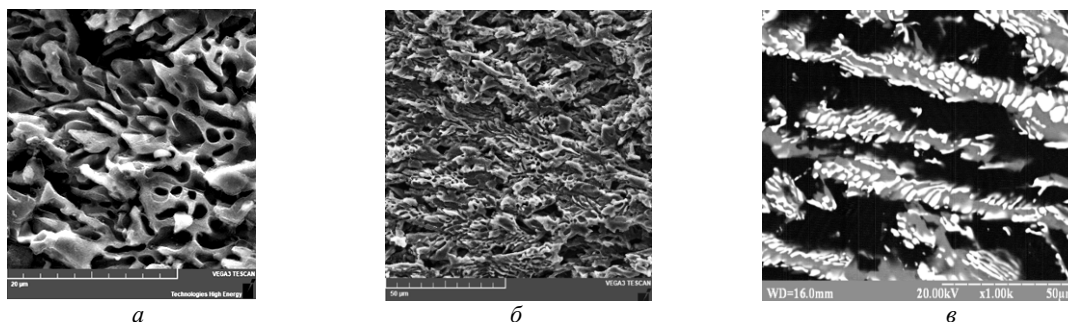
домішкового компоненту з коефіцієнтом розподілення між твердою та рідкою фазами  $k < 1$ . В якості такого компоненту в трифазній евтектиці може слугувати третій компонент системи. Крім того відомо, що чарункова субструктура легше утворюється при кристалізації в умовах низького температурного градієнту на фронті і відносно великій лінійній швидкості кристалізації.

Мікроструктура чарунку в двофазній евтектиці (SiC + NbB<sub>2</sub>) мало відрізняється від такої в системі Fe-Fe<sub>3</sub>C [2]. В головній частині чарунку можна виявити тенденцію до утворення пластинчастої евтектики (рис. 3б), в той час, коли основний його об'єм має стільникову мікроструктуру. Показано [1, 2], що пластинчаста головна частина евтектичного чарунка першою вростає в розплав і зберігає структурну стабільність поки концентрація домішків в рідкій фазі не досягне певного критичного рівня. Після цього пластини введеної фази розгалужуються і пластинчастий пакет чарунка перетворюється в стільникову евтектичну складову. Саме такий розподіл структурних складових демонструє чарунок, що сформувався в умовах потужної конкуренції з боку сусідніх чарунків – рис. 4а, б. На рис. 4в деталізовано мікроструктуру стільникової евтектики, яка росте в поперечному напрямку (тобто перпендикулярно площині базової пластини) і складається з матричної базової фази SiC і стрижнів розгалуженої фази NbB<sub>2</sub> (рис. 4в), що утворюють щільне пакування.

На рис. 5 зафіксовано початкові етапи трифазної евтектичної кристалізації.



**Рис. 3.** Чарункова субструктура евтектичної колонії: а – ступінчастий рельєф, глибоке шавлення ( $\times 200$ ); б – мікроструктура головної частини чарунку, напрямку росту – справа наліво ( $\times 550$ ); в – лабіринтна поверхня розділу SiC/NbB<sub>2</sub> ( $\times 5000$ , фазу NbB<sub>2</sub> видалено)



**Рис. 4.** Евтектичний чарунок, що виріс в умовах жорсткої конкуренції: а – головна частина, що містить структурний перехід пластинчастої морфології (трикутні пластинчасті пелюстки, ліва частина) в стільникову (справа),  $\times 1500$ ; б – загальний вид чарунків,  $\times 400$ ; в – поперечний розріз чарунків, матриця – SiC (сіра) та розгалужена NbB<sub>2</sub> біла фаза,  $\times 500$

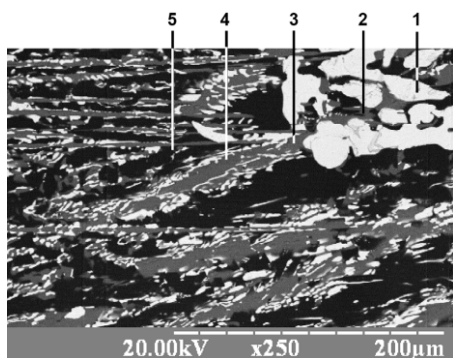


Рис. 5. Етапи розвитку трифазної евтектичної колонії в сплаві  $V_4C-30NbB_2-38SiC$  при первинній кристалізації дендриту  $NbB_2$ ,  $\times 200$

На початку твердіння сплаву  $V_4C-30NbB_2-38SiC$  при переохолодженні рідкої фази нижче поверхні ліквідус  $NbB_2$  зароджуються і ростуть первинні дендрити  $NbB_2$  та  $V_4C$  з округлими гілками (1). По мірі росту первинних дендритів рідка фаза в міжгілкових проміжках збагачується компонентом, який не входить в диборид, а саме, кремнієм. При досягненні критичного пересичення рідини цими компонентами зароджується фаза  $SiC$  (2). Важливо відмітити, що зародження і ріст карбіду проходить автономно, про що свідчить утворення структури грубого конгломерату фаз. Іншими словами факту зародження карбіду на дибориді як на підкладці не встановлено. Коли карбідна пластина виходить з диборидного оточення в розплав при певному переохолодженні нижче двофазного  $NbB_2/SiC$  евтектичного тальвегу на поверхні карбіду зароджується (або інокулюється від первинного кристалу  $NbB_2$ ) друга евтектична фаза –  $NbB_2$ . Парний ріст обох фаз в поперечному напрямку, тобто перпендикулярно площині карбідної пластини, формує двофазну евтектику ( $NbB_2+SiC$ ). Структурно вона складається з карбідної матриці та розгалужених дендритів диборидної фази. Якщо базова карбідна пластина вміщує ступені як дендритні гілки вищих порядків, то кожна ступінь слугує базою для формування евтектичного чарунку. В умовах конкурентного росту розгалуження ідіоморфного (з базовим кристалом) евтектичного фронту в чарунковий забезпечує лінійну швидкість кристалізації двофазної евтектики рівну (або близьку) швидкості переміщення індуктору.

При досягненні переохолодженням розплавом концентрації трифазної евтектики зароджується третя евтектична фаза –  $V_4C$ . Подальший ріст трифазної евтектики ( $NbB_2+SiC+V_4C$ ) вміщує як кооперативну кінетику ( $NbB_2+SiC$ ), так і автономний ріст кристалів  $V_4C$ .

На всіх етапах  $SiC$  виступає як базова і ведуча фаза.  $NbB_2$  як правило відіграє роль ведомої фази, але іноді при поперечному рості може вести двофазний фронт і тоді евтектична фаза  $SiC$  утворює скелетну морфологію (рис. 3в, 6а), коли поверхня контакту

двох фаз  $NbB_2/SiC$  має складний лабіринтний характер.

Таким чином кристалізація трифазної евтектики ( $NbB_2+SiC+V_4C$ ) відбувається як безперервний сумісний ріст дендритних гілок цих фаз – як кооперативний, так і автономний. В перебігу цього росту виникає трифазне евтектичне зерно або евтектична колонія. Доцільно підкреслити, що дендрити всіх трьох кристалів евтектичних фаз безперервні від точки зародження до кінця спрямовано закристалізованого зливку (або до виклинення – при невдалій кристалографічній орієнтації ведучої фази, коли лінійна швидкість даної колонії менша, ніж сусідніх).

Не зважаючи на відмінності в мікроморфології евтектичних чарунків, спричинені відмінною локальних температурних, концентраційних і кінетичних параметрів кристалізації, можливо виділити основні структурні елементи архітекtonіки евтектичного чарунку в системі  $NbB_2-SiC-V_4C$  – рис. 6.

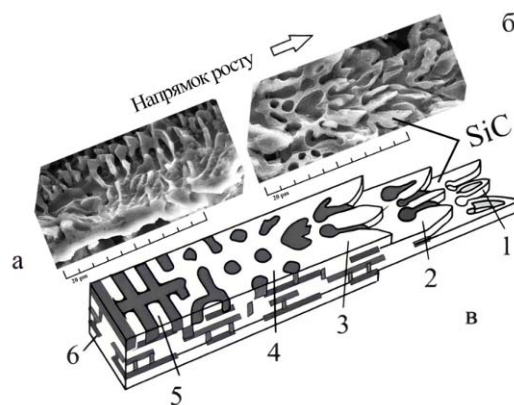


Рис. 6. 3D модель евтектичного чарунку: а – скелетної морфології; б – головна частина чарунку пластинчастої та стільникової морфології; в – 3D модель, що синтезує усі типи морфології,  $\times 1500$

Першою в розплав востає дендритна гілка первинного кристалу базової фази  $SiC$  (1); в головній частині евтектичного чарунку між дендритними пелюстками ведучої евтектичної фази  $SiC$  ростуть дендритні гілки другої евтектичної фази  $NbB_2$  (2), мікроструктура яких чітко деталізується на поперечному перерізі (рис. 4в); 3 – другий пластинчастий шар евтектики  $SiC + NbB_2$ , пластинчаста головна частина; третій шар евтектичної фази  $V_4C$  умовно видалений; 4 – стільникова структура двофазної складової  $SiC+NbB_2$ ; 5 – перехід до скелетної структури двофазної складової  $SiC+NbB_2$ ; 6 – плоскі гілки дендриту  $NbB_2$ .

На приведеній схемі (рис. 6) видно, що при структурному переході від стільникової до скелетної морфології плавно змінюється питома частка фазових складових, що може розглядатися як реакція процесу структуроутворення на локальну зміну концентраційних умов в ході нестационарної кристалізації.

## Висновки

1. Початку кристалізації трифазної евтектики в сплавах неевтектичного складу передують зародження і ріст первинних кристалів однієї з проевтектичних фаз. Цей тезис співпадає з загальним правилом (1). Якщо це кристал зароджуючої і базової фази SiC то в подальшому кристалізується двофазна евтектика (SiC+NbB<sub>2</sub>) як це постулюється в (1). В іншому випадку зароджується і автономно зростає псевдо первинний кристал другої фази. Якщо це не кристал зароджуючої фази SiC, то далі зароджується і автономно зростає псевдо первинний кристал третьої фази SiC.

2. В грубому конгломераті кристалів трьох проевтектичних фаз пластинчастий кристал SiC відіграє роль підкладки, на якій зароджується або прививається друга евтектична фаза – NbB<sub>2</sub>, що дає старт власне евтектичній кристалізації. Двофазна структурна складова (SiC+NbB<sub>2</sub>) трифазної евтектики (SiC+NbB<sub>2</sub>+B<sub>4</sub>C) зароджується і росте тільки після появи первинних пластинчастих кристалів базової фази SiC.

3. Напевно відразу після старту кристалізації двофазної евтектики (SiC+NbB<sub>2</sub>) формується трифазна евтектика (NbB<sub>2</sub>+SiC+B<sub>4</sub>C), при цьому двофазна структурна складова (SiC+NbB<sub>2</sub>) зростає в кооперативному режимі, а третя фаза B<sub>4</sub>C синхронно росте в автономному.

4. Внаслідок ступінчастого рельєфу первинного базового кристалу SiC, що утворився в процесі його дендритного розгалуження, двофазна структурна складова (SiC + NbB<sub>2</sub>) базується і зростає на гілках цього дендриту у формі евтектичних чарунків, які складаються з головного пластинчастого двофазного пакету (SiC + NbB<sub>2</sub>) та частини зі стільниковою та скелетною морфологією.

5. Відхилення мікроскопічної кінетики кристалізації від класичної послідовності, що постулює теорія кристалізації трифазної евтектики, спричинено кристалохімічною особливістю даної системи, а саме домінуванням ковалентної фази SiC з високою ентропією плавлення над іншими фазами з меншою гетеродесмічністю системи міжатомних зв'язків.

6. Поширене поняття про трифазну евтектику як про «механічну суміш» є неадекватним і не може розглядатися навіть як альтернативне.

## Список літератури

1. Таран Ю. Н. Структура эвтектических сплавов / Таран Ю. Н., Мазур В. И. – М. : Metallurgiya. – 1978. – 312 с.

2. Mazur V. Phase equilibria and phase transformations / Mazur V. – Kyiv: Polytechnica. – 2020. – 212 p.

3. Райнз Ф. Диаграммы фазовых равновесий / Райнз Ф. – М. : Metallurgizdat. – 1960. – 376 с.

4. Глазов В. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / Глазов В. М., Павлова Л. М. – М. : Metallurgiya. – 1981. – 336 с.

5. Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub>-SiC ternary eutectic composites by a crucible-free zone melting method. Journal of the European Ceramic Society / Upatov M., Vleugels J., Koval Y. and etc. – 41. – 2021. – P. 1189–1196.

6. Loboda P. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials, Powder Metallurgy and MetalCeramics / Loboda P. – 39 (9–10). – 2000. – P. 480–486.

7. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. – М. : Metallurgiya, 1969. – 410 с.

Одержано 12.04.2021

**Мазур В. И., Богомол Ю. И., Упатов Н. И. Направленная кристаллизация и 3D структура трехфазной четырехкомпонентной эвтектики в системе B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub>-SiC**

**Цель работы.** Исследование закономерности кристаллизации и стерео морфологии трехфазной эвтектики в системе B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub>-SiC.

**Методы исследования.** SEM (SE, BSE), PCMA (EDS, WDS), XRD.

**Полученные результаты.** По результатам исследования микрошлифов и продуктов селективного удаления фазовых составляющих построена 3D- модель (B<sub>4</sub>C+NbB<sub>2</sub>+SiC) эвтектической ячейки в эвтектической колонии и на ее основе предложен микроскопический механизм ее кристаллизации. Показана непрерывность эвтектических фазовых дендритов от зарождения до конца роста и неадекватность представлений об эвтектике как механической смеси мелких кристаллов эвтектических фаз.

**Научная новизна.** Впервые построена 3D- модель трехфазной четырехкомпонентной (B<sub>4</sub>C+NbB<sub>2</sub>+SiC) эвтектической ячейки эвтектической колонии. Впервые исследована ячеистая составляющая колонии. Впервые выявлена возможность комбинированной микроскопической кинетики кристаллизации трехфазной эвтектики, включающей как парную, кооперативную микроскопическую кинетику (B<sub>4</sub>C+NbB<sub>2</sub>), так и кинетику автономного роста третьей эвтектической фазы B<sub>4</sub>C.

**Постановка задачи.** На основе детально разработанной феноменологической теории двухфазной эвтектической кристаллизации исследовать особенности стереоморфологии и микроскопической кинетики кристаллизации трехфазной эвтектики в системе B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub>-SiC.

**Практическая ценность.** Выявление закономерностей структурообразования микро- и макроструктуры трехфазной эвтектики, которая сформировалась в ходе направленной кристаллизации, открывает технологические перспективы целенаправленного управления структурой и свойствами сплавов эвтектического типа за счет смены микро- и макроморфологических составляющих, в том числе и методом модифицирования.

**Ключевые слова:** стереоморфология, микроскопическая кинетика, кристаллизация трехфазной эвтектики, система  $B_4C-NbB_2-SiC$ .

**Mazur V., Bogomol Yu., Upatov N. Unidirectional crystallization and 3D structure of ternary four-component eutectic of  $B_4C-NbB_2-SiC$  system**

**Purpose.** To investigate the laws of crystallization and formation of 3D morphology of ternary eutectics in system  $B_4C-NbB_2-SiC$ .

**Research methods.** SEM (SE, BSE), PCMA (EDS, WDS), XRD.

**Results.** The micro- and macro-morphology of eutectic colonies in alloys of the system  $NbB_2-SiC-B_4C$  formed during directional crystallization have been investigated. The obtained patterns are embodied in a 3D structural model of  $(B_4C+NbB_2+SiC)$  eutectic cell and from these result, a microscopic kinetics of crystallization of this cell was proposed. The continuity of eutectic phase dendrites from nucleation to the end of growth and inadequacy of ideas about eutectic as a mechanical mixture of small crystals of eutectic phases were shown.

**Scientific novelty.** For the first time a 3D model of a three-phase 4-component eutectic cell of eutectic colony was built. For the first time the possibility of combined microscopic crystallization kinetics of a three-phase eutectics was revealed, including both paired cooperative microscopic kinetics of  $(SiC+ NbB_2)$  growth and the kinetics of autonomous growth of the third eutectic phase  $B_4C$ .

**Practical value.** Revealing the pattern of micro and macrostructure formation of a three-phase eutectics, which was formed in the course of directional crystallization, opens up technological prospects for purposeful control of the structure and properties of eutectic alloy due to the change of micro and macro morphological constituents, including the method of modification.

**Key words:** 3D morphology, microscopic kinetics, crystallization of a three-phase eutectics, system  $B_4C-NbB_2-SiC$ .