УДК 544.01 : 666.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-41-50

О строении систем $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$ и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе

© 2016 г. С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, Д.П. Данилович, Ю.П. Удалов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
(СПбГТИ (ТУ))

Статья поступила в редакцию 09.03.16 г., доработана 14.03.16 г., подписана в печать 16.03.16 г.

В приближении модели регулярных растворов проведено моделирование поверхности ликвидус в квазитройных эвтектических системах $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$ (где Me^dB_2 – CrB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , W_2B_5) на основании экспериментальных данных о граничных системах и индивидуальных соединениях. Выполнено сравнение расчетных данных с экспериментальными. Проанализированы закономерности строения диаграмм состояния систем $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$. Отмечено закономерное снижение концентрации диборида в тройной эвтектике с ростом его температуры плавления. Построены корреляционные зависимости между температурой эвтектики и температурой плавления: $t_{\text{эвт}} = f(t_{\text{пл}}^{\text{Me}^d\text{B}_2})$, энтальпией образования диборида: $t_{\text{эвт}} = f(\Delta H_f^{\text{Me}^d\text{B}_2})$. Характер зависимостей близок к наблюдавшимся ранее аналогичным зависимостям в граничных квазибинарных системах $\text{SiC-Me}^d\text{B}_2$ и $\text{B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$. На основании анализа строения и параметров анализируемых систем сделан вывод о перспективности разработки на основе рассмотренных систем широкого спектра конструкционных и функциональных керамических материалов и покрытий, получаемых «свободным» спеканием, а также импульсными методами нагрева и консолидации.

Ключевые слова: карбид бора, карбид кремния, диборид титана, диборид хрома, эвтектика, фазовые равновесия, ликвидус, тугоплавкие соединения, сверхтвердые материалы.

Орданьян С.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26). E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

Несмелов Д.Д. – канд. техн. наук, ст. препод. той же кафедры. E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Данилович Д.П. – ст. препод. той же кафедры. E-mail: dmitrydaniilovich@gmail.com.

Удалов Ю.П. – докт. хим. наук, профессор кафедры общей химической технологии и катализа СПбГТИ (ТУ). E-mail: udalov@lti-gti.ru.

Для цитирования: Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Данилович Д.П., Удалов Ю.П. О строении систем $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$ и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. С. 41–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-41-50.

Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Udalov Yu.P.

$\text{SiC-B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$ systems and the prospects for creating composite ceramic materials based on them

Based on the model of regular solutions and experimental data on quasi-binary sections and individual substances, the liquidus surfaces of $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$ quasi-ternary eutectic systems (where boride Me^dB_2 – CrB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , W_2B_5) are built. The paper provides the comparison of theoretical calculations with experimental data and reviews regularities of $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$ phase diagrams. It is found that there is a regular decrease in diboride concentration in the ternary eutectics with the increase in its melting point. Correlations are established between the eutectic temperature and Me^dB_2 melting point $t_{\text{eut}} = f(t_{\text{m}}^{\text{Me}^d\text{B}_2})$, the eutectic temperature and Me^dB_2 formation enthalpy $t_{\text{eut}} = f(\Delta H_f^{\text{Me}^d\text{B}_2})$. The type of correlations is close to similar correlations observed earlier in $\text{SiC-Me}^d\text{B}_2$ and $\text{B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$ boundary quasi-binary systems. The structure and parameter analysis of the reviewed systems allows for the conclusion on the prospects of developing a wide range of engineering and functional ceramic materials and coatings based on these systems and obtained by pressureless sintering, as well as heating and consolidation pulse methods.

Keywords: boron carbide, silicon carbide, titanium diboride, chromium diboride, eutectics, phase equilibrium, liquidus, refractory compounds, superhard materials.

Ordan'yan S.S. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of chemical technology of high-melting non-metallic and silicate materials (CTHN&SM), St. Petersburg State Technological Institute (technical university) (SPSTI) (190013, Russia, Saint-Petersburg, Moskovskii pr., 26). E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

Nesmelov D.D. – Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer, Department of CTHN&SM, SPSTI. E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Danilovich D.P. – senior lecturer, Department of CTHN&SM, SPSTI. E-mail: dmitrydaniilovich@gmail.com.

Udalov Yu.P. – Dr. Sci. (Chem.), prof., Department of general chemical technology and catalysis, SPSTI. E-mail: dmitrydaniilovich@gmail.com.

Citation: Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Udalov Yu.P. O stroenii sistem $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2$ i perspektivakh sozdaniya kompozitsionnykh keramicheskikh materialov na ikh osnove. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2016. No. 4. С. 41–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-41-50.

Введение

Со второй половины XX в. тугоплавкие бескислородные соединения все шире применяются для создания материалов, используемых в экстремальных условиях эксплуатации в связи с запросами в авиакосмической, атомной технике, оборонной промышленности. Специфика химической связи этой группы веществ обеспечивает тугоплавкость, высокую твердость, износостойкость, особые электрофизические характеристики.

Наиболее приемлемой технологией получения таких материалов является порошковая (керамическая) технология, обеспечивающая широкие возможности создания большой группы керамик с планируемыми свойствами. Последнее закладывается с учетом условий эксплуатации деталей из нового материала. Так как свойства отражают структуру материала, созданного по этой технологии, следует строго контролировать такие параметры, как пористость, фазовый состав, размер зерен, дефектность и состояние границ последних.

Ковалентные карбиды SiC и B_4C широко используются при создании износостойких материалов, способных сохранять высокую твердость до значительных температур в различных газовых средах, включая воздушную [1–3]. Ковалентные связи определяют малую диффузионную подвижность компонентов решетки, что осложняет процесс получения беспористых высокопрочных керамик. С целью ускорения процессов массопереноса применяются такие способы активирования, как использование высокодисперсных ($d_{50} \ll \ll 1$ мкм) порошков, введение компонентов, обеспечивающих осуществление спекания в присутствии жидкой фазы [4–6], в том числе спекание карбида кремния с оксидными добавками [7–9]. Известны примеры получения карбида бора с оксидными добавками [10, 11], однако B_4C вступает в активное химическое взаимодействие с оксидами при более низких температурах, чем SiC, что вызывает потерю массы, формирование пористой структуры спеченного материала и накладывает ограничения на применение данного варианта активации спекания. Также ограничено к получению материалов на основе B_4C применимы способы, связанные с введением легкоплавких добавок кремния, металлов (Al, Mg и др.) [12–18], оказывающих негативное влияние не только на высокотемпературные физико-механические характеристики, но и на трещиностойкость материала, что

вызывается формированием хрупких фаз в конечной структуре последнего.

В качестве примера добавок — активаторов спекания, не ухудшающих высокотемпературные свойства материалов на основе B_4C , отметим элементарные углерод и бор, образующие с карбидом бора вырожденные эвтектики при температурах 2240–2350 и 2073–2075 °C [2] соответственно и применяемые при получении плотных изделий из карбида бора, в основном с приложением внешнего давления [19–23].

Особо следует выделить прием получения керамики на основе B_4C и второго тугоплавкого бескислородного соединения. Так, в патенте [24], а также более поздних работах [25–27] композиционный материал получен при введении в шихту CrB_2 . В работе [28] реализован аналогичный принцип активации спекания B_4C , однако CrB_2 формируется в процессе спекания *in situ* за счет взаимодействия B_4C с вводимым в шихту Cr_3C_2 . Авторами [29, 30] получен материал в системе B_4C — NbB_2 способом электроимпульсного плазменного спекания. Основополагающим принципом активации спекания в перечисленных примерах является снижение температуры появления жидкой фазы, обусловленное эвтектическим взаимодействием двух тугоплавких компонентов.

В настоящей работе рассматриваются квазитройные системы SiC — B_4C — Me^dB_2 (где Me^d — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, W), выделенные в объеме системы B — C — Si — Me^d (рис. 1).

Как было установлено ранее, все квазибинарные граничные системы квазитройных систем

Рис. 1. Разрез SiC — B_4C — Me^dB_2 в объеме системы B — C — Si — Me^d

Таблица 1. Состав и температура эвтектики в граничных квазибинарных сечениях систем $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$

Система	$t_{\text{эвт}}, ^\circ\text{C}$	Доля Me^dB_2 в эвтектике $X_{\text{эвт}}, \text{мол.}\%$
$\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$	2150	57 B_4C
$\text{SiC}-\text{TiB}_2$	2250	34
$\text{SiC}-\text{ZrB}_2$	2280	28
$\text{SiC}-\text{HfB}_2$	2360	24
$\text{SiC}-\text{VB}_2$	2130	50
$\text{SiC}-\text{NbB}_2$	2247	39
$\text{SiC}-\text{TaB}_2$	2300	35
$\text{SiC}-\text{CrB}_2$	2050	75
$\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5$	2060	70
$\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$	2200	24
$\text{B}_4\text{C}-\text{ZrB}_2$	2280	25
$\text{B}_4\text{C}-\text{HfB}_2$	2377	22
$\text{B}_4\text{C}-\text{VB}_2$	2170	47
$\text{B}_4\text{C}-\text{NbB}_2$	2250	36
$\text{B}_4\text{C}-\text{TaB}_2$	2370	32
$\text{B}_4\text{C}-\text{CrB}_2$	2147	70
$\text{B}_4\text{C}-\text{W}_2\text{B}_5$	2130	60

$\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ — эвтектические (табл. 1), с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии, не превышающей 5 мол. % [31–33].

Это обстоятельство позволило считать, что и строение отмеченных тройных систем будет характеризоваться образованием тройной эвтектики с температурой $t_{\text{эвт}}$, существенно более низкой, чем $t_{\text{эвт}}$ в граничных системах. При исследовании системы $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ было установлено ее эвтектическое строение [34], что позднее было подтверждено авторами [35] при изучении структуры направленно закристаллизованных композитов. Материалы на основе этой системы были получены рядом исследователей [36, 37].

Экспериментальное изучение системы $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{CrB}_2$ подтвердило наличие тройной эвтектики с $t_{\text{эвт}} = 1945 ^\circ\text{C}$ [38], заметно более низкой в сравнении с таковыми в граничных системах.

По данным [39, 40], полученные методом дуговой плавки композиты в системе $\text{B}_4\text{C}-\text{HfB}_2-\text{SiC}$ характеризуются эвтектической температурой 2182 К и составом $45\text{B}_4\text{C}-15\text{HfB}_2-40\text{SiC}$ (мол. %).

Фазовые равновесия в других системах $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ в настоящее время экспериментально не исследованы, однако благодаря имеющимся в литературе данным о температуре спекания и фазовом составе полученных материалов анализ взаимодействия компонентов представляется возможным. Так, на основе системы $\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$ с применением горячего прессования при температуре $2000 ^\circ\text{C}$ авторами [41] были получены трехфазные композиты с высоким уровнем твердости по Виккерсу ($28,9 \pm 1,6$ ГПа) и предела прочности при изгибе (603 ± 155 МПа).

В связи с вышеизложенным существенный интерес представляют анализ имеющихся экспериментальных данных о строении квазитройных систем $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$, сравнение состава и температур плавления тройных эвтектик с результатами аналитической оценки, проведенной на основании представлений модели регулярных растворов, построение корреляционных зависимостей состава эвтектик и $t_{\text{эвт}}$ от температуры плавления и энтальпии образования соответствующих диборидов.

Методика исследований

На основании полученных ранее экспериментальных данных о составе и температуре плавления эвтектик в квазибинарных системах $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{B}_2$ и $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ проводили моделирование поверхности ликвидус в квазитройных системах $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ в приближении регулярных растворов по методике, изложенной в [42], с помощью программы «Diatris 1.2».

Для количественной оценки величины снижения температуры появления жидкой фазы в эвтектической системе по отношению к температуре плавления индивидуального диборида была введена характеристика, представляющая собой относительное изменение $t_{\text{пл}}$:

$$\Delta t = \frac{t_{\text{пл}}^{\text{Me}^d\text{B}_2} - t_{\text{эвт}}}{t_{\text{пл}}^{\text{Me}^d\text{B}_2}} \cdot 100 \%,$$

где $t_{\text{пл}}^{\text{Me}^d\text{B}_2}$ — температура плавления соответствующего диборида, $t_{\text{эвт}}$ — температура плавления тройной эвтектики.

Изолинии теоретической плотности композиционных материалов в системе $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ строили с использованием правила аддитивности и справочных значений рентгеновских плотностей индивидуальных компонентов.

Результаты и их обсуждение

Аналитическая оценка состава и температуры плавления тройных эвтектик практически совпала с экспериментально полученными данными в соответствующих системах, что аргументировало возможность получения адекватных расчетных сведений об этих важных параметрах в неизученных системах $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$. Результаты расчетов приведены в табл. 2 и на рис. 2. Общие тенденции расположения нонвариантных точек на диаграмме состояния, характерные для двойных систем, наблюдаются и в тройных системах — состав эвтектики обогащен более легкоплавким и менее термодинамически стабильным компонентом.

В табл. 2 демонстрируется существенное понижение $t_{\text{эвт}}$ в тройных системах в сравнении с $t_{\text{пл}}$ вводимого борида и $t_{\text{эвт}}$ в граничных системах (рис. 3), причем наиболее заметное снижение температуры появления жидкой фазы наблюдается в системах с участием наиболее тугоплавких диборидов. Так, в системах $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{HfB}_2$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{ZrB}_2$ и $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ величина относительного снижения температуры составляет $\Delta t = 37, 38$ и 39% соответственно, тогда как в системе $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{CrB}_2$ она ниже: $\Delta t = 12\%$.

Отметим удовлетворительную степень корреляции расчетных данных с известными экспериментальными, за исключением сведений [41] о величине $t_{\text{пл}}$ в системе $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{ZrB}_2$, что, вероятно, связано с особенностями принятой авторами [41] методики определения температуры плавления.

На рис. 4, 5 представлены зависимости $t_{\text{эвт}}$ и $X_{\text{эвт}}^{\text{Me}^d\text{B}_2}$ от температуры плавления диборида и от

Рис. 2. Расчетные составы (мол.%) и температуры плавления ($^{\circ}\text{C}$) тройных эвтектик на обобщенной диаграмме состояния систем $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$

теплоты образования (ΔH_f) диборидов как в граничных системах, так и в тройных. Имеет место закономерное снижение концентрации Me^dB_2 в тройной эвтектике $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ по мере повышения температуры плавления и теплоты образования соответствующего диборида аналогично закономерностям, прослеживаемым в граничных системах $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{B}_2$ и $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$. Также наблюдается закономерное повышение температуры тройной эвтектики в системах с диборидом, характеризующимся более высокими значениями $t_{\text{пл}}$ и ΔH_f .

Участие самых твердых бескислородных соединений при разработке целевых керамик стимулирует акцентирование их применения в качестве износостойких объектов — керамических деталей,

Таблица 2. Температуры плавления тройных эвтектик ($t_{\text{эвт}}$) и концентрации диборидов в эвтектике ($X_{\text{эвт}}$) в системах $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$

Диборид	$t_{\text{пл}}^{\text{Me}^d\text{B}_2}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{эвт}}, ^{\circ}\text{C}$	$X_{\text{эвт}}, \text{мол.}\%$	$t_{\text{пл}} - t_{\text{эвт}}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta t, \%$
CrB_2	2200	1959 (1945)	61,6 (61,7)	255	12
VB_2	2750	1874	42,8	880	32
NbB_2	3000	2024	29,0	976	33
TaB_2	3100	2116	25,5	984	32
TiB_2	3225	1945	17,7 (8,1)	1280	40
ZrB_2	3250	2010	15,5	1240	38
HfB_2	3350	2110 (1889)	14 (15)	1240	37
W_2B_5	2350	1926	56,3	424	18

Примечание. В скобках — экспериментальные данные [38–41].

покрытий. Следует отметить также, что материалы на основе анализируемых систем будут характеризоваться наличием электропроводности, повышенными ($\approx 1500^\circ\text{C}$) жаростойкостью и жаропрочностью, определяемых структурой керамики.

Рис. 3. Сравнение температур плавления индивидуальных Me^dB_2 с температурой эвтектики в системах $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{B}_2$, $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ и $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$

Рис. 4. Зависимость температуры эвтектики (а) и концентрации Me^dB_2 в эвтектике (б) в системах $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{B}_2$ (1), $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ (2) и $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ (3) от температуры плавления Me^dB_2

Благодаря низкому уровню плотности B_4C и SiC ($2,52$ и $3,21 \text{ г/см}^3$ соответственно) целесообразно создание на их основе высокотвердых и прочных конструкционных материалов авиакосмического и оборонного назначений в сочетании с TiB_2 , обладающим наименьшим значением плотности среди рассматриваемых диборидов ($4,52 \text{ г/см}^3$). Несмотря на более высокие значения плотности остальных диборидов существует возможность получения композиционных керамик с требуемым уровнем плотности в определенном диапазоне концентраций (рис. 6).

Эвтектическое строение рассматриваемых систем с $t_{\text{эвт}} = 1870\div 2110^\circ\text{C}$ позволяет осуществлять как жидкофазное, так и твердофазное спекание для создания целевой структуры. Твердофазное спекание при $t < t_{\text{эвт}}$ требует использования «активных» порошков с $d_{50} \ll 1 \text{ мкм}$, т.е. практически граничащих по дисперсности с нанодиапазоном. Применительно к рассматриваемым системам ввиду высокой твердости компонентов это условие является трудновыполнимым при использова-

Рис. 5. Зависимость температуры эвтектики (а) и концентрации Me^dB_2 в эвтектике (б) в системах $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{B}_2$ (1), $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ (2) и $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ (3) от энтальпии образования Me^dB_2

Рис. 6. Изолинии аддитивной плотности в системах SiC–B₄C–TiB₂ (а) и SiC–B₄C–CrB₂ (б)

нии механического измельчения. Также известны трудности гомогенизации шихт в связи с неизбежной агломерацией компонентов. Как показано в [43, 44], приемом, обеспечивающим в результате спекания получение высокодисперсной поликристаллической структуры, компоненты которой взаимодействуют с образованием эвтектики, является высокоскоростное охлаждение расплава (скорость снижения температуры >3000 °C/с). При такой процедуре в «замороженном» объекте возникают только наноразмерные центры кристаллизации фазовых составляющих, равномерно распределенные в объеме. Последующим измельчением охлажденных прекурсоров до $d_{50} = 1 \div \pm 3$ мкм обеспечивается возможность получения

образцов керамики после первичной консолидации с относительной плотностью $\rho_{\text{отн}} > 0,6\rho_{\text{теор}}$ (при использовании нанопорошков — $\rho_{\text{отн}} < 0,45\rho_{\text{теор}}$). Полученный таким образом консолидированный ансамбль частиц плавленной эвтектики активно спекается при $t < t_{\text{эвт}}$ с медленным ростом размера частиц до $d < 1$ мкм, что открывает пути регулирования структуры с учетом существенного влияния числа компонентов $n \geq 2$ на структуру гетерофазных керамик [5].

Альтернативным способом получения высокодисперсных поликристаллических гетерофазных керамик различного назначения является одновременный синтез выбранных фаз в эвтектических системах «из одного источника» [45, 46]. Такой прием нивелирует негативную роль агломерации, так как агломерат будет содержать сосуществующие фазы и преимущественный рост одной из фаз будет минимизирован.

Оба метода получения гетерофазных материалов, относящихся к эвтектическим системам, обеспечивают возможность создания керамических материалов различного назначения как в виде объемных изделий — детали различных машин, двигателей, так и покрытий, в том числе с дифференцированными по свойствам слоями. Эвтектики в системах тугоплавких соединений, полученные высокоскоростным охлаждением расплава, могут рассматриваться в качестве перспективного сырья для керамики, получаемой методом аддитивной технологии.

Заключение

Анализируя закономерности строения диаграмм состояния эвтектических систем SiC–B₄C–Me^dB₂, можно отметить закономерное снижение концентрации диборида в тройной эвтектике с ростом его $t_{\text{пл}}$, а также корреляцию зависимостей $t_{\text{эвт}} = f(t_{\text{пл}}^{\text{Me}^d\text{B}_2})$ и $t_{\text{эвт}} = f(\Delta H_f^{\text{Me}^d\text{B}_2})$ с аналогичными зависимостями, наблюдавшимися ранее для граничных квазибинарных систем SiC–Me^dB₂ и B₄C–Me^dB₂.

Выбранная методика оценки температуры и состава тройной эвтектики в приближении модели регулярных растворов демонстрирует хорошую сходимость с экспериментальными данными о строении квазитройных систем SiC–B₄C–CrB₂ и SiC–B₄C–TiB₂.

Параметры анализируемых систем позволяют при создании планируемых керамик использо-

вать стандартное печное оборудование для «свободного» спекания, а также импульсные методы нагрева и консолидации в зависимости от планируемых свойств, структуры и областей применения. Информация о строении систем SiC—B₄C—Me^dV₂ является физико-химическим базисом для разработки широкого спектра конструкционных и функциональных керамических материалов и покрытий, применение которых возможно до $t \approx 1500^\circ\text{C}$.

Литература

1. *Thevenot F.* Boron carbide — a comprehensive review // J. Eur. Ceram. Soc. 1990. Vol. 6. No. 4. P. 205—225.
2. *Seifert H.J., Aldinger F.* Phase equilibria in the Si—B—C—N system // High performance non-oxide ceramics I. Berlin Heidelberg: Springer, 2002. P. 1—58.
3. *Андриевский Р.А.* Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства // Успехи химии. 2012. Т. 81. No. 6. С. 549—559; *Andrievski R.A.* Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties // Rus. Chem. Rev. 2012. Vol. 81. No. 6. P. 549—559.
4. *Орданьян С.С., Унрод В.И.* Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели — спеченные композиции // Новые огнеупоры. 2005. No. 7. С. 42—48; *Ordanyan S.S., Unrod V.I.* Eutectics and their models, sintered composites, in systems of refractory materials // Refract. Ind. Ceram. 2005. Vol. 46. No. 4. P. 276—281.
5. *Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Panteleev I.B.* Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions // Adv. Sci. Technol. 2014. Vol. 89. P. 47—56.
6. *Sciti D., Silvestroni L., Medri V., Monteverde F.* Sintering and densification mechanisms of ultra-high temperature ceramics // Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications. 2014. P. 112—143.
7. *Van Dijen F.K., Mayer E.* Liquid phase sintering of silicon carbide // J. Eur. Ceram. Soc. 1996. Vol. 16. No. 4. P. 413—420.
8. *Can A., Herrmann M., McLachlan D.S., Sigalas I., Adler J.* Densification of liquid phase sintered silicon carbide // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26. No. 9. P. 1707—1713.
9. *Gomez E., Echeberria J., Iturriza I., Castro F.* Liquid phase sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂ // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. No. 9. P. 2895—2903.
10. *Roy T.K., Subramanian C., Suri A.K.* Pressureless sintering of boron carbide // Ceram. Int. 2006. Vol. 32. No. 3. P. 227—233.
11. *Kim H.W., Koh Y.H., Kim H.E.* Densification and mechanical properties of B₄C with Al₂O₃ as a sintering aid // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. No. 11. P. 2863—2865.
12. *Dariel M.P., Frage N.* Reaction bonded boron carbide: recent developments // Adv. Appl. Ceram. 2012. Vol. 111. No. 5—6. P. 301—310.
13. *Голубева Н.А., Плясункова Л.А., Келина И.Ю., Антонова Е.С., Журавлев А.А.* Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора // Новые огнеупоры. 2014. No. 10. С. 42—47; *Golubeva N.A., Plyasunkova L.A., Kelina I.Y., Antonova E.S., Zhuravlev A.A.* Study of reaction-bonded boron carbide properties // Refr. Ind. Ceram. 2015. Vol. 55. No. 5. P. 414—418.
14. *Rehman S.S., Ji W., Khan S.A., Fu Z., Zhang F.* Microstructure and mechanical properties of B₄C densified by spark plasma sintering with Si as a sintering aid // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. No. 1. P. 1903—1906.
15. *Kumazawa T., Honda T., Zhou Y., Miyazaki H., Hyuga H., Yoshizawa Y.I.* Pressureless sintering of boron carbide ceramics // J. Ceram. Soc. Jap. 2008. Vol. 116. No. 1360. С. 1319—1321.
16. *Rao S.R., Padmanabhan G., Rao P.V.C.S.* Fabrication and tribological properties of Al—Si/B₄C metal matrix composites // Int. J. Surface Eng. Interdiscipl. Mater. Sci. 2014. Vol. 2. No. 1. P. 74—84.
17. *Landingham R.L.* Cermets from molten metal infiltration processing: Pat. 8530363 (USA). 2013.
18. *Luo Z., Song Y., Zhang S., Miller D.J.* Interfacial microstructure in a B₄C/Al composite fabricated by pressureless infiltration // Metal. Mater. Trans. A. 2012. Vol. 43. No. 1. P. 281—293.
19. *Schwetz K.A., Grellner W.* The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide // J. Less-Common Met. 1981. Vol. 82. P. 37—47.
20. *Suzuki H., Hase T., Maruyama T.* Effect of carbon on sintering of boron carbide // J. Ceram. Soc. Jap. 1979. Vol. 87 (1008). P. 430—433.
21. *Champagne B., Angers R.* Mechanical properties of hot-pressed B—B₄C materials // J. Amer. Ceram. Soc. 1979. Vol. 62. No. 3—4. P. 149—153.
22. *Munhollon T., Kuwelkar K., Haber R.* Processing of boron rich boron carbide by boron doping // Advances in ceramic armor X: A collection of papers presented at the 38th Intern. conf. on advanced ceramics and composites (27—31 Jan. 2014). John Wiley & Sons, Inc., 2015. P. 119—127.
23. *Lee H., Speyer R.F.* Pressureless sintering of boron carbide // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86. No. 9. P. 1468—1473.
24. *Weaver G.Q.* Sintered high density boron carbide: Pat. 4320204 (USA). 1982.

25. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Sintering behavior of B_4C-CrB_2 ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. Vol. 21. No. 18. P. 1445–1447.
26. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Densification behaviour and mechanical properties of pressureless-sintered B_4C-CrB_2 ceramics // *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. No. 23. P. 5007–5012.
27. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. B_4C-CrB_2 composites with improved mechanical properties // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 23. No. 3. P. 561–565.
28. Li X., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Chen Z., Huang Z. Pressureless sintering of boron carbide with Cr_3C_2 as sintering additive // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. No. 5. P. 1073–1081.
29. Demirskyi D., Sakka Y. In situ fabrication of B_4C-NbB_2 eutectic composites by spark-plasma sintering // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 97. No. 8. P. 2376–2378.
30. Demirskyi D., Sakka Y. Fabrication, microstructure and properties of in situ synthesized B_4C-NbB_2 eutectic composites by spark plasma sintering // *J. Ceram. Soc. Jap.* 2015. Vol. 123. No. 1433. P. 33–37.
31. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах $B_4C-Me^{IV-VI}B_2$ // *Неорганические материалы*. 1993. No. 5. С. 15–17.
32. Орданьян С.С. Закономерности взаимодействия в системах $SiC-Me^{IV-VI}B_2$ // *Журн. прикл. химии*. 1993. Т. 66. No. 11. С. 2439–2444.
33. Орданьян С.С., Вихман С.В., Кузнецов М.Н. Строение политемического разреза $SiC-W_2B_5$ системы В–С–Si–W // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2004. No. 12. С. 2–4.
34. Удалов Ю.П., Валова Е.Е., Орданьян С.С. Получение и абразивные свойства эвтектических композиций в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ // *Огнеупоры*. 1995. No. 8. С. 2–3; Udalov Yu.P., Valova E.E., Ordanyan S.S. Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the system $B_4C-SiC-TiB_2$ // *Refractories*. 1995. Vol. 36. No. 8. P. 233–234.
35. Li W.J., Tu R., Goto T. Preparation of directionally solidified B_4C-TiB_2-SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties // *Mater. Trans.* 2005. Vol. 46. No. 9. P. 2067–2072.
36. Grigor'ev O.N., Gogotsi G.A., Gogotsi Y.G., Subbotin V.I., Brodnikovskii N.P. Synthesis and properties of ceramics in the $SiC-B_4C-MeB_2$ system // *Powder Metall. Metal Ceram.* 2000. Vol. 39. No. 5–6. P. 239–250.
37. Богомол Ю.И., Лобода П.И., Головенько Я.Б. Структура та властивості квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи B_4C-TiB_2-SiC // *Металознавство та обробка металів*. 2015. No. 2. С. 37–42.
38. Chalgin A.V., Vikhman S.V., Ordanyan S.S., Danilovich D.P., Nechaeva M.V. Principles of technology and mechanical properties of structural ceramics based on the ternary system $SiC-B_4C-CrB_2$ // *MRS Proceedings*. Cambridge University Press. 2015. Vol. 1765. imrc2014 s4a-o015.
39. Tu R., Li N., Li Q., Zhang S., Zhang L., Goto T. Microstructure and mechanical properties of B_4C-HfB_2-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. No. 4. P. 959–966.
40. Tu R., Li N., Li Q.Z., Zhang S., Goto T., Zhang L.M. Preparation of B_4C-ZrB_2-SiC ternary eutectic composites by arc melting and their properties // *Mater. Res. Innov.* 2015. Vol. 19. Supl. 10. P. S10-26–S10-29.
41. Fahrenholtz W.G., Neuman E.W., Brown-Shaklee H.J., Hilmas G.E. Superhard boride-carbide particulate composites // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93. No. 11. P. 3580–3583.
42. Udalov Y., Morozov Y. The program of calculation of fusibility curves of triple systems DIATRIS 1.2 (Algorithm, interface, and technical application) // 6th Intern. School-Conf. «Phase diagrams in materials science». 2001. P. 58–59.
43. Орданьян С.С., Гудовских П.С. Эволюция структуры волокон из эвтектики $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ // *Журн. прикл. химии*. 1995. Т. 68. No. 12. С. 1955–1959.
44. Ordanyan S.S., Gudovskikh P.S., Pigunova D.N. Ceramics based on cubic $ZrO_2 (Y_2O_3)$ with addition of a fused $Al_2O_3-ZrO_2 (Y_2O_3)$ eutectic // *Refract. Ind. Ceram.* 2004. Vol. 45. No. 1. P. 1–2.
45. Zhidkova T.V., Danilovich D.P., Ordanyan S.S. Joint synthesis of heterogeneous powders in the $B_4C-SiC-TiB_2$ system // *Book of abstracts of the 14th Intern. conf. of European Ceramic Society (21–25 June 2015)*. Toledo (Spain). 2015. ID: 01800.
46. Жидкова Т.В., Данилович Д.П., Орданьян С.С. Особенности совместного карботермического синтеза порошков в системе $SiC-B_4C-TiB_2$ // *Вторая Всерос. молодежная науч.-техн. конф. с междунар. участием «Инновации в материаловедении»: Сб. матер.* (г. Москва, 1–4 июня 2015 г.). 2015. С. 293–294.

References

1. Thevenot F. Boron carbide — a comprehensive review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 6. No. 4. P. 205–225.
2. Seifert H.J., Aldinger F. Phase equilibria in the Si–B–C–N system. In: *High performance non-oxide ceramics I*. Berlin Heidelberg: Springer, 2002. P. 1–58.
3. Andrievski R.A. Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties. *Rus. Chem. Rev.* 2012. Vol. 81. No. 6. P. 549–559.

4. Ordanyan S.S., Unrod V.I. Eutectics and their models, sintered composites, in systems of refractory materials. *Refract. Ind. Ceram.* 2005. Vol. 46. No. 4. P. 276—281.
5. Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Panteleev I.B. Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions. *Adv. Sci. Technol.* 2014. Vol. 89. P. 47—56.
6. Sciti D., Silvestroni L., Medri V., Monteverde F. Sintering and densification mechanisms of ultra-high temperature ceramics. In: *Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications*. 2014. P. 112—143.
7. Van Dijen F.K., Mayer E. Liquid phase sintering of silicon carbide. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 16. No. 4. P. 413—420.
8. Can A., Herrmann M., McLachlan D.S., Sigalas I., Adler J. Densification of liquid phase sintered silicon carbide. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. No. 9. P. 1707—1713.
9. Gomez E., Echeberria J., Iturriza I., Castro F. Liquid phase sintering of SiC with additions of Y_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. No. 9. P. 2895—2903.
10. Roy T.K., Subramanian C., Suri A.K. Pressureless sintering of boron carbide. *Ceram. Int.* 2006. Vol. 32. No. 3. P. 227—233.
11. Kim H.W., Koh Y.H., Kim H.E. Densification and mechanical properties of B_4C with Al_2O_3 as a sintering aid. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. No. 11. P. 2863—2865.
12. Dariel M.P., Frage N. Reaction bonded boron carbide: recent developments. *Adv. Appl. Ceram.* 2012. Vol. 111. No. 5—6. P. 301—310.
13. Golubeva N.A., Plyasunkova L.A., Kelina I.Y., Antonova E.S., Zhuravlev A.A. Study of reaction-bonded boron carbide properties. *Refr. Ind. Ceram.* 2015. Vol. 55. No. 5. P. 414—418.
14. Rehman S.S., Ji W., Khan S.A., Fu Z., Zhang F. Microstructure and mechanical properties of B_4C densified by spark plasma sintering with Si as a sintering aid. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 1. P. 1903—1906.
15. Kumazawa T., Honda T., Zhou Y., Miyazaki H., Hyuga H., Yoshizawa Y.I. Pressureless sintering of boron carbide ceramics. *J. Ceram. Soc. Jap.* 2008. Vol. 116. No. 1360. C. 1319—1321.
16. Rao S.R., Padmanabhan G., Rao P.V.C.S. Fabrication and tribological properties of Al—Si/ B_4C metal matrix composites. *Int. J. Surface Eng. Interdiscipl. Mater. Sci.* 2014. Vol. 2. No. 1. P. 74—84.
17. Landingham R.L. Cermets from molten metal infiltration processing: Pat. 8530363 (USA). 2013.
18. Luo Z., Song Y., Zhang S., Miller D.J. Interfacial microstructure in a B_4C /Al composite fabricated by pressureless infiltration. *Metal. Mater. Trans. A*. 2012. Vol. 43. No. 1. P. 281—293.
19. Schwetz K.A., Grellner W. The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide. *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 82. P. 37—47.
20. Suzuki H., Hase T., Maruyama T. Effect of carbon on sintering of boron carbide. *J. Ceram. Soc. Jap.* 1979. Vol. 87 (1008). P. 430—433.
21. Champagne B., Angers R. Mechanical properties of hot-pressed B— B_4C materials. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1979. Vol. 62. No. 3—4. P. 149—153.
22. Munhollon T., Kuwelkar K., Haber R. Processing of boron rich boron carbide by boron doping. In: *Advances in Ceramic Armor X: A collection of papers presented at the 38th Intern. Conf. on advanced ceramics and composites* (27—31 Jan. 2014). John Wiley & Sons, Inc., 2015. P. 119—127.
23. Lee H., Speyer R.F. Pressureless sintering of boron carbide. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 86. No. 9. P. 1468—1473.
24. Weaver G.Q. Sintered high density boron carbide: Pat. 4320204 (USA). 1982.
25. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Sintering behavior of B_4C — CrB_2 ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. Vol. 21. No. 18. P. 1445—1447.
26. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Densification behaviour and mechanical properties of pressureless-sintered B_4C — CrB_2 ceramics. *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. No. 23. P. 5007—5012.
27. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. B_4C — CrB_2 composites with improved mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 23. No. 3. P. 561—565.
28. Li X., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Chen Z., Huang Z. Pressureless sintering of boron carbide with Cr_3C_2 as sintering additive. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. No. 5. P. 1073—1081.
29. Demirskyi D., Sakka Y. In situ fabrication of B_4C — NbB_2 eutectic composites by spark—plasma sintering. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 97. No. 8. P. 2376—2378.
30. Demirskyi D., Sakka Y. Fabrication, microstructure and properties of in situ synthesized B_4C — NbB_2 eutectic composites by spark plasma sintering. *J. Ceram. Soc. Jap.* 2015. Vol. 123. No. 1433. P. 33—37.
31. Ordanyan S.S. O zakonornostyakh vzaimodeystviya v sistemakh B_4C — $Me^{IV-VI}B_2$ [Specific interactions in B_4C — $Me^{IV-VI}B_2$ systems]. *Neorganicheskie materialy*. 1993. Vol. 5. P. 15—17.
32. Ordanyan S.S. Zakonornosti vzaimodeystviya v sistemakh SiC — $Me^{IV-VI}B_2$ [Specific interactions in SiC — $Me^{IV-VI}B_2$ systems]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1993. Vol. 66. No. 11. P. 2439—2444.
33. Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Kuznetsov M.N. Stroenie politermicheskogo razreza SiC — W_2B_5 sistemy B—C—Si—W [Structure of the polythermal SiC — W_2B_5 section

- of the B—C—Si—W system]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2004. Vol. 12. P. 2—4.
34. Udalov Yu.P., Valova E.E., Ordan'yan S.S. Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the system B_4C —SiC— TiB_2 . *Refractories*. 1995. Vol. 36. No. 8. P. 233—234.
 35. Li W.J., Tu R., Goto T. Preparation of directionally solidified B_4C — TiB_2 —SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties. *Mater. Trans.* 2005. Vol. 46. No. 9. P. 2067—2072.
 36. Grigor'ev O.N., Gogotsi G.A., Gogotsi Y.G., Subbotin V.I., Brodnikovskii N.P. Synthesis and properties of ceramics in the SiC— B_4C — MeB_2 system. *Powder Metall. Metal Ceramics*. 2000. Vol. 39. No. 5—6. P. 239—250.
 37. Bogomol Yu.I., Loboda P.I., Holovenko Ya.B. Struktura ta vlastivosti kvazipotriinih spryamovano armovanih kompozitiv sistemi B_4C — TiB_2 —SiC [Structure and properties of quasi-ternary directionally reinforced composites of B_4C — TiB_2 —SiC system]. *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv*. 2015. Vol. 2. P. 37—42.
 38. Chalgin A.V., Vikhman S.V., Ordan'yan S.S., Danilovich D.P., Nechaeva M.V. Principles of technology and mechanical properties of structural ceramics based on the ternary system SiC— B_4C — CrB_2 . In: *MRS Proceedings*. Cambridge University Press. 2015. Vol. 1765. imrc2014 s4a-o015.
 39. Tu R., Li N., Li Q., Zhang S., Zhang L., Goto T. Microstructure and mechanical properties of B_4C — HfB_2 —SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. No. 4. P. 959—966.
 40. Tu R., Li N., Li Q.Z., Zhang S., Goto T., Zhang L.M. Preparation of B_4C — ZrB_2 —SiC ternary eutectic composites by arc melting and their properties. *Mater. Res. Innov.* 2015. Vol. 19. Supl. 10. P. S10-26—S10-29.
 41. Fahrenholtz W.G., Neuman E.W., Brown-Shaklee H.J., Hilmas G.E. Superhard boride—carbide particulate composites. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93. No. 11. P. 3580—3583.
 42. Udalov Y., Morozov Y. The program of calculation of fusibility curves of triple systems DIATRIS 1.2 (Algorithm, interface, and technical application). In: *6th Intern. School-Conf. «Phase diagrams in materials science»*. 2001. P. 58—59.
 43. Ordan'yan S.S., Gudovskikh P.S. Evolyutsiya struktury volokon iz evtektiki Al_2O_3 — ZrO_2 (Y_2O_3) [Evolution of Al_2O_3 — ZrO_2 (Y_2O_3) eutectic fibers structure]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1995. Vol. 68. No.12. P. 1955—1959.
 44. Ordan'yan S.S., Gudovskikh P.S., Pigunova D.N. Ceramics based on cubic ZrO_2 (Y_2O_3) with addition of a fused Al_2O_3 — ZrO_2 (Y_2O_3) eutectic. *Refract. Ind. Ceram.* 2004. Vol. 45. No. 1. P. 1—2.
 45. Zhidkova T.V., Danilovich D.P., Ordanyan S.S. Joint synthesis of heterogeneous powders in the B_4C —SiC— TiB_2 system. In: *Book of abstracts of the 14th Intern. conf. of European Ceramic Society* (21—25 June 2015). Toledo. ID: 01800.
 46. Zhidkova T.V., Danilovich D.P., Ordan'yan S.S. Osobennosti sovmestnogo karbotermicheskogo sinteza poroshkov v sisteme SiC— B_4C — TiB_2 [Features joint synthesis of powders in the system SiC— B_4C — TiB_2] In: *Vtoraya Vserossiiskaya konferentsiya «Innovatsii v materialovedenii» [The second conf. «Innovations in materials science»]* (1—4 June 2015). Moscow, 2015. P. 293—294.