

К. т. н. Д. Д. Несмелов (✉), д. т. н. С. С. Орданьян, д. х. н. Ю. П. Удалов

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:662.8.055.3

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$

Высокоплотный керамический материал (97 % от теоретической плотности) получен из смеси предварительно измельченных порошков  $W_2B_5$ ,  $ZrB_2$ ,  $SiC$  и  $B_4C$  методом горячего прессования с выдержкой в течение 15 мин при 1850 °С и давлении 30 МПа в атмосфере аргона. Структура и состав материала исследованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и микро-рентгеноспектрального анализа. Определены твердость по Виккерсу (19,3 ГПа), коэффициент трещиностойкости (5,7 МПа·м<sup>1/2</sup>) и предел прочности при изгибе (695 МПа).

**Ключевые слова:** горячее прессование, борид вольфрама, борид циркония, карбид кремния, карбид бора, предел прочности при изгибе, трещиностойкость.

### ВВЕДЕНИЕ

Тугоплавкие бориды переходных металлов широко востребованы в современной технике: они служат в качестве износостойких и теплозащитных покрытий, материалов с высокой абразивной способностью, выполняют роль дисперсионно-упрочняющих добавок в металлических сплавах, входят в состав композиционных керамик конструкционного назначения. Высокий уровень температуры плавления, химическая и радиационная стойкость боридов открывают перспективу их использования в условиях экстремально высоких температур, химически агрессивных жидких и газообразных сред [1–3].

Для создания керамических материалов с высокой твердостью, прочностью, износостойкостью и абразивной способностью используются системы  $MeB_2-SiC$  [4–11],  $MeB_2-B_4C$  [12–20] и  $MeB_2-SiC-B_4C$  [21–34]. Диаграммы состояния таких систем относятся к эвтектическому типу [2, 3, 35–37], что позволяет значительно снизить температуру спекания гетерофазного композита по сравнению с температурой спекания индивидуальных боридов и карбидов, которая, например, для карбида бора составляет около 2200 °С [38]. Неоднократно описанные в литературе специфические эффекты активирования

спекания, ограничения роста зерен в эвтектических системах в твердой фазе при  $T < T_{эвт}$  [2, 3, 21, 22, 24, 26] и получения направленно закристаллизованных структур из расплава при  $T > T_{эвт}$  [11, 32–34] легли в основу новых принципов разработки материалов для экстремальных условий эксплуатации.

Акцентирование внимания исследователей на системах с участием ковалентных карбидов связано с присущим им сочетанием высокой твердости, низкой плотности и высокой износостойкости. При плотности карбида бора 2,52 г/см<sup>3</sup> его твердость по Виккерсу составляет около 45 ГПа [39, 40]. Бориды переходных металлов несколько уступают ковалентным карбидам в твердости. Кроме того, они имеют более высокую плотность, что ограничивает их применение в таких областях, где важен низкий вес изделий, например в авиационно-космической технике. Однако более высокие значения модуля Юнга, прочности и трещиностойкости боридов переходных металлов позволяют при создании композитов с  $SiC$  и  $B_4C$  добиваться повышения низкой механической прочности и трещиностойкости, сохраняя приемлемый уровень плотности.

Одним из боридов, имеющих высокий модуль Юнга ( $E = 775$  ГПа), является  $W_2B_5$ , традиционная брутто-формула которого в некоторых работах была уточнена и записана в виде  $W_2B_4$  [41, 42]. Квазибинарные системы с участием  $W_2B_5$ , ковалентных карбидов и тугоплавких боридов  $W_2B_5-SiC$ ,  $W_2B_5-B_4C$  и  $W_2B_5-ZrB_2$  также относятся к эвтектическому типу, причем следует отметить, что эвтектические температуры



Д. Д. Несмелов

E-mail: dnesmelov@yandex.ru

в этих системах относительно низкие: 2057, 2127 и 2180 °С соответственно публикациям [37, 43, 44]. Дальнейшее увеличение количества компонентов в эвтектике будет приводить к еще большему снижению эвтектической температуры, как это было показано в статье [45] на примере системы SiC–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–LaB<sub>6</sub>. Это обеспечивает возможность получения поликристаллических материалов, спеченных до плотного состояния при технологически достижимых температурах.

Однако с увеличением числа компонентов системы все возрастающую роль начинает играть геометрический фактор: обязательным условием реализации эвтектического взаимодействия является непосредственный контакт всех фаз, входящих в эвтектику. Представляет интерес оценить, насколько возможно традиционными для порошковой металлургии методами (помол – смешение – формование – спекание) получить многокомпонентную смесь порошков с равномерным распределением в объеме частиц всех фаз. Простейшая оценка средствами комбинаторики дает представление о сложности возникновения в структуре материала равномерного распределения: даже двумерная модель, включающая частицы трех равнозначных компонентов, расположенных вокруг четвертого, дает 12 различных комбинаций взаимного распределения частиц:

$$P = (n - 1)! \cdot n \cdot 2, \quad (1)$$

где  $P$  — число перестановок (комбинаций);  $n$  — количество частиц, расположенных вокруг центральной; 2 — множитель, учитывающий возможное «зеркальное» расположение частиц.

В настоящей работе методом горячего прессования получен многокомпонентный керамический материал на основе W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> и термодинамически совместимых с ним тугоплавких высокотвердых фаз SiC, B<sub>4</sub>C и ZrB<sub>2</sub>. Цель настоящей работы — исследование структуры и механических свойств горячепрессованного композита в четырехкомпонентной системе, оценка присутствия в структуре спеченного поликристалла межзеренных границ, на которых контактируют все входящие в состав керамики фазы.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали коммерческие порошки металлического вольфрама (99,9 %), аморфного бора (99 %), диборида циркония и карбида бора (не менее 98 %) производства ОАО «ДЗХР» и порошок SiC марки Sika Tech GC13 (99,5 % SiC) производства Saint-Gobain. Из порошков вольфрама и бора прямым взаимодействием элементов в вакууме при 1650 °С получали W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Средний размер частиц порошков боридов и карбидов составлял 7–13 мкм.

Приготовление смеси порошков W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–ZrB<sub>2</sub>–SiC–B<sub>4</sub>C в объемном соотношении 50:25:12,5:12,5

проводили с помощью совместного помола в футерованной износостойким полиуретаном вибрационной мельнице мелющими телами из B<sub>4</sub>C в среде растворителя БР-2 в течение 40 ч до достижения среднего диаметра частиц  $d_{50} = 1,2\text{--}1,4$  мкм, определенного методом лазерной дифракции. Массовое соотношение материала ( $M$ ), среды помола ( $F$ ) и мелющих тел ( $B$ ) составляло  $M:F:B = 1:1:10$ . Увеличение концентрации карбида бора в смеси за счет износа мелющих тел составляло 2 %, что было учтено при расчете навесок.

Горячее прессование экспериментальных образцов осуществляли на прессе Thermal Technology HP20-3560-20 при температуре изотермической выдержки 1850 °С и давлении 30 МПа в течение 15 мин в защитной среде аргона. Использовали графитовые пресс-формы с защитным покрытием из гексагонального нитрида бора с внутренним диаметром 35 мм. После горячего прессования извлеченные из пресс-формы образцы очищали на алмазном шлифовальном круге от внешнего слоя, загрязненного углеродом, бором и азотом.

Плотность и открытую пористость горячепрессованных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Относительную плотность рассчитывали как отношение гидростатической плотности к теоретическому значению  $\rho_{\text{гидр}}/\rho_{\text{теор}}$ . Значение теоретической плотности гетерофазного состава рассчитывали по правилу аддитивности.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (Cu K<sub>α</sub>-излучение с Ni-фильтром, шаг по  $2\theta = 0,01^\circ$ ), программы QualX2.0 и баз дифракционных стандартов ICDD PDF-2 и Crystallography Open Database (COD).

Оценку параметров кристаллической решетки проводили с использованием условия Вульфа – Брэгга ( $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ , где  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей,  $\lambda = 1,540593$  Å;  $d_{hkl}$  — расстояние между параллельными плоскостями узлов пространственной решетки кристалла;  $\theta$  — угол между отражающей плоскостью и падающим лучом) и формулы для расчета параметров элементарной ячейки гексагональной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

где  $h, k, l$  — дифракционные индексы отражения;  $a, c$  — постоянные решетки.

Анализ микроструктуры горячепрессованных материалов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3SBH; микрорентгеноспектральный анализ элементного состава образцов осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперси-

онного микроанализатора Aztec X-Act (Oxford Instruments). Статистическую оценку концентрации компонентов спеченного материала по площади фаз на СЭМ-снимках образцов проводили с помощью программного комплекса анализа изображений Thixomet Lite.

Твердость  $HV$  горячепрессованных образцов определяли методом индентирования алмазной пирамиды Виккерса с нагрузкой 19,6 Н с использованием твердомера ПМТ-3 с расширенным диапазоном нагрузок и рассчитывали по формуле

$$HV = 1,854 \frac{P}{D^2}, \quad (2)$$

где  $P$  — нагрузка, Н;  $D$  — диагональ отпечатка, мкм.

Критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  (трещиностойкость) определяли по длине радиальных трещин, образовавшихся при индентировании алмазной пирамиды по формуле

$$K_{Ic} = 0,0889 \sqrt{\frac{HV \cdot P}{4l}}, \quad (3)$$

где  $l$  — длина трещины от вершины отпечатка.

Предел прочности при изгибе определяли с использованием схемы трехточечного изгиба при помощи универсальной разрывной машины Shimadzu AG-50kNXD.

Моделирование поверхности ликвидус и расчет эвтектической температуры и концентрации компонентов в квазитройных системах, входящих в состав четырехкомпонентной системы  $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$ , проводили с использованием программного комплекса Diatris 1.2 по методике, описанной в публикации [46].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный в рамках модели регулярных растворов термодинамический расчет (см. таблицу) показал, что температура эвтектики во всех исследуемых системах значительно ниже температуры эвтектики в соответствующих квазибинарных системах.

Если предположить существование в системе четырехкомпонентной эвтектики, то температура ее плавления должна быть

### Эвтектические температуры и концентрации компонентов в квазитройных системах в объеме системы $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$

Система	Концентрация компонентов в эвтектике, мол. %	Температура тройной эвтектики, °С
$SiC-B_4C-W_2B_5$	20,9 : 22,7 : 56,4	1926
$SiC-B_4C-ZrB_2$	41,3 : 43,1 : 15,6	2010
$SiC-ZrB_2-W_2B_5$	25,1 : 12,0 : 62,9	1883
$B_4C-ZrB_2-W_2B_5$	27,3 : 14,3 : 58,4	1984

ниже, чем у наиболее легкоплавкой из рассчитанных тройных эвтектик. На основании полученных расчетных данных была выбрана температура горячего прессования 1850 °С, что на 33 градуса ниже температуры эвтектики в системе  $SiC-ZrB_2-W_2B_5$ .

В результате горячего прессования были получены образцы керамики, средняя относительная плотность которых составила 97 % от теоретического значения.

Микроструктура (рис. 1) представлена относительно крупными зернами  $W_2B_5$  пластинчатой морфологии (их средний размер составляет 5 мкм, а самые крупные достигают 10–12 мкм) и равномерно распределенными между ними зернами  $ZrB_2$  (1–5 мкм) и удлинёнными частицами  $SiC$  (0,5–3,0 мкм). Карбид бора представлен как равномерно распределенными в объеме материала мелкими зернами (0,5–1 мкм), так и более крупными спеченными агломератами (3–5 мкм). Значения объемной концентрации фаз, полученные с помощью анализа площади зерен на снимке, близки к первоначальному составу смеси.

Полученная структура характерна для материалов, спеченных по твердофазному механизму. Однако заметный рекристаллизационный рост зерен всех фаз, в особенности  $W_2B_5$ , за достаточно короткое время изотермической выдержки (15 мин) свидетельствует о высокой

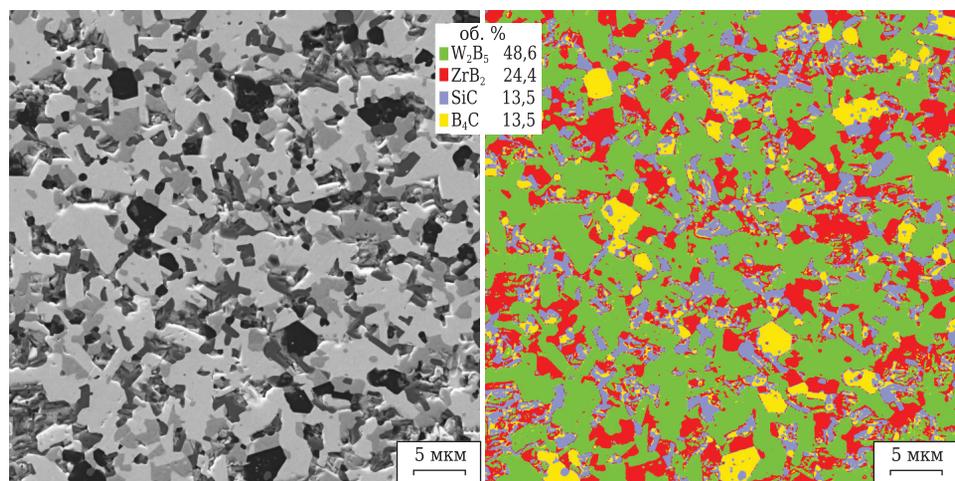


Рис. 1. Микроструктура горячепрессованной керамики  $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$  и результаты анализа объемной концентрации по площади фаз

степени активации диффузионных процессов. Это косвенно указывает на приближение температуры спекания (горячего прессования) к температуре появления жидкой фазы в системе.

Для изучения тройных стыков и оценки присутствия в структуре контактов всех четырех фаз были сделаны СЭМ-снимки межзеренных границ (рис. 2).

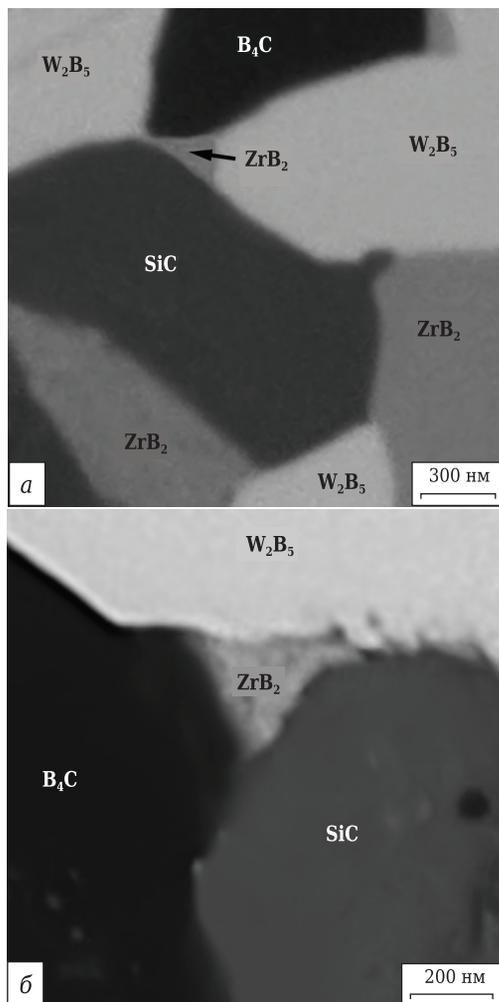


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии межзеренных границ

Установлено, что в структуре материала в основном присутствуют тройные стыки, в которых одной из фаз практически всегда является  $W_2B_5$  (см. рис. 2, а). Это связано с достаточно высоким объемным содержанием  $W_2B_5$  в составе керамики. В структуре также присутствует небольшое количество участков, где в непосредственном контакте находятся зерна всех четырех фаз, однако более распространенной конфигурацией является заполнение тройного стыка наноразмерным кристаллитом четвертой фазы (см. рис. 2, б). Экспериментально наблюдаемая структура согласуется с вероятностной оценкой существования четверных контактов с учетом достаточно грубой зернистости и относительно малой концентрации SiC и  $B_4C$ . Можно утверждать, что в поликристалле с зернами микрометрового размерного диапазона создаются неблагоприятные условия для контактного плавления четырехкомпонентной эвтектики. Более вероятным сценарием является сочетание различных тройных эвтектик.

Спектры рентгеновской дифракции горячепрессованной керамики показаны на рис. 3. Рефлексы гексагональных  $W_2B_5$  и  $ZrB_2$  заметно превосходят по интенсивности пики  $\alpha$ -SiC и ромбоздрического  $B_4C$ .

Непропорционально интенсивный рефлекс ( $25,7^\circ$  по  $2\theta$ ) от атомной плоскости (004)  $W_2B_5$  указывает на возникновение текстуризации. Вероятно, преимущественная ориентация кристаллов борида вольфрама сформировалась в условиях одностороннего приложения давления в процессе горячего прессования при температурах, близких к плавлению. Текстуризация других фаз не наблюдается.

Пики  $ZrB_2$  несколько смещены относительно стандарта, что становится хорошо заметно уже при средних углах  $2\theta$ . На вставке на рис. 3 показан фрагмент спектра от  $57,5$  до  $59,5^\circ$ , демонстрирующий смещение рефлекса  $ZrB_2$  (110). Параметры элементарной ячейки  $ZrB_2$   $a$  и  $c$  составляют  $3,1438 \text{ \AA}$  и  $3,5106 \text{ \AA}$  (стандарные зна-

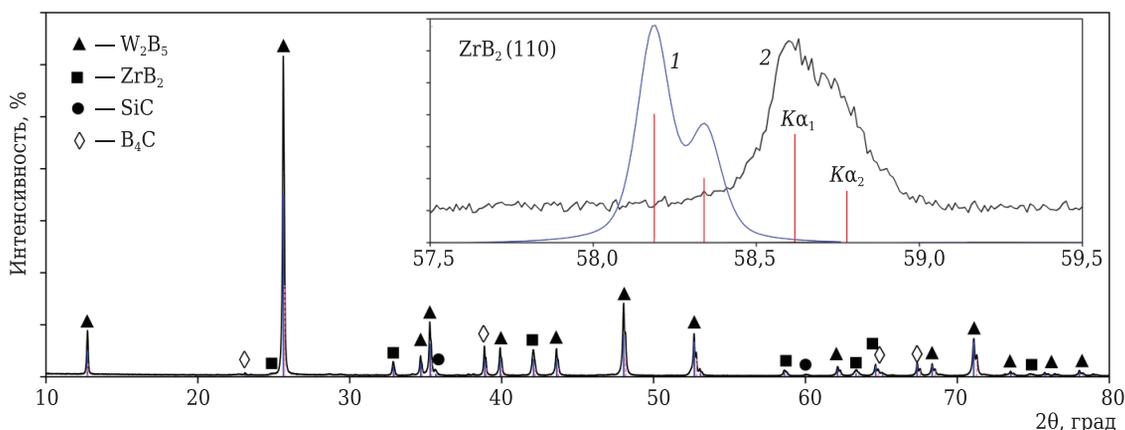


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции горячепрессованной керамики  $W_2B_5$ - $ZrB_2$ -SiC- $B_4C$

чения  $a = 3,1687 \text{ \AA}$  и  $c = 3.53002 \text{ \AA}$ ). Изменение параметров элементарной ячейки может указывать на образование твердых растворов.

Среднее значение  $HV$  (рис. 4) по десяти измерениям при нагрузке на индентор 19,6 Н составило 19,3 ГПа, что ниже аддитивного значения (28 ГПа), рассчитанного с использованием литературных данных о микротвердости фаз [40]. Значение  $K_{Ic}$  горячепрессованной керамики  $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$ , определенное по длине радиальных трещин, составило  $5,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Среднее значение предела прочности при трехточечном изгибе составило 695 МПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горячим прессованием с выдержкой в течение 15 мин при 1850 °С и давлении 30 МПа в атмосфере аргона из смеси предварительно вибрационно измельченных порошков  $W_2B_5$ ,  $ZrB_2$ ,  $SiC$  и  $B_4C$  получен высокоплотный керамический материал (97 % от теоретической плотности).

Структура керамики  $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$  характерна для материалов, спеченных по твердофазному механизму с высокой степенью активации диффузионных процессов, что косвенно указывает на приближение температуры горячего прессования к температуре появления жидкой фазы в системе.

Установлено, что в структуре материала в основном присутствуют тройные стыки, в которых одной из фаз практически всегда является  $W_2B_5$  и в меньшей степени присутствуют тройные стыки, заполненные наноразмерным кристаллитом четвертой фазы.

По наличию в спектрах рентгеновской дифракции непропорционально интенсивного рефлекса (004) обнаружена текстуризация  $W_2B_5$ ,

## Библиографический список

1. **Akopov, G.** Perspective: superhard metal borides: a look forward / G. Akopov, L. E. Pangilinan, R. Mohammadi [et al.] // *APL Materials*. — 2018. — Vol. 6, № 7. — P. 070901.
2. **Ordanyan, S. S.** Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions / S. S. Ordanyan, S. V. Vikhman, D. D. Nesmelov [et al.] // *Advances in Science and Technology*. — 2014. — Vol. 89. — P. 47–56.
3. **Ordanyan, S. S.** Revisiting the structure of  $SiC-B_4C-Me^d B_2$  systems and prospects for the development of composite ceramic materials based on them / S. S. Ordanyan, D. D. Nesmelov, D. P. Danilovich, Yu. P. Udalov // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. — 2017. — Vol. 58, № 5. — P. 545–551.
4. **Орданьян, С. С.** О строении систем  $SiC-B_4C-Me^d B_2$  и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, Д. П. Данилович, Ю. П. Удалов // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. — 2016. — № 4. — С. 41–50.
4. **Zhang, H.** Pressureless sintering of  $ZrB_2-SiC$  ceramics: the effect of  $B_4C$  content / H. Zhang, Y. Yan, Z. Huang [et al.] // *Scripta Mater*. — 2009. — Vol. 60, № 7. — P. 559–562.

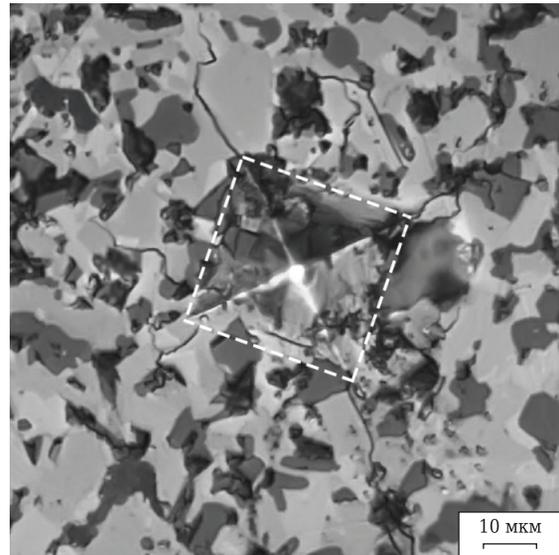


Рис. 4. Оптическая микрофотография структуры керамики  $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$  с отпечатком пирамиды Виккерса под нагрузкой 19,6 Н

вероятно инициированная односторонним приложением нагрузки прессования. Смещение дифракционных пиков  $ZrB_2$  указывает на образование твердого раствора.

Высокий уровень механических характеристик ( $HV = 19,3 \text{ ГПа}$ ,  $K_{Ic} = 5,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  и предела прочности при изгибе 695 МПа) горячепрессованной керамики  $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$  позволяют рассматривать ее в качестве перспективного конструкционного материала для экстремальных условий эксплуатации.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10180.

5. **Zhang S. C.** Pressureless sintering of  $ZrB_2-SiC$  ceramics / S. C. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 91, № 1. — P. 26–32.
6. **Nayebi, B.** Influence of vanadium content on the characteristics of spark plasma sintered  $ZrB_2-SiC-V$  composites / B. Nayebi, Z. Ahmadi, M. S. Asl [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2019. — Vol. 805. — P. 725–732.
7. **Watts, J.** Mechanical characterization of  $ZrB_2-SiC$  composites with varying  $SiC$  particle sizes / J. Watts, G. Hilmas, W. G. Fahrenholtz // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 94, № 12. — P. 4410–4418.
8. **Monteverde, F.** Ultra-high temperature  $HfB_2-SiC$  ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering / F. Monteverde // *J. Alloys Compd.* — 2007. — Vol. 428, № 1/2. — P. 197–205.
9. **Monteverde, F.** Microstructure and properties of an  $HfB_2-SiC$  composite for ultra high temperature applications / F. Monteverde, A. Bellosi // *Advanced Engineering Materials*. — 2004. — Vol. 6, № 5. — P. 331–336.
10. **Licheri, R.** Synthesis, densification and characterization of  $TaB_2-SiC$  composites / R. Licheri, R.

Orrù, C. Musa [et al.] // *Ceram. Int.* — 2010. — Vol. 36, № 3. — P. 937–941.

11. **Zhang, H.** A novel microstructural design to improve the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) / H. Zhang, D. D. Jayaseelan, I. Bogomol [et al.] // *J. Alloys Compds.* — 2019. — Vol. 785. — P. 958–964.

12. **Yamada, S.** Sintering behavior of B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> ceramics / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // *Journal of Materials Science Letters.* — 2002. — Vol. 21, № 18. — P. 1445–1447.

13. **Yamada, S.** Densification behaviour and mechanical properties of pressureless-sintered B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> ceramics / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // *Journal of Materials Science.* — 2002. — Vol. 37, № 23. — P. 5007–5012.

14. **Yamada, S.** B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> composites with improved mechanical properties / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23, № 3. — P. 561–565.

15. **Li, X.** Pressureless sintering of boron carbide with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> as sintering additive / X. Li, D. Jiang, J. Zhang [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 34, № 5. — P. 1073–1081.

16. **Demirskiy, D.** In situ fabrication of B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub> eutectic composites by spark-plasma sintering / D. Demirskiy, Y. Sakka // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97, № 8. — P. 2376–2378.

17. **Demirskiy, D.** Fabrication, microstructure and properties of in situ synthesized B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub> eutectic composites by spark plasma sintering / D. Demirskiy, Y. Sakka // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* — 2015. — Vol. 123, № 1433. — P. 33–37.

18. **Demirskiy, D.** High-strength B<sub>4</sub>C-TaB<sub>2</sub> eutectic composites obtained via in situ by spark plasma sintering / D. Demirskiy, Y. Sakka, O. Vasyukiv // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 99, № 7. — P. 2436–2441.

19. **Radev, D. D.** Pressureless sintering of boron carbide-based superhard materials / D. D. Radev // *Solid State Phenomena.* — Trans Tech Publications Ltd, 2010. — Vol. 159. — P. 145–148.

20. **Radev, D.** Synthesis of boron carbide by reactive-pulsed electric current sintering in the presence of tungsten boride / D. Radev, I. Avramova, D. Kovacheva [et al.] // *Int. J. Applied Ceram. Technol.* — 2016. — Vol. 13, № 6. — P. 997–1007.

21. **Grigor'ev, O. N.** Synthesis and properties of ceramics in the SiC-B<sub>4</sub>C-MeB<sub>2</sub> system / O. N. Grigor'ev, G. A. Gogotsi, Y. G. Gogotsi [et al.] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* — 2000. — Vol. 39, № 5/6. — C. 239–250.

22. **Udalov, Yu. P.** Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the system B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub> / Yu. P. Udalov, E. E. Valova, S. S. Ordan'yan // *Refractories.* — 1995. — Vol. 36, № 8. — P. 233, 234.

**Удалов, Ю. П.** Получение и абразивные свойства эвтектических композиций в системе B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub> / Ю. П. Удалов, Е. Е. Валова, С. С. Орданьян // *Огнеупоры.* — 1995. — № 8. — С. 2, 3.

23. **Li, W. J.** Preparation of directionally solidified B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties / W. J. Li, R. Tu, T. Goto // *Materials transactions.* — 2005. — Vol. 46, № 9. — P. 2067–2072.

24. **Chalgin, A. V.** Principles of technology and mechanical properties of structural ceramics based on

the ternary system SiC-B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> / A. V. Chalgin, S. V. Vikhman, S. S. Ordan'yan [et al.] // *MRS Proceedings.* Cambridge University Press. — 2015. — Vol. 1765. — imrc2014 s4a-o015.

25. **Kotsar', T. V.** Combined carbothermal synthesis of powders in the B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub> system / T. V. Kotsar', D. P. Danilovich, S. S. Ordan'yan [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 174–178.

**Коцарь, Т. В.** Совместный карботермический синтез порошков в системе B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub> / Т. В. Коцарь, Д. П. Данилович, С. С. Орданьян [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 3. — С. 139–143.

26. **Kotsar, T. V.** Glass-ceramic precursors in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> systems (M — Ti, Zr, Cr) as a source for producing fine-dispersed mixtures of high-melting carbides and borides / T. V. Kotsar, D. P. Danilovich, S. S. Ordan'yan // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 100–105.

**Коцарь Т. В.** Стеклокристаллические прекурсоры в системах B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, где M — Ti, Zr, Cr, как источник получения высокодисперсных смесей тугоплавких карбидов и боридов / Т. В. Коцарь, Д. П. Данилович, С. С. Орданьян // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 2. — С. 46–51.

27. **Yin, S. P.** Spark plasma sintering of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-SiC composite ceramics using B<sub>4</sub>C, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Si as starting materials / S. P. Yin, Z. H. Zhang, X. W. Cheng [et al.] // *Ceram. Int.* — 2018. — Vol. 44, № 17. — P. 21626–21632.

28. **Zhang, X.** Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-SiC composites toughened by composite structural toughening phases / X. Zhang, Z. Zhang, W. Wang [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2017. — Vol. 100, № 7. — P. 3099–3107.

29. **He, Q.** Microstructures and mechanical properties of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-SiC composites fabricated by ball milling and hot pressing / Q. He, A. Wang, C. Liu [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2018. — Vol. 38, № 7. — P. 2832–2840.

30. **Zhang, X.** High-performance B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-SiC composites with tuneable properties fabricated by reactive hot pressing / X. Zhang, Z. Zhang, Y. Liu [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2019. — Vol. 39, № 10. — P. 2995–3002.

31. **Liu, Y.** Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-SiC composites fabricated by spark plasma sintering / Y. Liu, X. Wu, M. Liu [et al.] // *Ceram. Int.* — 2020. — Vol. 46, № 3. — P. 3793–3800.

32. **Tu, R.** Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C-HfB<sub>2</sub>-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting / R. Tu, N. Li, Q. Li [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 36, № 4. — P. 959–966.

33. **Tu, R.** Preparation of B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub>-SiC ternary eutectic composites by arc melting and their properties / R. Tu, N. Li, Q. Z. Li [et al.] // *Mater. Res. Innov.* — 2015. — Vol. 19, № sup10. — P. S10-26-S10-29.

34. **Upatov, M.** 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 / M. Upatov, J. Vleugels, Y. Koval [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2021. — Vol. 41, № 2. — P. 1189–1196.

35. **Орданьян, С. С.** О закономерностях взаимодействия в системах B<sub>4</sub>C-Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> / С. С. Орданьян // *Неорганические материалы.* — 1993. — № 5. — С. 15–17.

36. **Орданьян, С. С.** Закономерности взаимодействия в системах SiC-Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> / С. С. Орданьян // *Журнал прикладной химии.* — 1993. — Т. 66, № 11. — С. 2439–2444.

37. **Орданьян, С. С.** Строение политермического разреза SiC–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> системы В–С–Si–W / С. С. Орданьян, С. В. Вихман, М. Н. Кузнецов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 12. — С. 2–4.
38. **Kumazawa, T.** Pressureless sintering of boron carbide ceramics / T. Kumazawa, T. Honda, Y. Zhou [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 2008. — Vol. 116, № 1360. — P. 1319–1321.
39. **Skorokhod, V. V.** Processing, microstructure, and mechanical properties of B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> particulate sintered composites. Part I. Pressureless sintering and microstructure evolution / V. V. Skorokhod // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2000. — Vol. 39, № 7/8. — P. 414–423.
40. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.
41. **Frotscher, M.** M<sub>2</sub>B<sub>5</sub> or M<sub>2</sub>B<sub>4</sub>? A reinvestigation of the Mo/B and W/B system / M. Frotscher, W. Klein, J. Bauer [et al.] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 2007. — Bd 633, № 15. — S. 2626–2630.
42. **Liang, Y.** Thermodynamic identification of tungsten borides / Y. Liang, X. Yuan, W. Zhang // Physical Review B. — 2011. — Vol. 83, № 22. — Article № 220102.
43. **Орданьян, С. С.** Фазовые равновесия в системе В<sub>4</sub>С–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> / С. С. Орданьян, А. А. Болдин, Е. В. Прилуцкий // Журнал прикладной химии. — 2000. — Т. 73, № 12. — С. 2128–2130.
44. **Ordan'yan, S. S.** Phase diagram of the W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–ZrB<sub>2</sub> system / S. S. Ordan'yan, A. A. Boldin, S. S. Suvorov [et al.] // Inorganic materials. — 2005. — Vol. 41, № 3. — P. 232–234.
45. **Ordan'yan, S. S.** The system SiC–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–LaB<sub>6</sub> / S. S. Ordan'yan, D. D. Nesmelov, S. V. Vikhman // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 5. — P. 391–393.
- Орданьян, С. С.** Система SiC–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–LaB<sub>6</sub> / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, С. В. Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 10. — С. 54–56.
46. **Udalov, Y.** The program of calculation of fusibility curves of triple systems DIATRIS 1.2 (Algorithm, interface, and technical application) / Y. Udalov, Y. Morozov // 6th Intern. School-Conf. «Phase diagrams in materials science. — 2001. — P. 58, 59. ■

Получено 16.12.20

© Д. Д. Несмелов, С. С. Орданьян,  
Ю. П. Удалов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.  
г. Чикаго, США

**Тезисы докладов по основным темам:**

- Огнеупоры:
  - для черной металлургии
  - для цветной металлургии
  - для цементной промышленности
  - для стекольной промышленности
  - для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей



**[www.Unitecr2021.org](http://www.Unitecr2021.org)**