Обзорная статья

Д. т. н. **С. С. Орданьян** (✉), к. т. н. **Д. Д. Несмелов**, **А. И. Овсиенко**

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

УДК 666.3:546.28].046.44

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТОВ B_4C–SiC–Si(Al)

Проанализировано формирование фаз в процессе реакционного спекания материалов на основе карбида бора в присутствии расплавов кремния, алюминия или смеси кремния с алюминием. Рассмотрено межфазное взаимодействие, приведены данные о температурах плавления (разложения) и кристаллографические данные о кристаллических фазах в рассматриваемых системах. Обсуждены способы уменьшения содержания Si и Al_4C_3 в составе реакционно-спеченного материала из-за их негативного влияния на его физико-химические свойства.

Ключевые слова: *реакционное спекание, реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора, пропитка, борокарбиды, расплав.*

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды бора и кремния широко используются при разработке материалов, для эксплуатации которых важны их уникальные физические свойства — твердость, износостойкость, жаростойкость и жаропрочность. Порошковая (керамическая) технология получения ковалентных карбидов осложняется их трудной спекаемостью, что требует применения таких приемов, как горячее прессование и электроимпульсное спекание (SPS) [1–4]. Однако создание крупногабаритных и сложных по форме изделий с применением указанных методов проблематично.

Разработаны методы реакционного спекания, основанные на возможности пропитывать прессовки из порошков SiC–C, B_4C, B_4C–C, B_4C–SiC или B_4C–SiC–C расплавом кремния [5–12]. Эффективность пропитки определяется общей пористостью прессовки, размером пор, способных наполняться расплавом, а также смачиваемостью частиц карбидов и углерода жидким кремнием. Температура расплава кремния превышает 1450 °C, что не исключает протекания сложных процессов взаимодействия между компонентами неравновесной системы. Также известны методы пропитки пористых заготовок из порошка B_4C и смеси B_4C–SiC расплавом Al [13–17] и Al совместно с Si [18]. При взаимодействии B_4C с расплавом Al также вероятно протекание сложных процессов, сопровождающихся образованием новых фаз. Возможность пропитки B_4C расплавом Al связана в первую очередь с низкой температурой плавления Al (660 °C), но ограничена плохой смачиваемостью в системе B_4C–$Al_ж$ при температуре ниже 1000 °C.

Анализ фазовых равновесий и свойств кристаллических фаз в объеме системы Al–B–C–Si представляет важную для практики задачу, так как является необходимым условием для рационального планирования и проектирования свойств, структуры и состава реакционно-спеченных композитов B_4C/Si (рис. 1, разрез I), B_4C–SiC/Si (см. рис. 1, разрез I′), B_4C/Al (см. рис. 1, разрез II), B_4C–SiC/Al (см. рис. 1, разрез II′), B_4C/Al–Si (см. рис. 1, разрез III) и B_4C–SiC/Al–Si (см. рис. 1, разрез III′).

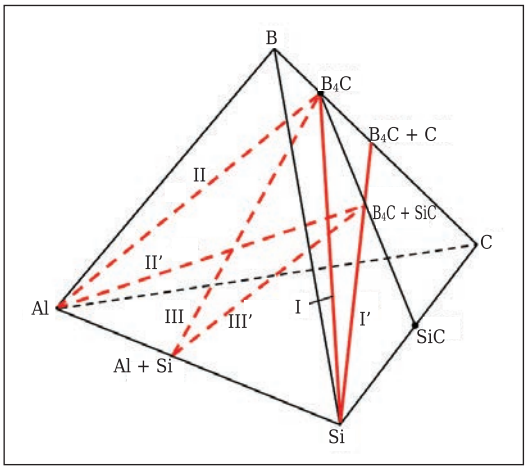

Рис. 1. Разрезы «исходный состав прессовки – пропитывающий расплав» в системе Al–B–C–Si

✉
С. С. Орданьян
E-mail: ceramic-department@yandex.ru

ФАЗЫ В СИСТЕМЕ B–C–Si

В соответствии со строением системы B–C–Si (рис. 2), B_4C сосуществует с углеродом, SiC и силицидами бора: изоструктурным карбиду бора SiB_3, а также SiB_6 и SiB_n, где $n \approx 23–36$ [19] (табл. 1).

В процессе реакционного спекания происходит пропитка прессовки из смеси B_4C + C заданного состава расплавом Si, количество которого в пропитываемом образце определяется параметрами его пористой структуры — объемом пор и их размерными характеристиками. Температура процесса пропитки (1450–1800 °C) может существенно превышать температуру плавления кремния 1414 °C. Это связано с необходимостью снижения вязкости расплава Si и улучшения смачивания B_4C и C для облегчения капиллярной пропитки.

Точка B_4C + C на треугольнике концентраций (см. рис. 2) и в тетраэдре Al–B–C–Si (см. рис. 1) соответствует условному исходному составу пропитываемой заготовки. Разрез Si–(B_4C + C) (см. рис. 1 и 2, разрез I′) пересекает область трехфазного равновесия B_4C–SiC–SiB_3, что предопределяет появление в образце новых фаз в зависимости от количества введенного расплава Si. В объеме образца, пропитанного расплавом Si (T > 1450 °C), помимо SiC и B_4C появляются дополнительные частицы SiC и силицидов бора различной стехиометрии, между которыми при выдержке устанавливается равновесие. На фазовой диаграмме в пределах области B_4C–SiC–SiB_3 (SiB_6, SiB_n) протекают сложные реакции взаимодействия $Si_ж$ с B_4C и C. Появляется SiC при взаимодействии введенных C и Si; B_4C взаимодействует с расплавом Si с образованием твердого раствора $B_4C_{1-x}Si_x$ и выделением C, который является основой для возникновения вторичного высокодисперсного SiC:

$$B_4C + Si \rightarrow B_4C_{1-x}Si_x + C, \quad (1)$$

$$C + Si \rightarrow SiC. \quad (2)$$

Постоянное вытеснение углерода из B_4C кремнием приводит к образованию твердого раствора по разрезам B_4C–SiB_3, B_4C–SiB_6 и B_4C–SiB_n и, как следствие, области сосуществования SiC с фазой переменного состава $B_4C_{1-x}Si_x$. Следовательно, в системе (см. рис. 2) появляется квазибинарный разрез SiC–SiB_3, в котором реализуется плавление по эвтектическому механизму.

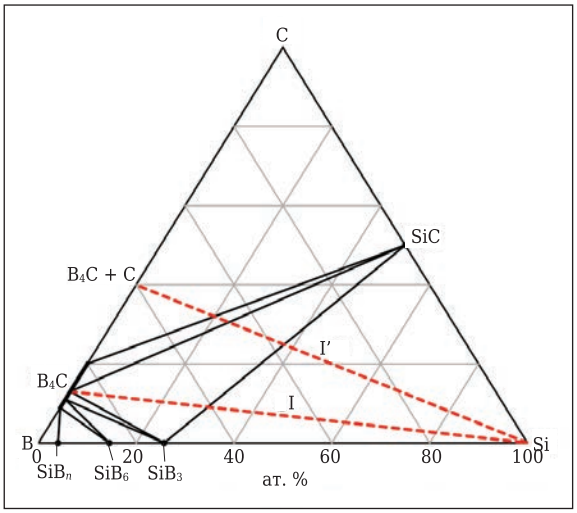

Рис. 2. Треугольник концентраций B–C–Si с выделенными разрезами Si–B_4C и Si–(B_4C + C)

Если реакционному спеканию подвергать объекты из чистого B_4C (см. рис. 1 и 2, разрез I), то в продуктах реакции появляются фазы высокодисперсного SiC и твердого раствора $B_4C_{1-x}Si_x$ вплоть до «чистого» $SiB_{3...n}$ при соответствующем составе (при отсутствии кинетических ограничений).

В реальных условиях исходные составы содержат свободный C (см. рис. 1 и 2, разрез I′ Si – B_4C + C), и равновесие в системе при заданных условиях (дисперсности SiC и температуре пропитки) не достигается, так как часть введенного Si остается в свободном состоянии и содержит примеси B и C. Кристаллизуясь в порах, остаточный Si негативно влияет на физико-механические свойства материала, снижая его твердость и трещиностойкость. Снижение количества свободно-

Таблица 1. **Стабильные кристаллические двойные и тройные фазы в системе B–C–Si [6, 19–28]**

Фаза	Температура плавления (разложения), °C	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Плотность, г/см³	Твердость, ГПа
B_4C ($B_{13}C_2$)	2450	$R\bar{3}m$	a = 0,5651÷0,5607; c = 1,2196÷1,2095	2,52	*HV* 40–49
$B_{12}(B,C,Si)_3$*	Нет данных	$R\bar{3}m$	a > 0,5617; c > 1,2137	2,33	*HV* 12
α-SiC (6H)	2760–2830	$P6_3/mc$	a = 0,30807; c = 1,51174	3,22	*HV* 31–33
β-SiC (3C)	2000	$R\bar{4}3m$	a = 0,43581		
SiB_3 ($SiB_{2,89}$)	1270	$R\bar{3}m$	a = 0,632÷0,635; c = 1,269÷1,275	2,52	*HV* 53,52
SiB_6	1850	$Pnnm$	a = 1,4397; b = 1,8318; c = 0,9911	2,43	*HK* 19,1
SiB_n ($n \approx 23$)	2037	$R\bar{3}m$	a = 1,101; c = 2,390	Нет данных	

* Твердый раствор на основе B_4C.

го Si до содержания 8–10 об. % возможно путем уменьшения пористости исходных прессовок до оптимального значения ~ 25 % [6, 29].

В составе реакционно-спеченных композитов на основе B_4C практически отсутствуют фазы силицидов бора. Это связано с механизмом взаимодействия B_4C с расплавом кремния по реакции (1): B_4C растворяется в расплаве Si; в момент достижения перенасыщения раствора на поверхность «первичного» зерна B_4C осаждаются высокодисперсные частицы твердого раствора $B_4C_{1-x}Si_x$. Выделяющийся при этом C расходуется на образование SiC по реакции (2). Процесс растворения – осаждения продолжается до тех пор, пока формирующаяся оболочка $B_4C_{1-x}Si_x$ не изолирует ядро B_4C от расплава Si, прервав тем самым взаимодействие по реакциям (1) и (2). В результате конечный состав оболочки представлен фазами $B_4C_{1-x}Si_x$, SiC и элементарным Si [6, 29, 30]. Морфология этого слоя зависит от условий процесса реакционного спекания и от вида источника углерода: свободного C или углерода в составе B_4C. В последнем случае формируется структура, самоармированная пластинчатыми частицами SiC и обладающая повышенными физико-механическими характеристиками [6, 31].

ФАЗЫ В СИСТЕМЕ B–C–Al

Диаграмма состояния системы B–C–Al [32–35] (рис. 3) имеет более сложное строение, чем рассмотренная выше система B–C–Si. Можно выделить несколько областей трехфазного равновесия между B_4C и борокарбидами алюминия различной стехиометрии.

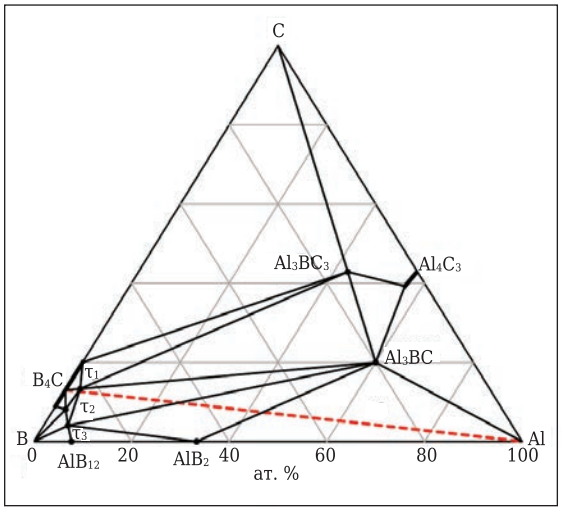

Рис. 3. Треугольник концентраций B–C–Al с выделенным разрезом Al–B_4C

Двойные и тройные фазы (табл. 2) в системе B–C–Al имеют существенные различия в температурах плавления (разложения). Например, для AlB_2 температура разложения по перитектической реакции:

$$AlB_2 \rightarrow L + AlB_{12} \quad (3)$$

составляет 956 °C, тогда как Al_4C_3 перитектически разлагается при 2156 °C:

$$Al_4C_3 \rightarrow L + (C). \quad (4)$$

Таблица 2. **Стабильные кристаллические двойные и тройные фазы в системе Al–B–C*[1] [21, 23, 36–43]**

Фаза	Температура плавления (разложения), °C	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Плотность, г/см³	Твердость, ГПа
AlB_2	956	*P6/mmm*	*a* = 0,3006; *b* = 0,3252	3,19	*HV* 14–23
α-AlB_{12}	2050	$P4_12_12$	*a* = 1,0158; *c* = 1,4270	2,65	*HK* 19,6, *HV* 37
Al_4C_3	2156	$R\bar{3}m$	*a* = 0,3338; *c* = 2,5117	2,36	*HM* 10,0–14,3
Al_3BC_3 (τ_4, «$Al_8B_4C_7$»)	1835–1900	$P\bar{3}c1$	*a* = 0,58997; *c* = 1,5890	2,66	*HV* 20,7 (0,25 Н), *HV* 18,2 (0,5 Н)
Al_3BC (τ_5)	1100	$P\bar{3}c1$	*a* = 0,6050; *c* = 1,1540	2,83	Нет данных
$Al_{2,1}B_{51}C_8$ (τ_1)	Нет данных	*Cmcm*	*a* = 0,5690; *b* = 0,8881; *c* = 0,9100	2,54	*HK* 22,6 (2 Н), *HK* 26 (5 Н)
$AlB_{40}C_4$ (τ_2)	» »	$R\bar{3}m$	*a* = 0,5642; *c* = 1,2367	2,52	*HV* 35
$Al_3B_{48}C_2$ (τ_3)	650*[2]	*Imma*	a_0 = 1,2407; b_0 = 1,2623; c_0 = 1,0144	2,60	*HV* 25,7–30,5 (1 Н), *HV* 33,6 (2 Н)
			a = 1,234; *b* = 1,263; *c* = 0,508		
	Нет данных	$P4_2/nnm$	*a* = 0,885; *c* = 0,508	Нет данных	

Примечание. В скобках указана нагрузка.

*[1] Информация о фазах в системе B–C приведена в табл. 1.

*[2] Температура перехода в высокотемпературную модификацию.

Это обуславливает существенную зависимость фазового состава реакционно-спеченных материалов в системе B_4C–$Al_ж$ не только от исходного состава, но и от температуры спекания. По данным [18, 35–37] можно предложить следующие условные схемы образования фаз в зависимости от температуры реакционного спекания:

$$B_4C + Al \xrightarrow{450–600\ °C} Al_3BC, \quad (5)$$

$$B_4C + Al \xrightarrow{600–700\ °C} AlB_2 + B_4C, \quad (6)$$

$$B_4C + Al \xrightarrow{600–1000\ °C} AlB_2 + Al_2BC, \quad (7)$$

$$B_4C + Al \xrightarrow{1000\ °C} Al_3BC + Al_3B_{48}C_2, \quad (8)$$

$$B_4C + Al \xrightarrow{1000–1300\ °C} Al_{2,1}B_{51}C_8 + Al_4C_3. \quad (9)$$

Однако в реальных условиях реакционное спекание при температурах ниже 1100 °C практически невозможно вследствие высокого значения угла смачивания B_4C расплавом Al. В связи с этим пропитку проводят при ~1200 °C, что обуславливает появление в составе конечного материала как низкотемпературных, так и более тугоплавких фаз, в том числе образовавшихся при взаимодействии продуктов реакций (5)–(9) между собой [37]:

$$Al_3BC + AlB_2 + C \xrightarrow{1095\ °C} Al_4C_3 + B_4C, \quad (10)$$

$$Al_4C_3 + B_4C \xrightarrow{1180\ °C} Al_3BC_3. \quad (11)$$

В ряде случаев для достижения требуемого фазового состава реакционное спекание материалов в системе B_4C–Al проводят в два этапа: 1) пропитка расплавом Al при T_1; 2) отжиг при температуре изотермической выдержки T_2. Как отмечается в [12], для обеспечения достаточно низких значений угла смачивания α B_4C расплавом Al температура пропитки должна приближаться к 1200 °C. Так, при T_1 = 1000 °C за время 100 мин угол смачивания изменяется от α = = 100÷110° до α = 20÷30°, тогда как при T_1 = 1200 °C за то же время угол смачивания снижается от α = 30° до значений, близких к нулю. Температура T_2, наоборот, не должна превышать 1200 °C, чтобы исключить формирование нежелательных фаз, в частности Al_4C_3, по реакциям (9) и (10).

Присутствие в структуре фазы Al_4C_3 приводит к разрушению материала под действием влаги воздуха вследствие гидролиза:

$$Al_4C_3 + 18H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CO_2 + 12H_2, \quad (12)$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4. \quad (13)$$

Образование обладающих большей стойкостью к влаге боридов и борокарбидов алюминия позволяет исключить негативное влияние гидролиза Al_4C_3.

ФАЗЫ В СИСТЕМАХ Al–B–Si и Al–C–Si

В системе Al–B–Si подтверждено существование только одного тройного соединения Al_3SiB_{48} [44] (табл. 3), изоструктурного высокотемпературной модификации фазы $Al_3B_{48}C_2$. В системе Al–C–Si существуют пять тройных фаз (см. табл. 3): Al_4SiC_4, $Al_4Si_2C_5$, Al_8SiC_7, $Al_4Si_3C_6$ и $Al_4Si_4C_7$ [45–47].

В бинарной системе Al–Si при концентрации кремния 12,2 ± 0,1 ат. % расплав появляется при 577 ± 1 °C [48] за счет эвтектического взаимодействия:

$$L \leftrightarrow (Al) + (Si). \quad (14)$$

Следовательно, при пропитке расплавом Al + Si прессовки из B_4C или смеси B_4C + SiC по разрезам III или III' (см. рис. 1) возможно появление жидкой фазы при температуре ниже температуры плавления Al. Как сообщается в [18], добавление Si в расплав Al снижает химическую активность C (растворенного в расплаве или входящего в состав B_4C) по отношению к Al, что обеспечивает ингибирование нежелательной реакции образования Al_4C_3.

В процессе пропитки расплавом Al + Si прессовки из B_4C (см. рис. 1, разрез III) или смеси B_4C + SiC (см. рис. 1, разрез III') вероятно протекание большого количества химических реакций, включая описанные выше (1), (2) и (5)–(9). Минуя промежуточные стадии, можно записать условную реакцию образования карбидов алю-

Таблица 3. **Стабильные кристаллические двойные и тройные фазы в системах Al–Si–B [44] и Al–C–Si*[1] [45–50]**

Фаза	Температура плавления (разложения), °C	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Плотность, г/см³	Твердость, ГПа
Al_4SiC_4	2037	$P6_3mc$	a = 0,325; c = 4,01	3,03	HV 12,7–13,1*[2]
Al_8SiC_7	2000–2100	Нет данных	a = 0,331; c = 1,924	Нет данных	Нет данных
$Al_4Si_2C_5$	1970	$R\bar{3}m$	a = 0,328; c = 2,180	3,04	» »
Al_3SiB_{48}	1500	$P4_2/nnm$	a = 0,891; c = 0,505	Нет данных	HV 24, 34

*[1] Информация о фазах в системах C–Si и B–Si приведена в табл. 1; о фазах в системах Al–B и Al–C — в табл. 2.
*[2] Твердость поликристалла с относительной плотностью 99 %.

миния и кремния и твердого раствора на основе B_4C:

$$Al + Si + B_4C \rightarrow Al_4C_3 + SiC + B_4C_{1-x}Si_x. \quad (15)$$

Образующиеся карбиды, в свою очередь, могут вступать во взаимодействие с образованием стабильной, не склонной к гидролизу фазы Al_4SiC_4 [49, 51]:

$$Al_4C_3 + SiC \xrightarrow{1106\ °C} Al_4SiC_4. \quad (16)$$

Полностью процесс превращения Al_4C_3 в Al_4SiC_4 завершается к 1600 °С. В связи с этим целесообразно получение материала в два этапа (пропитка с последующим отжигом), аналогично описанному выше реакционному спеканию материалов B_4C/Al.

Однако вследствие большого количества конкурирующих процессов образование Al_4SiC_4 не является основным механизмом связывания Al_4C_3, что подтверждается экспериментальными данными. Конечный фазовый состав реакционно-спеченного материала B_4C/Al–Si, по данным [19], включает следующие основные фазы: B_4C, SiC, $Al_8B_4C_7$ (Al_3BC_3), AlB_{12}, Al, AlB_2, Si. Нежелательная фаза Al_4C_3 полностью отсутствует в рентгеновских спектрах при использовании 40 % избытка Si в начальном расплаве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазовый состав реакционно-спеченных материалов на основе B_4C зависит как от состава исходной прессовки и пропитывающего расплава, так и от условий термообработки. Важным требованием к пористости исходных прессовок является обеспечение необходимого минимума объема пор, достаточного для капиллярной пропитки, но исключающего кристаллизацию в порах избыточного количества свободного Si — фазы, снижающей физико-механические характеристики материала. Также при пропитке B_4C расплавом Si сильное влияние на процессы структуро- и фазообразования оказывает вид источника углерода: свободный С или С из состава B_4C.

На достижение заданного фазового состава при пропитке B_4C расплавом Al или Al–Si существенно влияет дополнительная стадия термообработки: отжиг после пропитки. В частности, существует возможность подавлять образование Al_4C_3 или превращать его в более стабильные тройные фазы.

Ряд стабильных двойных и тройных фаз в системе Al–B–C–Si обладает интересным сочетанием высоких значений твердости с низкой плотностью. В зависимости от конкретного фазового состава и структуры реакционно-спеченного B_4C можно в определенных пределах регулировать его важнейшие характеристики: твердость, трещиностойкость, предел прочности, модуль Юнга, подверженность гидролизу на воздухе, стойкость к окислению при высоких температурах и др.

* * *

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00863-А.

Библиографический список

1. ***Suri, A. K.*** Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / *A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber* [et al.] // Int. Mater. Rev. — 2010. — Vol. 55, № 1. — P. 4–40. http://dx.doi.org/10.1179/095066009X12506721665211

2. ***Thevenot, F.*** Boron carbide — a comprehensive review / *F. Thevenot* // J. Europ. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 6, № 4. — P. 205–225. https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K

3. ***Андриевский Р. А.*** Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / *Р. А. Андриевский* // Успехи химии. — 2012. — Т. 81, № 6. — С. 549–559.

Andrievski, R. A. Micro-and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties / *R. A. Andrievski* // Russ. Chem. Rev. — 2012. — Vol. 81, № 6. — P. 549. https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004287

4. ***Sciti, D.*** Sintering and densification mechanisms of ultra-high temperature ceramics / *D. Sciti, L. Silvestroni, V. Medri* [et al.] // Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications. — 2014. — С. 112–143. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118700853.ch6/summary

5. ***Гнесин, Г. Г.*** Карбидокремниевые материалы / *Г. Г. Гнесин.* — М. : Металлургия, 1977. — С. 373–376.

6. ***Dariel, M. P.*** Reaction bonded boron carbide: recent developments / *M. P. Dariel, N. Frage* // Advances in Applied Ceramics. — 2012. — Vol. 111, № 5/6. — С. 301–310. http://dx.doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000078

7. ***Thuault, A.*** Processing of reaction-bonded B_4C–SiC composites in a single-mode microwave cavity / *A. Thuault, S. Marinel, E. Savary* [et al.] // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 2. — P. 1215–1219. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.047

8. **Пат. 7332221 США.** Boron carbide composite bodies, and methods for making same / Aghajanian M. K., McCormick A. L., Morgan B. N. [et al.]. — 2008. https://www.google.com/patents/US7332221

9. **Заяв. пат. 13/752,135 США.** Boron-silicon-carbon ceramic materials and method of making / Anderson F. E., McNerney K. R., Brazil S. M. — 2013. https://www.google.com/patents/US20130168905

10. ***Zhou, Y.*** Microstructure and mechanical properties of reaction bonded B_4C–SiC composites: The effect of polycarbosilane addition / *Y. Zhou, D. Ni, Y. Kan* [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 8. — P. 5887–5895. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.066

11. **Пат. 2440956 РФ.** Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора и керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора / Харченко Е. Ф., Анискович В. А., Ленский В. В., Гавриков И. С.,

Быков В. А. — 2011. http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=02440956

12. **Пат. 2621241 РФ.** Наноструктурированный композиционный материал на основе карбида бора и способ его получения / Овсиенко А. И., Румянцев В. И., Фищев В. Н., Орданьян С. С. — 2017. http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1498767399125

13. ***Halverson, D. C.*** Processing of boron carbide-aluminum composites / *D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 72, № 5. — P. 775–780. http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06216.x/full

14. **Пат. 4605440 США.** Boron-carbide-aluminum and boron-carbide-reactive metal cermets / Halverson D. C., Pyzik A. J., Aksay I. A. — 1986. https://www.google.com/patents/US4605440

15. **Пат. 5508120 США.** Boron carbide cermet structural materials with high flexure strength at elevated temperatures / Pyzik A. J., Fuller S. M., Beaman D. R. — 1996. https://www.google.com/patents/US5508120

16. **Пат. 7160627 США.** Boron containing ceramic-aluminum metal composite and method to form the composite. — Pyzik A. J., Deshmukh U. V., Shinkel N. M., Allen T. L. — 2007. https://www.google.com/patents/US7160627

17. **Пат. 8186565 США.** Method of bonding aluminum-boron-carbon composites / Pyzik A. J., Newman R. A. — 2012. https://www.google.com/patents/US8186565

18. ***Frage, N.*** Manufacturing B_4C–(Al, Si) composite materials by metal alloy infiltration / *N. Frage, L. Levin, N. Frumin* [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. — 2003. — Vol. 143. — P. 486–490. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00301-7

19. ***Korniyenko, K.*** Refractory metal systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. Ch. Boron–Carbon–Silicon / *K. Korniyenko.* — Springer Berlin Heidelberg, 2009. — P. 499–534. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-88053-0_21

20. ***Rogl, P. F.*** The B-rich side of the B–C phase diagram / *P. F. Rogl, J. Vrestal, T. Tanaka* [et al.] // Calphad. — 2014. — Vol. 44. — P. 3–9. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.07.016

21. ***Andrievski, R. A.*** Superhard materials based on nanostructured high-melting point compounds: achievements and perspectives / *R. A. Andrievski* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2001. — Vol. 19, № 4. — P. 447–452. https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00023-3

22. ***Gao, F.*** Hardness of covalent crystals / *F. Gao, J. He, E. Wu* [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 91, № 1. — P. 015502. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.015502

23. ***Волков, А. И.*** Большой химический справочник / *А. И. Волков, И. М. Жарский.* — Минск : Современная школа, 2005. — 608 с.

24. ***Алексеев, Г. А.*** Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / *Г. А. Алексеев, Г. А, Бовкун, А. С. Болгар* [и др.] ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.

25. ***Snead, L. L.*** Handbook of SiC properties for fuel performance modeling / *L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh* [et al.] // J. Nucl. Mater. — 2007. — Vol. 371, № 1. — P. 329–377. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.016

26. ***Cline, C. F.*** A new silicon boride, SiB_4 / *C. F. Cline, D. E. Sands* // Nature. — 1960. — Vol. 185, № 4711. — P. 456. https://www.nature.com/nature/journal/v185/n4711/abs/185456a0.html

27. ***De Azevedo, M. G.*** The high temperature – high pressure sintering of diamond–Cu–Si–B composite / *M. G. De Azevedo, A. Potemkin, A. L. D. Skury* [et al.] // Diamond Relat. Mater. — 2001. — Vol. 10, № 9. — P. 1607–1611. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00418-6

28. ***Cline, C. F.*** An investigation of the compound silicon boride (SiB_6) / *C. F. Cline* // J. Electrochem. Soc. — 1959. — Vol. 106, № 4. — P. 322–325. http://jes.ecsdl.org/content/106/4/322.short

29. ***Hayun, S.*** The morphology of ceramic phases in B_xC–SiC–Si infiltrated composites / *S. Hayun, N. Frage, M. P. Dariel* // J. Solid State Chem. — 2006. — Vol. 179, №. 9. — P. 2875–2879. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.031

30. ***Chen, Z. F.*** Formation and sintering mechanisms of reaction bonded silicon carbide – boron carbide composites / *Z. F. Chen, Y. C. Su, Y. B. Cheng* // Key Eng. Mater. — 2007. — Vol. 352. — P. 207–212. https://www.scientific.net/KEM.352.207

31. ***Hayun, S.*** Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B_4C–Si composites / *S. Hayun, D. Rittel, N. Frage* [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2008. — Vol. 487, №. 1. — P. 405–409. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.11.062

32. ***Grytsiv, A.*** Refractory metal systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. Ch. Aluminium – boron – carbon / *A. Grytsiv, P. Rogl.* — Springer Berlin Heidelberg, 2009. — P. 10–38. https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-540-88053-0_3

33. ***Grytsiv, A.*** Al–B–C (Aluminum–Boron–Carbon) // Light Metal Systems. Part 1: Selected Systems from Ag–Al–Cu to Al–Cu–Er / *A. Grytsiv, P. Rogl.* — Springer Berlin Heidelberg, 2004. — P. 29–51. https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F10915943_6?LI=true

34. ***Stratiichuk, D. A.*** Phase formation in the Al–BC ternary system at high pressures and temperatures / *D. A. Stratiichuk, M. A. Tonkoshkura, N. N. Belyavina* [et al.] // Journal of Superhard Materials. — 2011. — Vol. 33, № 5. — P. 285. https://link.springer.com/article/10.3103%2FS1063457611050017?LI=true

35. ***Pyzik, A. J.*** Al–B–C phase development and effects on mechanical properties of B_4C/Al – derived composites / *A. J. Pyzik, D. R. Beaman* // J. Am. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 2. — P. 305–312. http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08801.x/full

36. ***Salamone, S.*** Microstructure and phase relationship of aluminum boride/carbide composites / *S. Salamone, M. Aghajanian, S. E. Horner* [et al.] // Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites XI: Ceramic Engineering and Science Proceedings. — 2017. — Vol. 37, № 2. — С. 183. https://books.google.ru/books?hl=ru&lr=&id=DXqxDQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA183&dq=Microstructure+and+Phase+Relationship+of+Aluminum+Boride/Carbide&ots=4Up4nXId4z&sig=ue3kHObSffVHeQYAfcE9DgbD2Xk&redir_esc=y#v=onepage&q=Microstructure%20and%20Phase%20Relationship%20of%20Aluminum%20Boride%2FCarbide&f=false

37. ***Lee, S. H.*** Al_3BC_3 powder: processing and synthetic mechanism / *S. H. Lee, J. S. Lee, H. Tanaka* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, №. 12. — P. 2831–2837. http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2009.03292.x/full

38. ***Lee, S. H.*** Thermal stability of Al_3BC_3 / *S. H. Lee, H. Tanaka* // J. Am. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 9. — P. 2172–2174. http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2009.03171.x/full

39. ***Zhang, X. F.*** Secondary phases in hot pressed aluminum boron carbon–silicon carbide / *X. F. Zhang, M. E. Sixta, L. C. Jonghe* // J. Am. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 84, № 4. — P. 813–820. http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00746.x/full

40. ***Ivanovskii, A. L.*** Hardness of hexagonal AlB_2-like diborides of *s*, *p* and *d* metals from semi-empirical estimations / *A. L. Ivanovskii* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2013. — Vol. 36. — P. 179–182. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.013

41. ***Шульженко, А. А.*** Соединение $AlB_{40}C_4$ — новый сверхтвердый материал / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. Вып. 5 / *А. А. Шульженко, А. Н. Соколов.* — Киев : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2003. — С. 124–127.

42. ***Besterci, M.*** Mechanical properties of phases in Al–Al_4C_3 mechanically alloyed material measured by depth sensing indentation technique / *M. Besterci, L. Pešek, P. Zubko* [et al.] // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59, № 16. — P. 1971–1975. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.011

43. ***Novikov, N. V.*** On the achievements of Bakul Institute for superhard materials, National academy of sciences of Ukraine, in the field of synthesis and sintering of superhard materials over the past 50 years of the Institute's activities / *N. V. Novikov* // Journal of Superhard Materials. — 2011. — Vol. 33, № 3. — P. 147–150. https://link.springer.com/article/10.3103%2FS1063457611030014?LI=true

44. ***Lukas, H. L.*** Refractory metal systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. Ch. Aluminium–boron–silicon / *H. L. Lukas.* — Springer Berlin Heidelberg, 2009. — С. 50–62. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-88053-0_5

45. ***Gröbner, J.*** Thermodynamic calculation of the ternary system Al–Si–C / *J. Gröbner, H. L. Lukas, F. Aldinger* // Calphad. — 1996. — Vol. 20, № 2. — P. 247–254. https://doi.org/10.1016/S0364-5916(96)00027-2

46. ***Yokokawa, H.*** Phase relations associated with the aluminum blast furnace: aluminum oxycarbide melts and Al–C*X* (*X* = Fe, Si) liquid alloys / *H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie* [et al.] // Metall. Mater. Trans. B. — 1987. — Vol. 18, № 2. — P. 433–444. https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02656164?LI=true

47. ***Murray, J. L.*** The Al–Si (aluminum–silicon) system / *J. L. Murray, A. J. McAlister* // J. Phase Equilib. — 1984. — Vol. 5, № 1. — P. 74–84. https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02868729?LI=true

48. ***Sun, L.*** Structural, mechanical, thermal and electronic properties of novel ternary carbide $Al_4Si_2C_5$ under high pressure by DFT calculation / *L. Sun, Y. Gao, K. Yoshida* [et al.] // Int. J. Mod. Phys. B. — 2016. — Vol. 31, № 3. — P. 1750012-1–1750012-17. http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217979217500126

49. ***Inoue, K.*** Synthesis of Al_4SiC_4 / *K. Inoue, A. Yamaguchi* // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 6. — P. 1028–1030. http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03414.x/full

50. ***Gaballa, O.*** Formation, densification, and selected mechanical properties of hot pressed Al_4SiC_4, Al_4SiC_4 with 30 vol. % WC, and Al_4SiC_4 with 30 vol. % TiC / *O. Gaballa, B. Cook, A. Russell* // Ceram. Int. — 2011. — Vol. 37, № 8. — P. 3117–3121. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.050

51. ***Trujillo-Vázquez, E.*** Elimination of Al_4C_3 phase in Al/SiC_p composites by HYSYCVD / *E. Trujillo-Vázquez, M. I. Pech-Canul, L. A. González* [et al.] // Mater. Sci. Forum. — Trans. Tech. Publications. — 2013. — Vol. 755. — P. 9–14. https://www.scientific.net/MSF.755.9 ■

Получено 06.07.17
© С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, А. И. Овсиенко, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ