

УДК 546.271

## СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ $V_4C/ZrB_2$ МЕТОДОМ КАРБИДОБОРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ

© 2022 г. Т. С. Гудыма<sup>1</sup> \*, Ю. Л. Крутский<sup>1</sup>, Е. А. Максимовский<sup>2</sup>,  
А. В. Ухина<sup>3</sup>, А. И. Апарнев<sup>1</sup>, А. И. Смирнов<sup>1</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской  
академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской  
академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: gudymatan@mail.ru

Поступила в редакцию 08.03.2022 г.

После доработки 23.06.2022 г.

Принята к публикации 30.06.2022 г.

Исследован процесс получения композиционного порошкового материала  $V_4C/ZrB_2$  методом карбидоборного восстановления оксида циркония в присутствии углеродного восстановителя – нановолокнистого углерода. Синтез материала проводили в диапазоне температур 1200–1900°C в течение 20 мин. Оптимальная температура синтеза независимо от состава шихты составила 1650°C. Изучены характеристики композиционных порошков, содержащих 10–30 мол. %  $ZrB_2$ . Средний размер 50% частиц композиционного порошка данного состава не превышает 9.5 мкм. Полученные порошки представляют собой агрегированные частицы фаз  $V_4C$  и  $ZrB_2$  размером до 10 и 40 мкм соответственно. Визуальный анализ микрофотографий порошков показал, что смеси, содержащие 20–30 мол. %  $ZrB_2$ , демонстрируют равномерное распределение модифицирующей добавки в объеме частиц  $V_4C$ , при этом содержание средних и крупных включений не превышает 15 об. %. Значение удельной поверхности образцов находится в диапазоне 1.3–2.1 м<sup>2</sup>/г. Частицы диборида циркония равномерно распределены в матрице карбида бора. Увеличение содержания  $ZrB_2$  в композиционном порошковым материале с 10 до 30 мол. % приводит к повышению его термической стойкости в окислительной среде. Полученный композиционный материал перспективен для изготовления керамики.

**Ключевые слова:** карбид бора, диборид циркония, модифицирующая добавка, карбидоборное восстановление, керамика

DOI: 10.31857/S0002337X22090056

### ВВЕДЕНИЕ

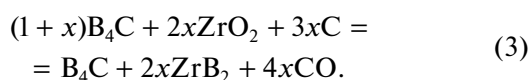
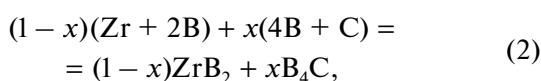
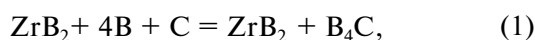
Керамика на основе  $V_4C$  является весьма перспективным материалом в различных областях науки и техники. Благодаря уникальному сочетанию низкой плотности и высокой твердости данный материал применяется в производстве легкой брони [1, 2] и режущих инструментов [3]. Из-за большого сечения поглощения нейтронов карбид бора перспективен для области атомной энергетики [4]. Однако производство и применение керамики на основе карбида бора ограничено его плохой спекаемостью, низкими значениями пластичности и коэффициента самодиффузии, а также невысокой трещиностойкостью (2.0–4.0 МПа м<sup>1/2</sup>) [5, 6]. Для улучшения способности к спеканию и увеличения трещиностойкости в материал вводят

модифицирующие добавки. В качестве такой добавки может быть использован диборид циркония  $ZrB_2$  [7, 8].

Диборид циркония в термодинамическом отношении является весьма стабильным соединением. Температура его плавления составляет ~3200°C.  $ZrB_2$  относится к металлоподобным тугоплавким соединениям, поскольку обладает высокими значениями коэффициента теплопроводности и удельной электропроводности. Микротвердость керамики из диборида циркония довольно высока и находится в диапазоне 22.3–22.7 ГПа при температуре 25°C [9, 10]. Керамика состава  $V_4C-ZrB_2$  демонстрирует более высокие прочность на сжатие и трещиностойкость, чем монолитный  $V_4C$  [11, 12], а также обладает большей стойкостью к

окислению [13]. Это позволяет расширить область применения композиционной керамики на основе карбида бора в промышленности.

Стоит отметить, что на данный момент наиболее распространено получение композиционного керамического материала с использованием готовых порошков  $B_4C$  и  $ZrB_2$  в качестве компонентов шихты [12, 14, 15]. Однако такая шихта требует длительного (8–24 ч) перемешивания путем высокоэнергетического размола, поскольку фазы  $B_4C$  и  $ZrB_2$  имеют разную плотность и склонны к расслаиванию. Имеются немногочисленные данные о получении материалов  $B_4C/ZrB_2$  методами *in situ* в соответствии с реакциями (1) [16], (2) [17] и (3) [18]:



При этом реакции (1) и (2) перспективны для совмещения процесса получения шихты и ее компактирования, поскольку отсутствуют газообразные продукты. Однако использование дорогостоящего бора и необходимость длительного перемешивания шихты ограничивают возможность проведения процессов в соответствии с данными реакциями для получения компактных композиционных материалов. Предварительное получение шихты по реакции (3) позволяет получить хорошо перемешанную смесь, не требующую дальнейшей длительной гомогенизации.

В качестве источника углерода при проведении синтеза чаще всего используют ламповую сажу [8, 17]. Перспективным направлением является исследование процессов синтеза композиционных порошковых материалов с использованием нановолокнистого углерода (НВУ) [19]. Данный материал обладает развитой удельной поверхностью, что позволит получить высокодисперсную шихту для изготовления керамики при удовлетворительных параметрах синтеза.

Целью настоящей работы было исследование процесса синтеза и свойств композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$ , полученных методом карбидоборного восстановления (реакция (3)) с использованием НВУ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композиционного порошкового материала  $B_4C/ZrB_2$  в качестве реагентов использовали высокодисперсный карбид бора  $B_4C$  (содержание основного вещества 98.5 мас. %, средний размер частиц 2.1 мкм), синтезированный из простых веществ [20]; оксид циркония  $ZrO_2$

(ТУ 6-09-2486-77, содержание основного вещества 98.8 мас. %, средний размер частиц 10.4 мкм); нановолокнистый углерод (содержание углерода 99 мас. %, удельная поверхность около 150 м<sup>2</sup>/г) [21, 22]. Порошок  $ZrO_2$  предварительно измельчали в планетарной шаровой мельнице АГО–2С (материал мелющих тел –  $ZrO_2$ ) при соотношении массы порошка к массе шаров 1 : 30 в течение 5 мин с ускорением 20 g. Средний размер частиц  $ZrO_2$  после измельчения составил 3.3 мкм. На рис. 1 представлены микрофотографии реагентов.

Состав шихты подбирали таким образом, чтобы в соответствии с реакцией (3) были получены порошковые материалы, содержащие 10, 20, 25 и 30 мол. %  $ZrB_2$ . В соответствии с диаграммой состояния системы  $B_4C-ZrB_2$  в точке эвтектики содержание  $ZrB_2$  составляет ~25 мол. % [23]. Таким образом, для исследований были выбраны доэвтектические, эвтектический и заэвтектический составы.

Образцы были обозначены как Z10, Z20, Z25 и Z30 соответственно. Исходные порошки смешивали в планетарной шаровой мельнице в течение 5 мин с ускорением 20 g, после чего просеивали через сито с размером ячейки 100 мкм.

Синтез проводили в индукционной печи тигельного типа ВЧ–25АВ в среде аргона для предотвращения нежелательного азотирования карбида бора и образующегося диборида циркония. Калибровка была проведена по температурам плавления меди квалификации “х. ч.” (1083°C), никеля квалификации “х. ч.” (1455°C), сульфида марганца с содержанием основного вещества не менее 99.9% (1615°C) и платины квалификации “х. ч.” (1769°C). Контроль температуры осуществляли с использованием оптического пирометра Кельвин Компакт 2300. Давление в реакторе было близким к атмосферному. Поскольку определение парциального давления оксида углерода в газовой смеси  $Ar + CO$  затруднительно, температуры начала восстановления диоксида циркония в соответствии с реакцией (3) определяли для разных давлений  $CO$ . Результаты термодинамических расчетов, выполненных по методике, изложенной в монографии [24], приведены на рис. 2.

Величина изобарно-изотермического потенциала реакции карбидоборного восстановления диоксида циркония становится отрицательной при температурах 1353, 1491 и 1660 К для давлений  $CO$  0.001, 0.01 и 0.1 МПа соответственно. Для обеспечения полноты протекания реакции может потребоваться термообработка при более высоких температурах. Это подтверждено данными термодинамического моделирования, приведенными в публикациях [25, 26]. В данных работах показано, что оптимальная температура синтеза находится в диапазоне 1540–2280°C.

В настоящем исследовании термообработку шихты для изготовления порошкового материала  $B_4C-25$  мол. %  $ZrB_2$  (Z25) проводили при 1200, 1400, 1650 и 1900°C в течение 20 мин в соответствии с реакцией (3). Полноту протекания реакции определяли путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с теоретическими. Расчетная убыль массы при полном протекании реакции в данном случае составляет 16.6 мас. %. С учетом незначительного содержания примесей в реагентах она может быть немного ниже. Поскольку результаты проведенных исследований показали, что оптимальная температура синтеза составила 1650°C, то дальнейшие эксперименты проводили при этой температуре. Для исследования влияния состава шихты на свойства получаемого материала была проведена термообработка образцов Z10, Z20 и Z30 при температуре 1650°C в течение 20 мин.

Полученные композиционные порошки исследовали с помощью рентгенофазового и химического анализов. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $CuK\alpha$ -излучения. При расшифровке дифрактограмм применяли банк данных Power Diffraction File (PDF-2). Соотношение фаз  $B_4C$  и  $ZrB_2$  определялось методом корундовых чисел. Содержание общего углерода определяли методом инфракрасной абсорбционной спектроскопии на анализаторе серы и углерода LECO CS 844 в соответствии с ГОСТ 12344-2003. Микроструктуру материала и морфологию частиц изучали с применением растрового электронного микроскопа S-3400N (Hitachi), оборудованного приставкой для энергодисперсионного анализа производства (Oxford Instruments). Анализ микрофотографий проводили с использованием программы ImageJ. Распределение частиц по размерам устанавливали на лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201 BA "Инструментс". Удельную поверхность определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Quantachrom NOVA 2200e. Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируются в экстремальных условиях, в т.ч. и в окислительных средах. Поэтому их стойкость к действию кислорода при повышенных температурах является важным свойством. Термоокислительную стабильность образцов определяли с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 C Jupiter. В ходе анализа проводили окисление образца в атмосфере синтетического воздуха при нагревании до температуры 1000°C со скоростью 15°C/мин.

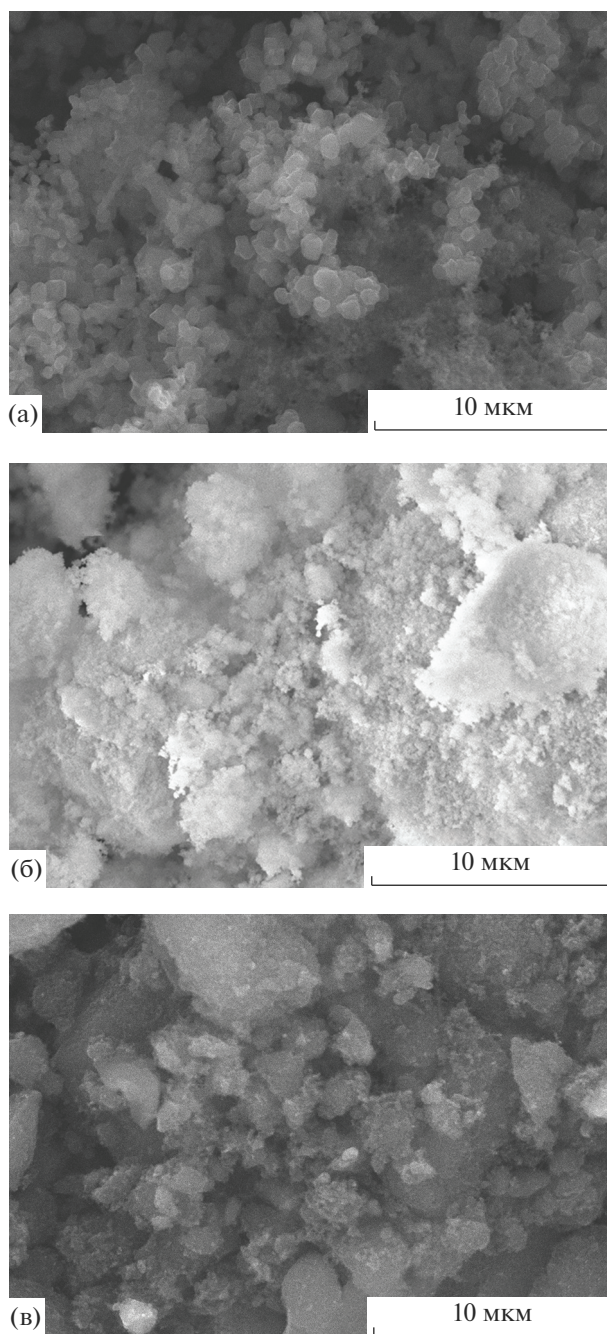
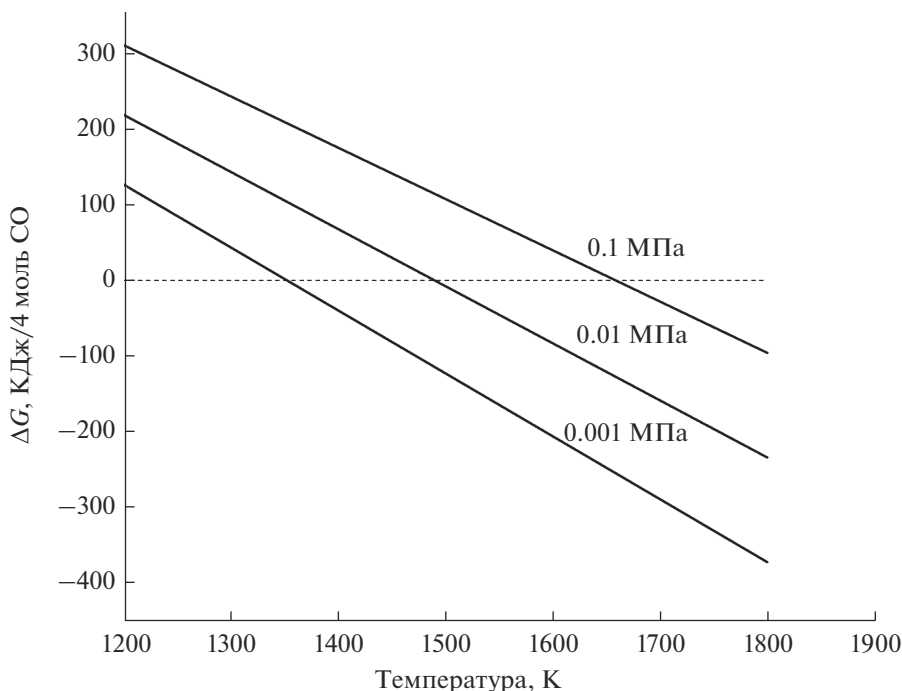


Рис. 1. Снимки РЭМ реагентов: карбида бора (а), диоксида циркония (б), НВУ (в).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по убыли массы образцов, полученных при различных температурах синтеза из шихты, состав которой соответствует содержанию 25 мол. %  $ZrB_2$ . Из полученных результатов следует, что реакция боридообразования полностью завершается только при температуре 1650°C.



**Рис. 2.** Температурные зависимости изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакции синтеза  $V_4C/ZrB_2$  для разных давлений  $CO$ .

Дифрактограммы образцов представлены на рис. 3. Анализ дифрактограмм показывает, что при температуре синтеза  $1200^\circ C$  отчетливо видны пики непрореагировавших фаз  $ZrO_2$  и  $C$ , а также имеются небольшие пики, соответствующие фазе  $ZrB_2$ . При температуре синтеза  $1400^\circ C$  пики фазы  $ZrO_2$  еще присутствуют, при этом наблюдается явное наличие целевых фаз  $ZrB_2$  и  $V_4C$ . При температуре  $1650^\circ C$  и выше процесс протекает полностью и на дифрактограмме присутствуют только пики целевых фаз.

На рис. 4 приведены электронные микрофотографии порошковых материалов, синтезированных при температурах  $1200$ – $1900^\circ C$ . На снимках образцов, полученных при  $1200$  и  $1400^\circ C$ , можно наблюдать наличие разнородных частиц, часть из которых по размеру и форме сходна с частицами используемого НВУ (рис. 1в). Это может свидетельствовать о неполном протекании реакции синтеза. Образцы, полученные при температурах

$1650$  и  $1900^\circ C$ , имеют однородные агрегированные частицы, размер которых не превышает нескольких микрон. Частицы имеют ровные края. Результаты энергодисперсионного анализа показали наличие циркония, бора и незначительного количества кислорода.

Для определения оптимальной температуры синтеза было исследовано влияние повышения температуры синтеза на некоторые свойства порошкового материала  $V_4C$ – $25$  мол. %  $ZrB_2$ . Установлено, что с увеличением температуры термообработки с  $1650$  до  $1900^\circ C$  средний размер частиц возрастает с  $8.5$  до  $8.7$  мкм, а удельная поверхность уменьшается с  $1.4$  до  $1.3$  м<sup>2</sup>/г. Данные характеристики меняются незначительно. Это позволяет сделать вывод, что проведение синтеза при более высокой температуре ( $1900^\circ C$ ) нецелесообразно, поскольку ведет к повышению энергозатрат и усиленному износу печного оборудования.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальная температура синтеза композиционных материалов составляет  $\sim 1650^\circ C$ . По этой причине было изучено влияние состава шихты на свойства порошковых материалов, синтезированных при данной температуре.

Экспериментальная убыль массы образцов, полученных при термообработке шихты, содержащей  $10$ ,  $20$ ,  $25$  и  $30$  мол. %  $ZrB_2$ , практически полностью совпадала с расчетной (отклонение не более  $0.6$  мас. %) (табл. 2). Это свидетельствует о полном

**Таблица 1.** Значения убыли массы шихты состава  $V_4C$ – $25$  мол. %  $ZrB_2$  в зависимости от температуры синтеза

Температура синтеза, $^\circ C$	Убыль массы, мас. %
1200	1.3
1400	2.3
1650	16.0
1900	15.8

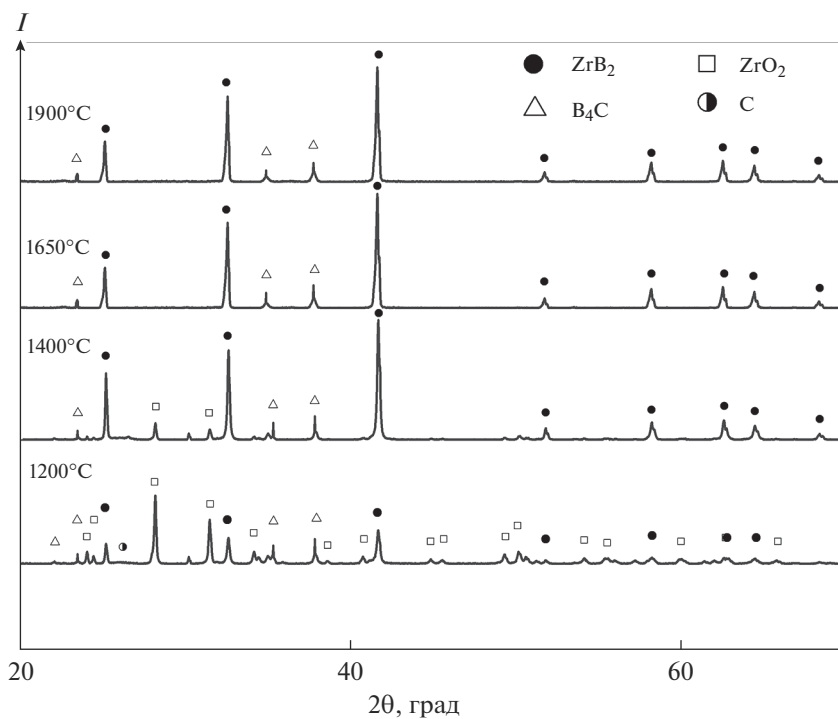


Рис. 3. Дифрактограммы порошков  $B_4C$ –25 мол. %  $ZrB_2$ , синтезированных при разных температурах.

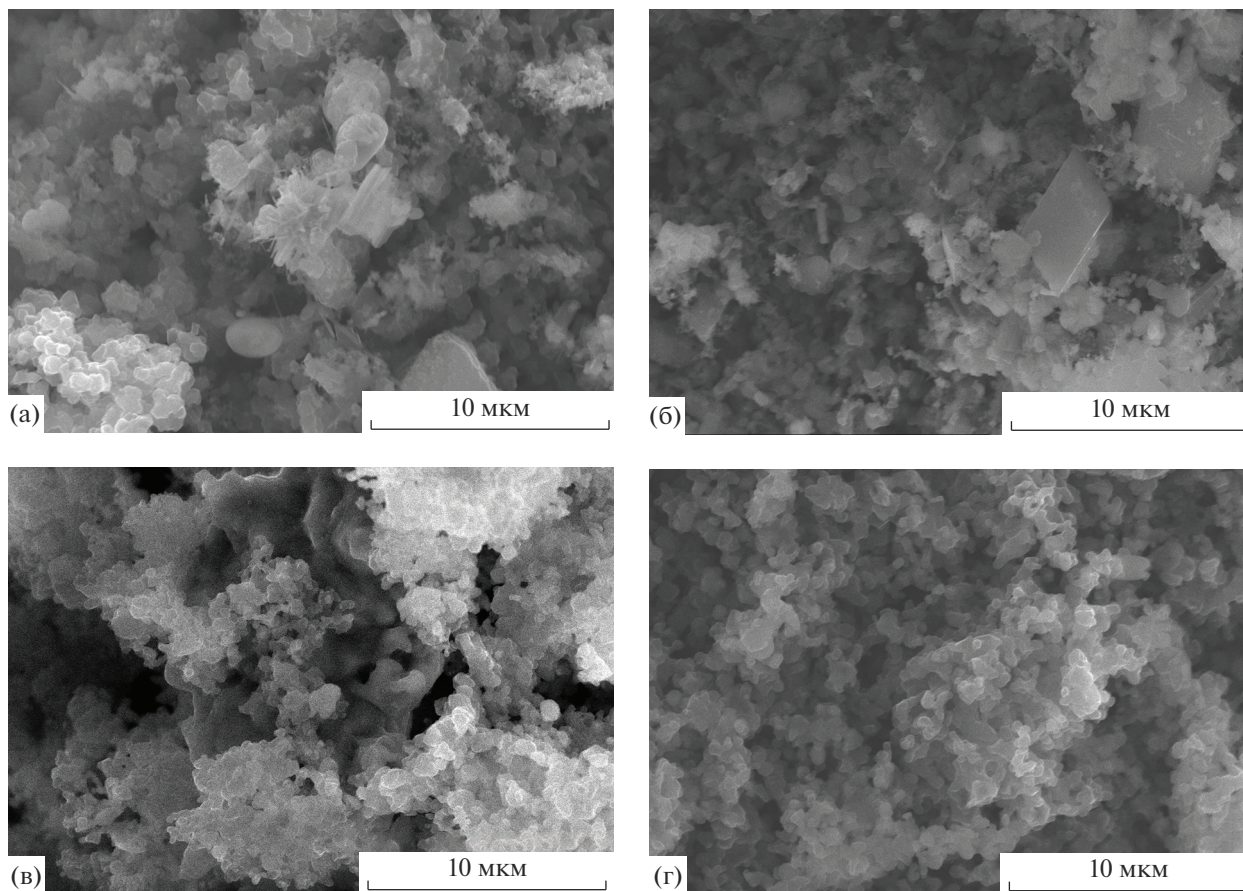


Рис. 4. Снимки РЭМ порошков  $B_4C$ –25 мол. %  $ZrB_2$ , синтезированных при 1200 (а), 1400 (б), 1650 (в) и 1900°C (г).

**Таблица 2.** Результаты определения содержания общего углерода

Образец	$C_C$ , мас. %	
	эксперимент	расчет
Z10	17.9	17.7
Z20	14.1	14.4
Z25	12.5	12.9
Z30	11.9	11.6

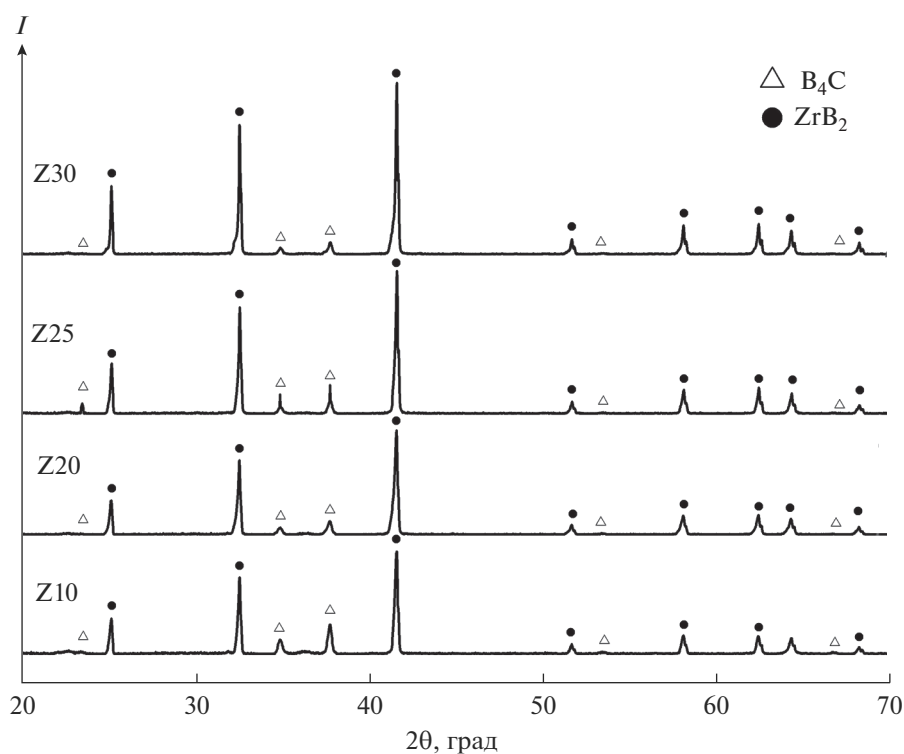
протекании реакции при температуре  $1650^\circ\text{C}$ , что также подтверждается данными рентгенофазового анализа. Фазы  $ZrB_2$  и  $B_4C$  присутствуют во всех термообработанных образцах (рис. 5). Содержание фазы  $ZrB_2$ , рассчитанное методом корундовых чисел, составило 11, 20, 24 и 29 мол. % для образцов Z10, Z20, Z25 и Z30 соответственно. Полученные значения близки к расчетным.

Результаты определения содержания общего углерода в образцах представлены в табл. 2, они близки к расчетным значениям. Это позволяет сделать вывод о полном протекании реакций синтеза.

На рис. 6 и 7 приведены микрофотографии образцов с различным содержанием  $ZrB_2$ . Анализ микрофотографий позволяет сделать вывод, что полученные порошки представляют собой агрегированные частицы фаз  $B_4C$  и  $ZrB_2$  размером до

10 и 40 мкм соответственно. Изображения, представленные на рис. 7, характеризуют распределение частиц фазы  $ZrB_2$  (светлая область) в матрице  $B_4C$  (темная область). На рис. 7а наблюдается неравномерный характер распределения фазы  $ZrB_2$  для образца Z10. При этом для образцов с большим содержанием модифицирующей добавки наблюдается равномерное распределение частиц (рис. 7б–7г), а также наличие средних и крупных включений. Для образца Z20 (рис. 7б) характерно наличие единичных крупных включений фазы  $ZrB_2$  размером 10–40 мкм в количестве не более 2.5 об. %. В образце Z25 зафиксировано до 5 об. % включений  $ZrB_2$  размером менее 10 мкм (рис. 7в). Для образца Z30 (рис. 7г) наблюдалось содержание до 5 об. % крупных включений размером 10–40 мкм и до 15 об. % средних включений размером менее 10 мкм.

В процессе проведения седиментационного анализа композиционные порошки  $B_4C/ZrB_2$  подвергались ультразвуковому диспергированию при мощности 200 Вт в течение 30 с. Гистограммы образцов Z10 и Z30 представлены на рис. 8. На гистограммах присутствуют два пика. Примечателен тот факт, что высота второго пика с увеличением содержания  $ZrB_2$  возрастает. Можно предположить, что часть гистограммы с меньшим размером частиц в основном характеризует фазу  $B_4C$ . Следовательно, часть гистограммы с большим размером ча-

**Рис. 5.** Дифрактограммы порошков, содержащих 10, 20, 25 и 30 мол. %  $ZrB_2$ .

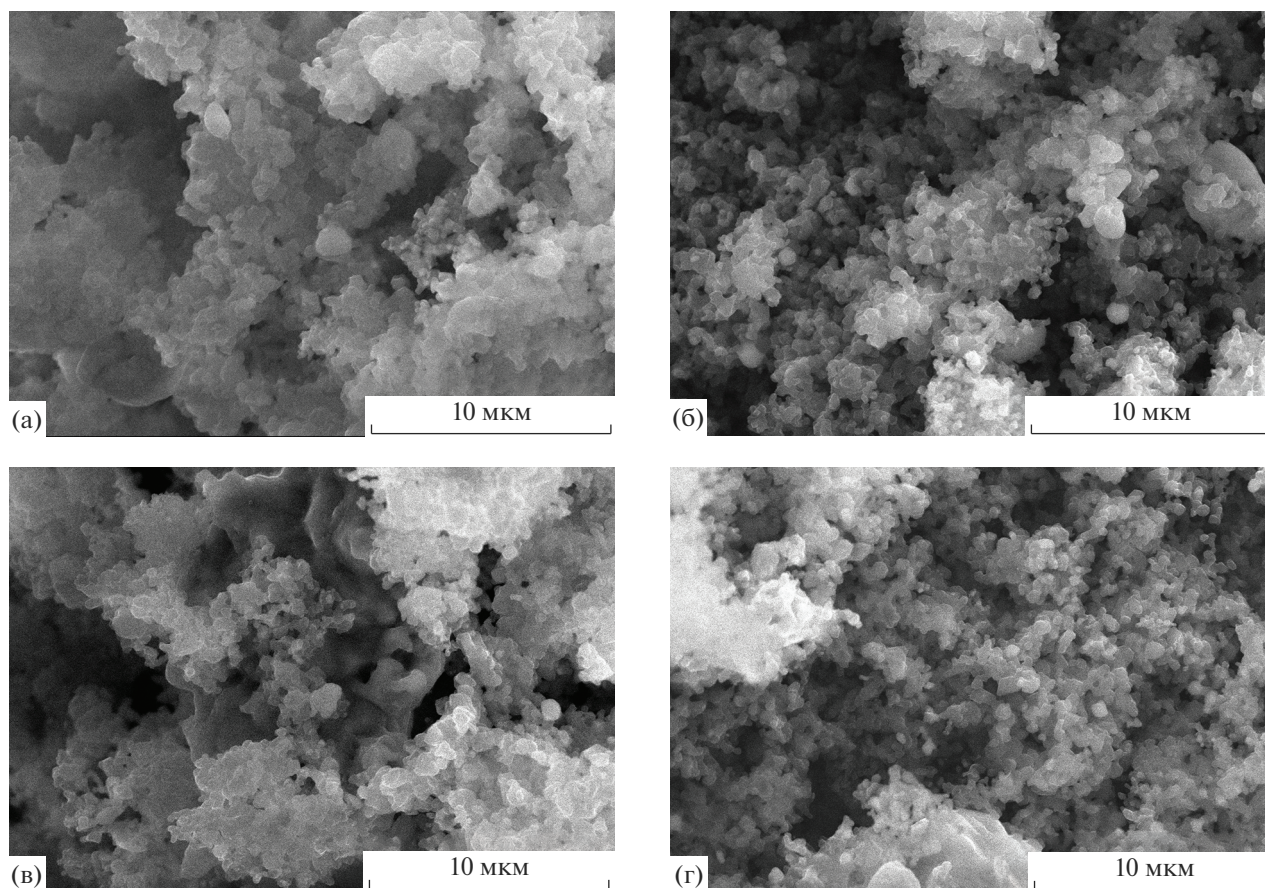


Рис. 6. Снимки РЭМ композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$ , содержащих 10 (а), 20 (б), 25 (в), 30 мол. %  $ZrB_2$  (г).

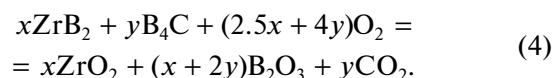
стиц характеризует фазу  $ZrB_2$ . Это предположение согласуется с исследованиями процессов синтеза индивидуальных порошков карбида бора [27] и диборида циркония [28]. Гистограммы распределения частиц по размерам, представленные в работе [27], показали, что для карбида бора характерно образование более мелких частиц со средним размером около 2 мкм. При этом  $ZrB_2$ , синтезированный методом карбидоборного восстановления [28], имел средний размер частиц около 11 мкм. Исходя из этого в настоящей работе был рассчитан средний размер частиц и агрегатов для каждой фазы по соответствующим участкам гистограммы, а также определены стандартные отклонения и показатели асимметричности по методике [29] (табл. 3).

Все образцы характеризуются значительным разбросом частиц по размерам. Наблюдается закономерное увеличение размера частиц фазы  $B_4C$  в результате термообработки в сравнении с исходным порошком  $B_4C$  (2.1 мкм). Величины стандартного отклонения свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц по размерам (частицы полидисперсны). Невысокое значение степени асимметричности является доказательством

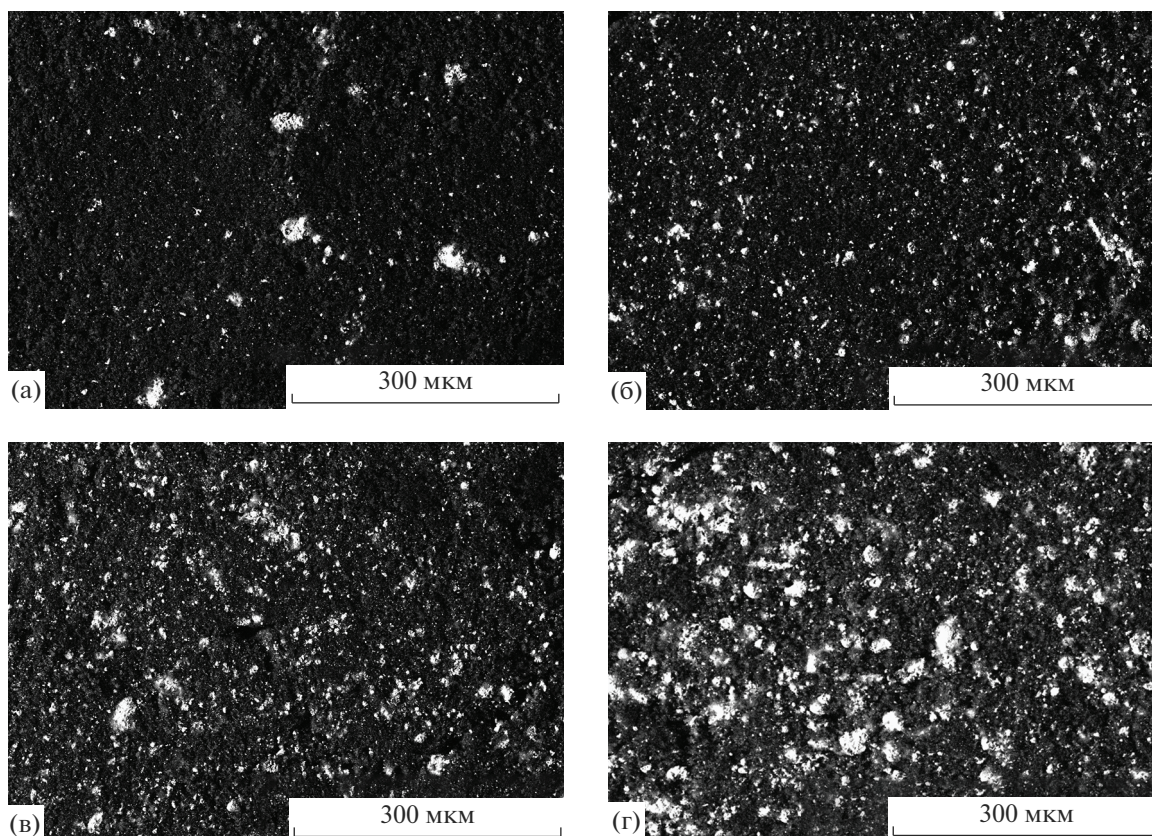
симметричности кривых распределения. Наибольшее значение среднего размера частиц фаз  $B_4C$  и  $ZrB_2$  характерно для образца, состав которого близок к эвтектическому (25 мол. %  $ZrB_2$ ).

Значения удельной поверхности для образцов Z10, Z20, Z25 и Z30 составили 1.8, 2.1, 1.3 и 1.7 м<sup>2</sup>/г соответственно. Таким образом, наименьшая удельная поверхность характерна для образца, содержащего 25 мол. %  $ZrB_2$ .

При нагревании композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$  в токе синтетического воздуха процесс окисления предположительно протекает в соответствии с реакцией (4). При этом наблюдается прирост массы образцов



Для определения термоокислительной стабильности полученных порошков проводили их окисление в атмосфере кислорода. Термогравиметрические кривые порошков  $B_4C/ZrB_2$  различного состава практически идентичны. На рис. 9 представлены результаты термического анализа образца Z10.



**Рис. 7.** Снимки РЭМ композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$ , содержащих 10 (а), 20 (б), 25 (в), 30 мол. %  $ZrB_2$  (г), при большем увеличении.

Результаты термогравиметрического анализа показывают, что прирост массы, вызванный процессом окисления, начинается при температуре  $\sim 550^\circ C$ . При достижении  $1000^\circ C$  окисляется не более 50% порошкового материала (табл. 4).

Неполное окисление образцов можно объяснить образованием жидкой защитной пленки оксида бора  $B_2O_3$  (температура плавления  $\sim 450^\circ C$ ) [30] на поверхности частиц  $B_4C$  и  $ZrB_2$ . Следует отметить, что доля окисленных веществ в компо-

**Таблица 3.** Результаты гранулометрических исследований композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$

Образец	$D_{50}$ , мкм	Фаза	Средний размер частиц фазы, мкм	Стандартное отклонение, мкм	Степень асимметрии
Z10	7.26	$B_4C$	4.71	1.89	-0.04
		$ZrB_2$	39.88	1.57	0.01
Z20	8.58	$B_4C$	5.13	1.91	-0.04
		$ZrB_2$	39.35	1.57	0.01
Z25	8.49	$B_4C$	5.30	1.85	-0.04
		$ZrB_2$	41.01	1.58	0.01
Z30	9.44	$B_4C$	5.17	1.94	-0.06
		$ZrB_2$	36.79	1.57	0.02

Примечание.  $D_{50}$  – средний размер 50% частиц.



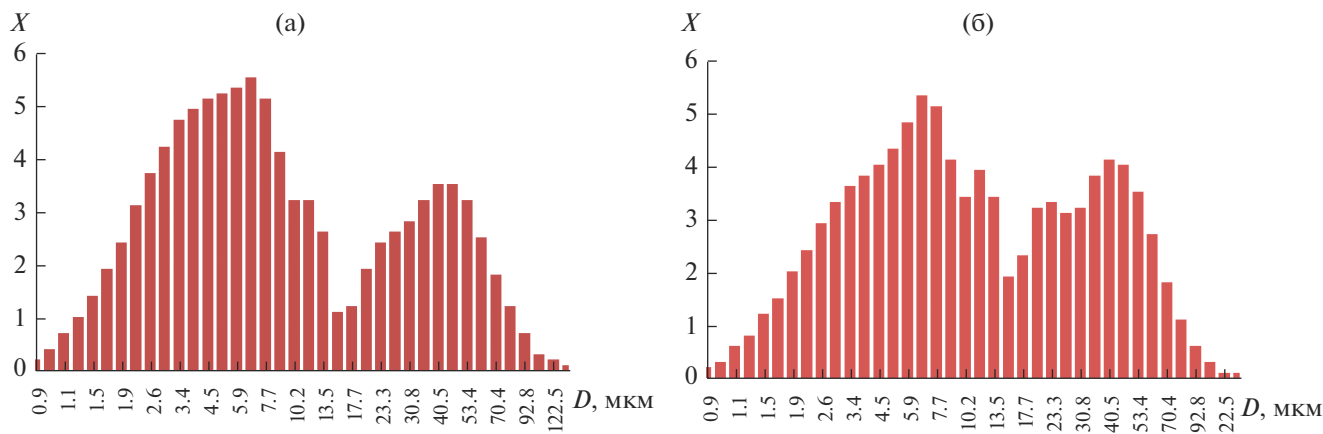


Рис. 8. Гистограммы образцов Z10 (а) и Z30 (б):  $X$  — массовое содержание,  $D$  — размер частиц.

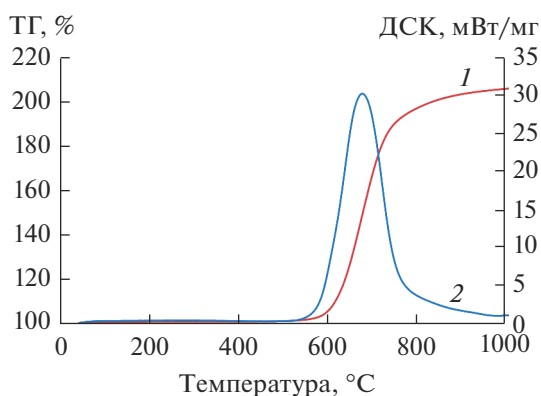


Рис. 9. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца Z10.

зиционном материале уменьшается с увеличением содержания  $ZrB_2$ . Это позволяет сделать вывод, что внесение модифицирующей добавки  $ZrB_2$  повышает стойкость материала к окислению при повышенных температурах.

Проведенные исследования показали, что получение композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$  методом карбидоборного восстановления позволяет получить материал с относительно равномерным распределением частиц  $ZrB_2$  в матрице  $B_4C$ . При этом наличие модифицирующей добавки повышает термоокислительную стабильность компо-

зиционного порошка и делает его перспективным для изготовления керамики. Однако полученная таким образом шихта должна подвергаться предварительному измельчению, поскольку в синтезированном материале обнаружено наличие относительно крупных включений фазы  $ZrB_2$ . Кроме того, компактирование порошков  $B_4C/ZrB_2$  следует проводить в инертной среде или в вакууме, поскольку материал склонен к окислению кислородом воздуха при температурах выше  $550^\circ C$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиционные порошки  $B_4C/ZrB_2$  получены методом карбидоборного восстановления оксида циркония в присутствии избытка карбида бора и нановолокнистого углерода. Установлено, что процесс образования фазы  $ZrB_2$  начинается при  $1200^\circ C$ , но полностью завершается при  $1650^\circ C$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению размера частиц. Увеличение содержания  $ZrB_2$  с 10 до 30 мол. % приводит к повышению термической стойкости материала в окислительной среде. Средний размер 50% частиц композиционного порошка для данных составов не превышает 10 мкм, значение удельной поверхности находится в диапазоне  $1.3\text{--}2.1\text{ м}^2/\text{г}$ . Полученный композиционный материал перспективен для изготовления керамики.

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа образцов  $B_4C/ZrB_2$

Образец	Расчетная прибыль массы, %	Фактическая прибыль массы, %	Массовая доля окисленных веществ, %
Z10	237	106	45
Z20	225	95	42
Z25	219	83	38
Z30	214	78	36

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в соответствии с госзаказом Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan Y., Ye T., Wu Y., Xu Y. Mechanical and Ballistic Properties of Graphene Platelets Reinforced  $B_4C$  Ceramics: Effect of  $TiB_2$  Addition // *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. V. 45. № 17 P. 141294. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.095>
2. Wu C., Li Y.K., Wan C.L. Reactive-Sintering  $B_4C$  Matrix Composite for Armor Applications // *Rare Met.* 2020. V. 39. P. 529–544. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.095>
3. Zhang X., Zhang Z., Sun Y., Xiang M., Wang G., Bai Y., Mu J., Che H., Wang W. Preparation, Microstructure and Toughening Mechanism of Superhard Ultrafine-Grained Boron Carbide Ceramics with Outstanding Fracture Toughness // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 762. P. 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.228>
4. Shon I.J. High-Frequency Induction Sintering of  $B_4C$  Ceramics and Its Mechanical Properties // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 16 P. 19406–19412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.132>
5. Liu Y., Ge S., Huang Y., Huang Z., Zhang D. Influence of Sintering Process Conditions on Microstructural and Mechanical Properties of Boron Carbide Ceramics Synthesized by Spark Plasma Sintering // *Materials (Basel)*. 2021. V. 14. P. 1–14. <https://doi.org/10.3390/ma14051100>
6. Swab J.J., Pittari J.J., Gamble W.R. Uniaxial Tensile Strength and Fracture Analysis of a Hot-Pressed Boron Carbide // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 6. P. 1965–1973. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.031>
7. Parlakyigit A.S., Ergun C. In situ Synthesis of  $B_4C$ -SiC,  $B_4C$ - $TiB_2$ , and  $B_4C$ - $ZrB_2$  Composites from Organic-Inorganic Hybrid Precursor via a Simple Bottom-Up Approach // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. P. 745–759. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05143-8>
8. Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композитов  $ZrB_2$ - $B_4C$  с дисперсной фазой в виде пустотелых оболочек // *Докл. Академии наук*. 2019. Т. 485. № 2. С. 190–193. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524852190-193>
9. Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Дюкова К.Д., Кузьмин Р.И., Крутская Т.М. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Дибориды хрома и циркония // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 6. С. 395–412. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-395-412>
10. Neuman E.W., Thompson M., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal Properties of  $ZrB_2$ - $TiB_2$  Solid Solutions // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021 V. 41. № 15. P. 7434–7441. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.004>
11. Zhang S.C., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Pressureless Densification of Zirconium Diboride with Boron Carbide Additions // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 2. P. 1544–1550. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00949.x>
12. He R., Jing L., Qu Z., Zhou Z., Ai S., Kai W. Effects of  $ZrB_2$  Contents on the Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of  $B_4C$ - $ZrB_2$  Ceramics // *Mater. Des.* 2015. V. 71. P. 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.01.002>
13. Radev D., Zahariev Z. Oxidation Stability of  $B_4C$ - $Me_xB_y$  Composite Materials // *J. Alloys Compd.* 1993. V. 197. P. 87–90. <https://doi.org/10.1002/CHIN.199335028>
14. Wenbo H., Jiaying G., Jihong Z., Jiliang Y. Microstructure and Properties of  $B_4C$ - $ZrB_2$  Ceramic Composites // *Int. J. Eng. Innov. Technol.* 2013. V. 3. P. 163–166.
15. Cheng Y.H., Han W.B., Liu D.Z., An J.D., Wang P., Zhao G.D. Spark Plasma Sintering of  $B_4C$ - $ZrB_2$  and  $B_4C$ - $ZrB_2$ -SiC Ceramics // *Mater. Res. Innov.* 2015. V. 19. P. 1343–1346. <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001501>
16. Le T.D., Hirota K., Kato M., Miyamoto H., Yuasa M., Nishimura T. Fabrication of Dense  $ZrB_2$ / $B_4C$  Composites Using Pulsed Electric Current Pressure Sintering and Evaluation of Their High-Temperature Bending Strength // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 11. P. 18478–18486. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.153>
17. Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И. Синтез и характеристики композитов  $B_4C$ - $ZrB_2$  // *Письма о материалах*. 2017. Т. 7. № 4. С. 398–401. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401>
18. Huang S.G., Vanmeensel K., Vleugels J. Powder Synthesis and Densification of Ultrafine  $B_4C$ - $ZrB_2$  Composite by Pulsed Electrical Current Sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. № 4. P. 1923–1933. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.022>
19. Gudyta T.S., Krutskii Yu.L., Uvarov N.F., Aparnev A.I. Optimization of the Obtaining Temperature of Powder Composite Material  $B_4C$ - $ZrB_2$  by the Boron Carbide Method // *Matec Web Conf.* 2021. V. 340. P. 5. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001028>
20. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 43–48. <https://doi.org/10.1134/S1995078013020109>
21. Курмашов П.Б., Максименко В.В., Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Горизонтальный пилотный реактор с виброоживленным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода // *Хим. технология*. 2013. № 10. С. 635–640.
22. Попов М.В. Повышение эффективности процесса получения метано-водородной смеси каталитическим разложением легких углеводородов: Автореф. дис. ... канд. тех наук: 05.17.08. Новосибирск. 2019. с. 20.

23. *Ordan'yan S.S.* Rules for the Reactions in  $B_4C-Me^{IV-VI}B_2$  Systems // *Refractories*. 1993. V. 34. P. 268–271. <https://doi.org/10.1007/bf01293229>
24. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / Под ред. Елютина В.П. и др. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
25. *Шестаков В.А., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Уваров Н.Ф., Брестер А.Е., Сквородин И.Н.* Оценка температурного диапазона процессов синтеза порошковых композиционных материалов  $B_4C-TiB_2$  и  $B_4C-ZrB_2$  // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 5. С. 506–511. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21050080>
26. *Shestakov V.A., Gudyma T.S., Krutskii Y.L., Uvarov N.F.* Determination of the Optimal Temperature Range for Synthesis of  $B_4C-TiB_2$  and  $B_4C-ZrB_2$  Powder Composite Materials // *Mater. Today Proc.* 2020 V. 31. P. 506–508. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.822>
27. *Крутский Ю.Л., Непочатов Ю.К., Пель А.Н., Сквородин И.Н., Дюкова К.Д., Крутская Т.М., Кучукова И.Д., Матц О.Э., Тюрин А.Г., Эмурлаева Ю.Ю., Подрябинкин С.И.* Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе // *Журн. прикл. химии*. 2019. Т. 92. № 6. С. 719–727. <https://doi.org/10.1134/S0044461819060045>
28. *Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Попов М.В., Нецкина О.В., Крутская Т.М., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С., Дробяз Е.А.* Синтез высокодисперсного диборида циркония для изготовления керамики специального назначения // *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90. № 10. С. 1295–1302.
29. *Blott S.J., Pye K.* Technical Communication Gradistat : a Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments // *Earth Surf. Process. Landforms*. 2001 V. 1248. P. 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
30. Физико-химические свойства окислов: Справ. изд. / Под общ. ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.