1.3 Обзор научно-технической литератруы в области керамоматричных композитов

1.3.1 Перспективные материалы для матриц керамоматричных композитов

1.3.1.1 Оксидная керамика

*Корундовая керамика с добавками эвтектического состава*

Корундовая керамика является самым распространенным видом оксидной керамики благодаря доступности сырья (глинозема) и благоприятному сочетанию механических, электрофизических и химических свойств.

Корундовой обычно считают керамику, содержащую более 95 % α-Аl2О3. Иногда к ней относят также изделия и с меньшим содержанием корунда, если он является преобладающей кристаллической фазой.

Отечественная промышленность выпускает корундовую керамику с содержанием 95–99,5% α-Аl2О3 под следующими наименованиями: вакуумплотная, ВК100-1 (поликор), ВК100-2 (КМ), ВК98-1 (сапфирит-16), ВК95-1 (ВГ-1У), ВК94-1 (22-ХС), ВК94-2 (М-7); для нужд электротехники – подгруппы 795 (ГБ-7), 799 (МК); для механической обработки металлов и сплавов ЦМ-332 (микролит) [147].

Для производства корундовой керамики в основном используют марки глинозема, содержащие 0,5–0,6 % примесей (SiO2, Fe2O3, Na2O) и не менее 25–30% α-Аl2О3. Для электроизоляторных и других ответственных видов изделий применяют глинозем с меньшим содержанием примесей (0,24–0,3 %)и высоким количеством α-Аl2О3 (93–95 %).

Из двух производимых видов электроплавленного корунда – белого и черного, для изготовления корундовой керамики используют только белый, получаемый из глинозема путем плавки в электрических дуговых печах и содержащий более 98% α-Аl2О3. Черный корунд, получаемый из боксита, содержит 91–95% α-Аl2О3 и недопустимо большое количество нежелательных примесей [148].

В последнее время в связи с общей тенденцией к использованию особо тонких порошков для изготовления высокоплотных прочных корундовых изделий начали применять порошки Аl2О3, полученные химическими методами.

Большинство изделий корундовой керамики электроизоляционного и конструкционного назначения изготавливают из технического глинозема, который подвергают предварительному обжигу для его перевода из γ-Аl2О3 в α-форму. При этом наблюдают усадка – 14 %, что снижает впоследствии объемные изменения при обжиге сформованных изделий.

При обжиге γ-Аl2О3 происходит рекристаллизация образующихся зерен α-Аl2О3, повышается хрупкость сферолитов, что облегчает помол глинозема. При температуре 1300–1350 °С переход γ-формы Аl2О3 в α-форму, в основном, завершается и при повышении температуры до 1450°С происходит лишь рост образовавшихся кристаллов α-Аl2О3, достигающих размера около 1 мкм. Эту температуру считают оптимальной для обжига глинозема. Повышение температуры обжига до 1700–1750 °С сопровождается ростом кристаллов до размеров 5–10 мкм, что затрудняет помол глинозема. По мере роста кристаллов α-Аl2О3 их поверхностная энергия и химическая активность снижаются. Для ускорения модификационного перехода γ-Аl2О3 в α-форму в обжигаемый глинозем вводят до 1% борного ангидрида, который одновременно способствует удалению примеси Na2O за счет улетучивания бората натрия. Иногда для этой же цели добавляют фторид или хлорид магния.

Глинозем обжигают насыпью в капселях. Главным условием хорошего обжига глинозема является его однородность, что достигается в туннельных печах. Длительность обжига составляет обычно 15–30 ч, причем выдержка при максимальной температуре составляет 3–4 ч. После обжига полученный корунд измельчают.

Помол в производственных условиях производят в шаровых, трубчатых, вибрационных и струйных мельницах. Помол может быть сухим или мокрым. Наибольшее распространение при небольшом объеме производства получили шаровые и вибрационные мельницы. В целях предотвращения загрязнения глинозема металлом мельницы футеруют корундовой клепкой или износостойкой резиной. Общая длительность помола обычно составляет 40–50 ч.

При помоле в нефутерованной шаровой мельнице происходит намол железа. Для очистки глинозема от железа его обрабатывают соляной кислотой. При этом железо или его гидрат растворяются. При многократной отмывке железа одновременно удаляется и примесь Na2O, всегда содержащаяся в глиноземе.

Обработка соляной кислотой глинозема сопровождается выделением водорода, испарением соляной кислоты, а также сильной коррозией оборудования, поэтому предусматривают мероприятия, обеспечивающие охрану труда людей, защиту окружающей среды и сохранения оборудования. Поэтому в настоящее время такую технологию практически не используют.

В зависимости от конфигурации и размеров изделий для формования заготовок используют различные методы – прессование, в том числе изостатическое, шликерное литье в гипсовые формы, горячее литье под давлением в металлические формы, пленочное литье.

Прессование корундовых изделий большой сложности не представляет. Так как порошок Аl2О3 непластичен, в него вводят временную технологическую связку. Тонкие изделия прессуют при одностороннем нагружении, более толстые (R:d>1) – при двустороннем.

При литье под давлением горячих шликеров для придания им литейной способности вводят 15–18 % технологической связки, содержащей парафин, олеиновую кислоту и воск. Количество связки зависит от степени обжига глинозема, его дисперсности. Температура выжигания связки 1100–1200 °С. В некоторых случаях практикуют частичное удаление парафина нагреванием до 240–260 °C. Остающиеся при этой температуре тяжелые фракции парафина придают изделию прочность, достаточную для дальнейших операций.

Некоторые изделия корундовой керамики, например, тонкие пластины, целесообразно формовать методом пленочного литья.

Обжиг корундовых изделий осуществляют в высокотемпературных печах, как в окислительной, так и инертной (защитной) среде.

Температура обжига изделий из корунда технической чистоты (Аl2О3 – 99–99,5 %) и дисперсностью 1–2 мкм без введения интенсифицирующих спекание добавок находится в пределах 1710–1750 °С. При этой температуре достигается средняя плотность 3,75–3,85 г/см3, что соответствует относительной плотности 0,94–0,96. Дальнейшее увеличение температуры вплоть до 1800–1850 °С в воздушной среде и длительная выдержка практически не приводят к дополнительному уплотнению, чему препятствуют закрытые внутрикристаллические поры и процессы рекристаллизации. Пористость такого спеченного корунда в основном закрытая, внутрикристаллическая, форма пор округлая. Сравнительно низкая плотность изделий из чистого глинозема вынуждает применять добавки в виде индивидуальных чистых оксидов или комбинированного состава, в том числе стекловидных.

К первому виду относят широко используемые в промышленных массах оксиды – TiO2, MgO, ZrO2, MnO2 и др. Наиболее эффективно температуру спекания снижает добавка TiO2. Введение 1 % TiO2 в глинозем позволяет снизить температуру обжига до 1550 °С благодаря образованию твердого раствора титана в Аl2O3, сопровождающегося следующей реакцией образования дефектов [149].

3TiO2  3Ti🞄Al + 6OxO + V′′′Al (1.36)

Появление вакансий по алюминию существенным образом ускоряет процессы диффузии катионов алюминия и тем самым способствует снижению температуры спекания.

В восстановительной среде наблюдается частичное восстановление титана

TiO2  xTi🞄Al + (1-x)TiхAl + 2V🞄🞄O + 4e′Al + O2↑ (1.37)

3TiO2  3Ti🞄Al + 6OxO + V′′′Al  3xTi🞄Al + (3-3x)TiхAl + 6V🞄🞄O + 12e′Al + 3O2↑ (1.38)

что сопровождается появлением вакансий по кислороду и, как следствие этого, образованием F-центров, которые окрашивают керамику от голубовато-серого до сине-черного цвета. Добавка TiO2 одновременно способствует интенсивному росту кристаллов α-Аl2О3, достигающих размера 200–350 мкм, благодаря чему такая керамика обладает более высокой термостойкостью, чем керамика без добавок, у которой размер зерен составляет 20–50 мкм. Однако прочность и электрофизические свойства корунда с добавкой TiO2 резко снижаются, из-за чего такую керамику в качестве конструкционной и электроизоляционной не применяют.

Подобно TiO2, но в меньшей мере действие на спекание чистого корунда оказывает добавка кремнезема, которая обусловливает реакцию образования следующих дефектов

3SiO2  3Si🞄Al + 6OxO + V′′′Al(1.39)

Добавление кремнезема ускоряет спекание без существенного нарушения электрофизических свойств корунда из-за того, что кремний не изменяет своей степени окисления.

На практике при изготовлении прочных корундовых изделий широко применяют добавку MgO в количестве 0,3–1 %. Добавка MgO не приводит к снижению температуры спекания, однако существенно влияет на кристаллизацию α-Аl2О3. Рост кристаллов в такой керамике задерживается, и их размер не превышает 15 мкм. Введение добавки оксида магния стимулирует реакцию дефектообразования внутри кристаллов корунда

MgO  2Mg🞄🞄i + Mg🞄Al + 3OxO + V′′′Al(1.40)

или способствует образованию алюмомагнезиальной шпинели на границах зерен

MgO + Al2O3 → MgAl2O4 (1.41)

которая, в свою очередь, растворяясь в корунде, вызывает образование следующих дефектов

3MgAl2O4  2Mg🞄🞄i + Mg′Al + 6AlxAl + 12OxO + V′′′Al(1.42)

Несмотря на то, что наличие вакансий по алюминию способствует спеканию зерен корунда, заметного влияния на кинетику усадки не наблюдалось из-за того, что присутствующий на поверхности корунда слой шпинели тормозит транспорт вещества через границу, что, в свою очередь, вызывает замедление процесса рекристаллизации или роста зерен. Кристаллы корунда приобретают малый размер и более изометрическую форму. Добавку MgO вводят в виде тонкодисперсного порошка оксида или в виде раствора солей магния.

Мелкокристаллическая корундовая керамика с добавкой MgO обладает хорошей механической прочностью, благодаря чему ее используют как конструкционный и режущий материал (резцы для металлов, фильеры, нитеводители и т. п) [150-151].

Добавка ZrO2 в последнее время получает все большее применение благодаря новейшим достижениям в технологии оксидной керамики. Применение мелких неагрегированных монофракционных порошков α-Al2O3 с размером частиц в доли микрометра, полученных химическими методами осаждения при одновременном введении ZrO2, позволило получить керамику эвтектического состава в системе Al2O3 – ZrO2 (частично стабизизированный Y2O3) c очень мелкими кристаллами и очень высокими механическими свойствами. Предел прочности при изгибе такой керамики увеличивается примерно вдвое по сравнению с прочностью традиционных промышленных корундовых изделий и составляет 800–1000 МПа. Методом горячего прессования Аl2О3 с добавкой ZrO2 получена керамика с пределом прочности при изгибе в 1200 МПа, что значительно превышает средние значения прочности промышленных марок корундовой керамики. Прогнозируется возможность дальнейшего улучшения свойств корундовой керамики при использовании особо тонкодисперсных порошков (менее 0,01 мкм) [152-153].

Введение иона Mn4+ также приводит к образованию твердого раствора внедрения. Температура спекания при этом снижается на 100–150 °С.

Интенсифицировать уплотнение корундовой керамики можно также введением аморфных стекловидных добавок, обусловливающих жидкофазное спекание. При этом температура обжига снижается на 80–100 °С. Однако для этого содержание добавки должно быть значительным (5–7 %) для образования заметного количества жидкой фазы (до 10–15 %) при спекании.

Стеклообразующие добавки, широко применяемые в производстве некоторых видов корундовой керамики, не только понижают температуру спекания, но вызывают также задержку роста кристаллов. Стеклообразующие добавки в большинстве случаев представляют собой щелочноземельное алюмосиликатное стекло различного состава. В некоторых из них содержится также Cr2O3, MnO2 для улучшения условий последующей пайки вакуум-плотной керамики [154].

*Свойства спеченной корундовой керамики.* Корундовая керамика обладает благоприятным комплексом ценных свойств – прочностных, электрофизических, химических, благодаря чему находит широкое применение в разнообразных областях техники.

Термическая стойкость плотных корундовых изделий в целом невысока и существенно зависит от степени кристаллизации [155].

У изделий с крупными кристаллами термостойкость в 3–4 раза выше, чем у изделий с мелкими кристаллами.

Испаряемость чистой и с малыми добавками плотной корундовой керамики в вакууме и среде инертных газов весьма мала. Например, при длительном нагреве до 1700 °С в вакууме потери составляют лишь 0,4–0,5 %. В интервале температуры 1800–2000 °С зависимость скорости испарения G от температуры может быть выражена уравнением [156]:

, (1.43)

Низкая испаряемость корундовой керамики позволяет длительно ее эксплуатировать при 1800–1900 °С, хотя при этом из-за рекристаллизации снижаются все структурно-чувствительные свойства и происходит ее старение: размер кристаллов и пористость увеличиваются, уменьшается прочность, ухудшаются некоторые электрофизические свойства.

Корундовая керамика обладает высокими электрофизическими свойствами, благодаря чему находит широкое применение в радиотехнике и электронике. На электрофизические свойства корундовой керамики влияют ее химический и фазовый состав. Примеси в техническом глиноземе, особенно Na2O, заметно ухудшают эти свойства. В корундовых изделиях, предназначенных для электрической изоляции, содержание ионов щелочных металлов, являющихся носителями тока, должно быть минимальным. Добавки, которые приводят к появлению дефектов кристаллической решетки, например, TiO2, также ухудшают электрофизические свойства, такие как удельное объемное сопротивление и tgδ. Если добавка, вводимая в виде стекловидного вещества или образующая стекловидное вещество в процессе спекания, не вносит нарушений в кристаллическую решетку, то увеличения электрической проводимости керамики не происходит, если проводимость самого стекла невелика.

Средние значения удельного объемного сопротивления корундовой керамики при нормальной температуре находятся в пределах 1014–1016 Ом🞄см в зависимости от чистоты материала, а также наличия и свойств стекловидной составляющей [157].

С повышением температуры до 1000 °С удельное объемное сопротивление снижается до 106-107 Ом🞄см, а при 1500°С – до 105-104 Ом🞄см. Некоторые примеси могут снизить значение электросопротивления на 1-3 порядка.

Диэлектрическая проницаемость спекшегося корунда равна примерно 12. Диэлектрические потери (tgδ) корундовых электроизоляционных изделий при 100–200 °С составляют около 3·10-4, а при 300°С – 4·10–4.

Корунд отличается высокой химической стойкостью по отношению к кислым и щелочным реагентам. При нормальной температуре на него практически не действует даже фтористоводородная кислота. Корунд устойчив к действию большинства металлов, в том числе щелочных, при температуре их плавления. Исключительно высокая химическая устойчивость обусловила широкое применение корундовой керамики в различных отраслях химической промышленности [158].

Важнейшие свойства наиболее распространенных видов корундовой керамики приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Свойства типичных видов корундовой керамики

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Свойства | Марки керамики | | | | | | |
|  | ВК 100-1 | ВК 100-2 | ВК 98-1 | ВК 94-1 | ВК 94-2 | ВК 95-1 | ГР.799 |
| Средняя плотность, г/см3 | 3,96 | 3,88 | 3,88 | 3,65 | 3,6 | 3,67 | 3,8 |
| Водо-поглощение,% | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Предел прочности  при статическом  изгибе, МПа | 280 | 320 | 300 | 320 | 300 | 310 | 300 |
| Ударная  прочность,  кПа**•**м2 | - | 5 | - | - | 4,3 | 7,9 | 4 |
| Модуль упругости, Е**•**10-2, ГПа | 3,5 | 3,9 | - | - | 2 | 2,5 | 3 |
| Коэффициент  теплопроводности,  Вт/(м**•**К) | - | 42 | - | - | 24 | 32 | 42 |
| Диэлектрическая проницаемость  при 25оС и частоте 106 Гц | 10,3 | 10,5 | 10,8 | 10,3 | 9,5 | 10 | 9,5 |
| Тангенс угла  диэлектрических  потерь tgδ **•**104  при 25°С и частоте  106 Гц/109 Гц | 2/1 | 2/1 | 2/1 | 6/15 | 6/9 | 5/10 | 2/- |
| Удельное  электрическое  сопротивление  при 100°С, Ом **•** см | 1014 | 1014 | 1014 | 1013 | 1013 | 1013 | - |

Продолжение таблицы 1.3

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Электрическая прочность, кВ/мм | - | 42 | - | - | - | 50 | - |
| ТКЛР **α•** 106  в интервале  20-900°С, К-1 | 8+0,5 | 7,9+0,5 | 8,2+0,5 | - | 8+0,5 | - | 6,5-8 |

Из оксида алюминия была впервые получена прозрачная керамика, получившая в нашей стране наименование ВК 100-1 (поликор), а в США – лукалокс, представляющая собой практически беспористый материал с относительной плотностью 0,945–0,998, истинной плотностью 3,98–3,99 г/см3. Керамику ВК100-1 изготовляют из глинозема марки ГЛМК, содержащего добавку 0,1–0,2 % MgO. Для равномерного распределения добавки ион Mg2+ можно вводить через раствор MgCl2. Светопропускание ВК 100-1 в тонкой пластинке (0,5–1 мм) достигает 85–90 % в видимой части спектра [158].

Особенностью производства прозрачной керамики является обжиг в вакууме при температуре 1900 °С в течение 10–20 ч при невысокой скорости нагревания, исключающей захват пор внутри кристаллов.

Корундовая керамика благодаря своим высоким электрофизическим свойствам находит применение в электроизоляционной, радиоэлектронной и электровакуумной технике для изготовления многих видов изделий. Корундовую керамику используют для оболочек корпусов ламп, подложек и корпусов интегральных схем, окон выводов энергии, резцов для обработки металлов и их сплавов, подшипников, фильер и других изделий конструкционного назначения. Разработка новых видов высокопрочной корундовой керамики расширит области ее применения, в частности в качестве инертных костных имплантатов.

Особыми свойствами обладает керамика на основе *β*-Al2O3, называемого ошибочно *β*-глиноземом, поскольку он впервые был обнаружен как составная часть технического глинозема. Фактически речь идет о широком классе алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов, описываемых формулой R2O·nAl2O3 или RO·mAl2O3, где R2O – это Na2O, K2O и Li2O, а RO – СаО, ВаО, SrО и др. оксиды. Наиболее распространенными представителями *β*-глинозема являются алюминаты состава Na2O·11Al2O3 и CaO·6Al2O3.

Обе фазы относятся к гексагональной сингонии и имеют рентгеновскую плотность 3,24±0,02 г/см3. Структура Na-*β*-глинозема такова, что в ней присутствуют слои подвижных ионов натрия, определяющие высокую электрическую проводимость этого соединения, различную по величине в разных осевых направлениях кристалла [159].

Электрическая проводимость поликристаллического Na-*β*-глинозема имеет усредненное значение при нормальной температуре (1–5)·102 Ом·см, а при 500 К – примерно 10–25 Ом·см. При низких температурах проводимость полностью катионная.

Керамику из *β*-глинозема изготовляют прямым синтезом глинозема и содержащего натрий компонента, например Na2CO3 и др., при 1500–1600 °С. Порошок синтезированного *β*-глинозема измельчают и из него формуют изделия любым из известных методов.

Высокооднородный и активный к спеканию *β*-глинозем синтезируют, используя химические методы, например гетерофазный синтез. Температура синтеза при этом значительно снижается, летучесть *β*-глинозема существенно уменьшается. Обжиг изделий осуществляют при 1600–1800 °С в защитной среде, содержащей пары соответствующего щелочного соединения [160].

Наибольшее практическое применение нашел Na-*β*-глинозем для изготовления твердого электролита, используемого в высокоэффективных химических источниках тока, в частности в энергоемких натриево-серных аккумуляторах.

*Керамика в системе корунд–диоксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия*

Керамика на основе диоксида циркония (ZrO2), частично стабилизированного оксидом иттрия (Y2О3), выделяется среди других конструкционных керамик высокими прочностными показателями и трещиностойкостью при сохранении устойчивости к коррозии и износу.

Диоксид циркония – тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью, существующее в трех кристаллических модификациях – кубической, тетрагональной и моноклинной. Высокие прочность и трещиностойкость тетрагонального диоксида циркония обусловлены трансформационным переходом (полиморфным превращением) метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную.

Низкая теплопроводность ZrO2 затрудняет теплоотвод при триботехнических применениях. Высокое значение коэффициента термического расширения благоприятствует сочленению деталей из диоксида циркония с металлическими и стальными деталями, имеющими близкие значения ТКЛР.

Существенный недостаток терагонального ZrO2(Y2О3) – деградация механических свойств под воздействием влаги при температурах до 300 °С.

В меньшей степени этот недостаток присущ корундоциркониевым композиционным керамикам (КЦК) Al2O3 – ZrO2(Y2О3). Твердость КЦК материалов превосходит аналогичный показатель диоксида циркония за счет вклада высокотвердой Al2O3-компоненты и малого размера кристаллов. Аналогичное утверждение справедливо и для коэффициента теплопроводности.

Керамика на основе оксида алюминия (Al2O3) отличается высокой твердостью, более низкой прочностью, высоким модулем упругости. Материал отличается высокой коррозионной стойкостью, устойчив к воздействию большинства органических и неорганических кислот и солей. Недостатком высокоплотной керамики на основе Al2O3 является низкая трещиностойкость [161].

Таблица 1.4 – Физико-механические и физические свойства

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Характеристика | Материал | | |
| ZrO2(Y2O3) | Al2O3- ZrO2 | Al2O3 |
| Плотность, г/см3 | 6,0-6,05 | 4,5-4,6 | 3,8-3,9 |
| Предел прочности при изгибе, МПа | 750-1050 | 550-750 | 300-350 |
| Твердость по Виккерсу, ГПа | 12-13 | 15-17 | 19-21 |
| Трещиностойкость, МПа м1/2 | 8,0-10,0 | 6,0-8,0 | 3,0-3,5 |
| Модуль Юнга, ГПа | 200-210 | 310-340 | 370-380 |

Система Al2O3-ZrO2-Y2O3 является одной из перспективных для получения различных видов конструкционной керамики.

В работе [162] были получены керамические материалы системы Al2O3-ZrO2-Y2O3 с высокой прочностью (до 2400 МПа) и ударной вязкостью (до 10 МПа-м1/2), в которых в зависимости от состава действуют различные механизмы повышения прочности и вязкости: мартенситный переход (материал на основе частично стабилизированного ZrO2), дисперсионное упрочнение (материал на основе Al2O3), армирование вытянутыми кристаллами, образующимися при направленной кристаллизации эвтектик в системах A12О3-ZrO2 (Y2О3), A12О3-Y3A15О12.

Сравнение керамических материалов из быстроотверждающихся или направленно отвержденных эвтектических расплавов Al2O3-ZrO2-Y2O3 было проведено в статье C. Oelgardt, J. Anderson [163]. Керамические микрокомпозиты эвтектического состава в системе Al2O3-ZrO2-Y2O3 были изготовлены спеканием на воздухе при 1400-1500 °С или горячим прессованием при 1300-1400 °С. Получены беспористые трехфазные композиты из Al2O3, ZrO2, стабилизированного Y2O3, и YAG с размерами зерен от 0,4 до 0,8 мкм. Размер кристаллов трех фаз определялся величиной исходных порошков. Выдержка при 1500 °С в течение 96 ч привел к размерам зерен 0,5-1,8 мкм. Микрокомпозит показал максимальную твердость 19 ГПа и прочность при четырехточечном изгибе 282 МПа. Вязкость разрушения, определяемая с помощью вдавливания алмазной пирамидки по Виккерсу и при четырехточенном изгибе образцов с шевронным надрезом, составляла от 2,3 до 4,7 МПа м1/2. Прочность и вязкость разрушения исследованных образцов ниже, чем у некоторых композитов, полученных направленной или быстрой кристаллизацией эвтектических расплавов. Однако изучение структура межзеренных трещин в спеченной керамике показывают, что прочность полученных керамических микрокомпозитов может быть существенно повышена и стать сопоставимой с композитами, полученными кристаллизацией эвтектических расплавов.

Керамика, полученная направленной кристаллизацией эвтектических расплавов, такая как Al2O3/ZrO2, является перспективным конструкционным материалом для применений в жестких условиях воздействия сверхвысоких температур. В работе Zhi Liu, Kan Song [164] при использовании 3D-печати с одновременным нагревом были изготовлены образцы композитов Al2O3/ZrO2 эвтектического состава с высокой трещиностойкостью. Типичные эвтектические микроструктуры, так называемые сложные регулярные, анализировали в процессе их эволюции при изменении условий кристаллизации. Был исследованы механизмы образования дефектов при кристаллизации и найдены пути из устранения при оптимизации параметров процесса. Максимальная микротвердость и вязкость разрушения оцениваются как 16,7 ГПа и 4,5 МПа м1/2 соответственно. Рассматривается взаимодействие между распространением трещин и состоянием поверхности композитов Al2O3/ZrO2. Прочность на изгиб эвтектики Al2O3 / ZrO2 (Y2O3) составляет около 800 МПа при 1673 К [165], а для системы Al2O3 / Y3Al5O12 (YAG) / ZrO2 достигает до 860 МПа при 1873 К, что почти в 2 раза больше, чем у сапфира вдоль оси а (около 450 МПа) [166], Кроме того, Chen et Al. [167] изучали влияние скорости охлаждения на микроструктуру и механические свойства керамического композита Al2O3 / YAG / ZrO2, а полученная вязкость разрушения составляла 4,13 ± 0,8 МПа м1/2.

Тонкодисперсный диоксид циркония добавляли в матрицу из оксида алюминия в количестве 10-20 % об., что позволило увеличить трещиностойкость материала до 6-9,8 МПа м1/2 [168-170]. Однако при охлажении ZrO2 переходит из тетрагональной фазы в моноклинную с увеличением объема, что приводит к образованию микротрещин в композите и снижению прочности. Для стабилизации диоксида циркония используют добавки небольшого количества оксида иттрия, который позволяет диоксиду циркония сохранять тетрагональную фазу при охлаждении. Оптимальное сочетание этих компонентов позволяет получить композит с величиной прочности на изгиб до 800 МПа [168]. Величина микротвердости композитов Al2O3-ZrO2 находится в пределах 16-18 ГПа [170]. Недостатком такого материала является недопустимость его использования в агрессивных средах, которые извлекают Y2O3 из ZrO2, вызывая переход частиц диоксида циркония в моноклинную фазу, разрушающую керамическую матрицу.

1.3.1.2 Неоксидная керамика

*Керамика на основе карбида кремния (SiC)*

В последние годы SiC (карбид кремния) является перспективным материалом для материалов, применяемых в электронике, промышленных системах и в военном деле. Этот материал является универсальным в ряде свойств и имеет множество применений. Керамика, изготовленная из данного материала, постепенно может заменить различные виды других пулестойких материалов, например, кевлара. В ряде стран, таких как Китай, Индия, США и пр. ведут разработки по использованию SiC в военной технике в качестве керамического покрытия, имеющего высокую механическую прочность, пулестойкость и износостойкость.

Природный карбид кремния – муассанит, можно найти только в ничтожно малых количествах в некоторых типах метеоритов и в месторождениях корунда и кимберлита. Природный муассанит был впервые обнаружен в 1893 году в качестве небольшого включения в метеорите Каньон Диабло в США Анри Муассаном в честь которого и был назван минерал в 1905 году [171]. Исследование Муассана о естественном происхождении карбида кремния было изначально спорным, потому что его образец мог быть загрязнён крошкой карбида кремния от пилы. Практически любой карбид кремния, продаваемый в мире, в том числе и в виде муассанитового украшения, является синтетическим.

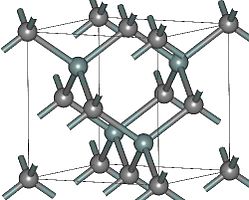
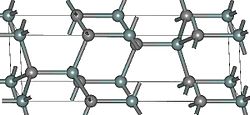
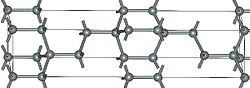
Хотя карбид кремния и является редким материалом на Земле, однако, он широко распространён в космосе. Это вещество распространено в пылевых облаках вокруг богатых углеродом звёзд, также его много в первозданных, не подверженных изменениями, метеоритах, почти исключительно, в форме *β*-SiC [172].

Карбид кремния, иногда называемый карборундом, существует в виде двух основных модификаций: *β*-SiC – кубический со структурой сфалерита и α-SiC – гексагональный. α-SiC является наиболее часто встречающейся полиморфной фазой. Эта модификация образуется при температуре свыше 1700 °C и имеет гексагональную решётку с кристаллической структурой типа вюрцита.

Бета-модификация (*β*-SiC), с кристаллической структурой типа цинковой обманки (аналог структуры алмаза), обычно образуется при температурах ниже 1700 °C [173].

Карбид кремния имеет несколько десятков гексагональных (Н) и ромбоэдрических (R) политипов, отличающихся количеством слоев в элементарной ячейке, составляющих период вдоль оси С. Существует примерно 250 полиморфных форм карбида кремния. Наиболее распространены шести-, четырех- и пятнадцатислойные политипы, например, 6Н, 4Н, 15R.

Полиморфизм SiC характеризуется большим количеством схожих кристаллических структур, называемых политипами. Они являются вариациями одного и того же химического соединения, которые идентичны в двух измерениях, но отличаются в третьем. Таким образом, их можно рассматривать как слои кристаллической решетки, сложенные в стопку в определённой последовательности. На рисунке 1.29 представлены кристаллические структуры основных политипов SiC [174].

[](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SiC3Cstructure.jpg?uselang=)[](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SiC4Hstructure.jpg?uselang=)[](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SiC6Hstructure.jpg?uselang=)

(β)3C-SiC 4H-SiC (α)6H-SiC

Рисунок 1.29 – Основные политипы SiC

Кристаллическая форма политипа зависит от физико-химических условий получения карбида кремния: температуры, газовой среды, а также добавок. Например, увеличение содержания алюминия приводит к превращениям: 6Н→15R→6Н→4Н, а увеличение содержания бора – к 6Н→4Н→15R. α-SiC считали высокотемпературной формой, β-SiC – низкотемпературной. Последние исследования показали, что β-SiC может существовать и при высокой температуре, но является метастабильной фазой при любой температуре. Добавки бора и азота способствуют превращению α→β, а железа – β→α. Переход α→β-SiC в плотной керамике приводит к аномальному росту гексагональных пластинчатых кристаллов α-SiC, что разрыхляет структуру и уменьшает прочность образцов по сравнению с керамикой из чистого β-SiC. При определенных условиях этот процесс может приводить к самоармированию и повышению K1C. Наличие в керамике анизотропных по ТКЛР кристаллов α-SiC приводит к тому, что прочность материала с ростом температуры возрастает и имеет максимум. Для самосвязанного SiC он находится в области 1200 oС.

Алмазоподобную структуру с высокой прочностью химической связи кристаллам обеспечивает sp3-гибридизация в SiC. По теоретическим расчетам, в энергии связи: Si–C 78 % – ковалентная составляющая; 3 % – состояние, когда оба валентных электрона находятся на атоме углерода; 10 % – доля смешанных состояний.

Монокристалл α-SiC имеет плотность – 3,21 г/см3, коэффициент теплопроводности λ 20oС – 490 Вт/(м.К), λ 927 oС – 90 Вт/(м.К); ТКЛР в интервале 20–1000oС (5,1–5,8)·10–6К-1, твердость по Виккерсу 35 ГПа.

Карбид кремния обладает высокой химической стойкостью. При комнатной температуре не взаимодействует с кислотами и растворами щелочей. При 200–250oС взаимодействует с Н3РО4. SiC взаимодействует с фтором, а выше 600oС – с хлором. Реагирует с расплавами гидроксидов, карбонатов, сульфидов щелочных металлов. В окислительной атмосфере керамика может служить до 1500–1650oС. Образующаяся на поверхности пленка SiO2 замедляет дальнейшее окисление [175].

Выше 1300oС пленка переходит в кристобалит. Различия в ТКЛР SiO2 и SiC, а также объемные изменения при полиморфных переходах кристобалита приводят к нарушению сплошности пленки при термоциклировании и потере ее защитных средств. На воздухе керамику из SiC можно кратковременно использовать до 1650oС. Окислительное действие окружающей среды является причиной медленного роста трещин в материале, находящемся под действием механической нагрузки.

Основную часть SiC получают по способу Ачесона, основанному на восстановлении SiO2 углеродом в электрических керновых печах сопротивления при 2200–2700oС по реакции:

SiO2 + 3C → SiC + CO. (1.44)

Чистота карбида кремния, образующегося в печи Ачесона, зависит от расстояния до графитовых электродов электропечи. Образующиеся поликристаллические сростки дробят, рассевают, а полученные порошки, состоящие из α-SiC, используют в основном в качестве абразивов, для изготовления электронагревателей, огнеупоров и частично конструкционной керамики. Отечественная промышленность выпускает карбид кремния двух видов – зеленый и черный.

Чистый карбид кремния можно получить с помощью, так называемого процесса Лели, в котором порошкообразный SiC возгоняется в атмосфере аргона при 2500 °C и осаждается на более холодной подложке в виде чешуйчатых монокристаллов размерами до 2×2 см² [176].

Этот процесс дает высококачественные монокристаллы, в основном состоящие из 6H-SiC фазы (это связано с высокой температурой роста). Улучшенный процесс Лели при участии индукционного нагрева в графитовых тиглях дает монокристаллы размером до 10 см в диаметре. Кубический SiC, как правило, выращивают с помощью более дорогостоящего процесса – химического осаждения паров. На рисунке 1.30 представлены кристаллы карбида кремния, полученные процессом Лели.

[](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lely_SiC_Crystal.jpg?uselang=)

Рисунок 1.30 – Кристаллы карбида кремния, полученные благодаря процессу Лели

Высококачественную конструкционную керамику изготовляют из высокодисперсных порошков, получаемых химическими методами. Монофракционные порошки с размером частиц менее 1 мкм можно изготовлять, например, восстановлением углеродом моно-фракционного порошка SiO2, получаемого по золь-гель технологии или в луче лазера из смеси SiH4 и C2H4. Химическими методами обычно получают порошки β-SiC.

Чистый карбид кремния также может быть получен путем термического разложения кремнийорганического полимера (SiCH3)n, в атмосфере инертного газа при относительно низких температурах. Из полимера можно отформовать заготовку любой формы и медленным пиролизом перевести его в керамику, но большие усадки позволяют получать только небольшие высокоплотные изделия и затрудняют получение изделий большого размера [177-180].

Заготовки изделий сложной формы, такие как роторы газовых турбин, изготовляют методами литья под давлением из неводных, например, парафиновых, шликеров.

В настоящее время промышленно выпускают следующие виды керамики из карбида кремния:

СКК – Спеченный карбид кремния, SSiC (Sintered silicon carBide);

РКК – Реакционно связанный карбид кремния, RBSiC (Reaction Bonded silicon carBide);

ЖКК – Жидкофазноспеченный карбид кремния, LPSiC (Liquid-phase sintered carBide).

Основной недостаток СКК и РКК – низкая трещиностойкость. Более высокий уровень физико – механических свойств обеспечивает жидкофазноспеченный карбид кремния. Различие свойств СКК и ЖКК определяется существенным отличием их микроструктур, прежде всего, морфологией и размером кристаллов. При этом следует отметить, что присутствие в структуре материала в значимом количестве оксидных фаз – добавок, обеспечивающих жидкофазное спекание, приводит к заметному снижению коррозионной стойкости. Физико-механические и физические свойства керамических материалов СКК и ЖКК приведены в таблице 1.5 [181].

Таблица 1.5 – Физико-механические и физические свойства керамических материалов СКК и ЖКК

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характеристика | Материал | |
| СКК | ЖКК |
| плотность, г/см³ | 3,12 – 3,17 | 3,21 – 3,25 |
| микроструктура | [Описание: Микроструктура спеченного карбида кремния](http://www.virial.ru/upload/medialibrary/18d/012%20SSiC.J)  репер – 200 мкм | [Описание: Микроструктура жидкофазноспечсенного карбида кремния](http://www.virial.ru/upload/medialibrary/9db/018%20LPSiC.J)  репер – 10 мкм |
| предел прочности при изгибе, МПа | 350 – 450 | 500 – 550 |
| модуль Юнга, ГПа | 390 – 420 | 400 – 430 |
| твердость по Виккерсу, ГПа | 23 – 28 | 22 – 25 |
| трещиностойкость, МПа м½ | 3,0 – 4,0 | 4,0 – 5,0 |
| коэффициент термического расширения, 10ˆ(-6) х Кˆ(-1) | 4,0 – 4,5 | 5,0 – 5,5 |

Спекание без добавок при 2150–2200oС не позволяет получать беспористые изделия как из-за низкого коэффициента объемной диффузии, так и из-за высокой летучести SiC в этом температурном интервале. Получаемый материал называют рекристаллизованным карбидом кремния. Благодаря отсутствию добавок он мало меняет своим прочностные свойства до 1500oС.

Физико-механические свойства броневых керамик из РКК и СКК представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6. – Физико-механические свойства броневых керамик из РКК и СКК.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Материал | Характеристика | | | |
| Плотность, г/см³ | Модуль упругости, ГПа | Прочность на изгиб, МПа | Твёрдость HV, ГПа |
| Реакционноспечённый карбид кремния SiSiC (РКК) | 3,05 – 3,11 | 340 – 400 | 330 – 420 | 22 – 26 |
| Твёрдофазноспечённый карбид кремния SSiC (СКК) | 3,12 – 3,16 | 390 – 420 | 350 – 450 | 23 – 28 |

Реакционное спекание осуществляют за счет взаимодействия смеси SiC+С с Si. Кремний вводят в виде порошка в формовочную массу, или путем пропитки прессовки расплавом, или через газовую фазу. При введении Si в виде порошка или пропитке обычно остается непрореагировавший кремний, ухудшающий высокотемпературные свойства, но изделия почти не дают усадки в процессе обжига. Наличие непрореагировавшего кремния приводит к высокой скорости ползучести материала уже при 1350 oС.

Использование добавок бора и (или) алюминия с углеродом позволяет получать без горячего прессования беспористую керамику, применяемую в качестве конструкционной. Например, при введении 0,3 масс. % В и 0,5 масс. % С изготовляют керамику с относительной плотностью > 96%. Плотная керамика на основе SiC имеет модуль упругости 380–480 ГПа, прочность при изгибе 700–1000 МПа; К1C=3–4 МПа·м1/2; ТКЛР=(3,5–4)·10–6 К-1 в интервале 20–1000 °С; коэффициент теплопроводности 65–320 Вт/(м·К); твердость по Кнупу (500г) 25 ГПа. Если в процессе спекания создают условия для возникновения в керамике кристаллов неизометрической формы (самоармирование), то К1C может возрастать до 7–8 МПа·м1/2. Значение К1C можно повысить и при создании композиционных материалов на основе SiC, например, при введении дисперсной фазы TiB2 он повышается до 7–8 МПа·м1/2. При высокой температуре керамика сохраняет высокие прочностные свойства: при 1500 oС прочность при изгибе достигает 500 МПа.

Добавка Al2O3, как правило, позволяет уменьшить размер кристаллов до 1–2 мкм, в то время как при использовании B4C размер кристаллов составляет 10–40 мкм. Поэтому обычно прочность при комнатной температуре керамики с добавкой Al2O3 достигает 750 МПа, а с добавкой B4C – 350 МПа. В то же время образование алюмосиликатов по границам кристаллов SiC при нагревании приводит к тому, что горячая прочность при температурах выше 1000oС у керамики с добавкой Al2O3 ниже, чем с добавкой B4C.

Для исключения нежелательного перехода β→α-SiC в процессе службы, приводящего к снижению прочности, получают керамику из α-SiC. Облегчению перехода β→α-SiC способствуют добавки, например ВеО, АlN, а также введение до 5 масс. % α-SiC в качестве затравок.

Керамические детали из плотного SiC используют для изготовления роторов газовых турбин, накладок на поршни, подшипников, фильер, высокотемпературных теплообменников, форсунок, горелок и т. д. Керамические пресс-формы из SiC выдерживают до 500 тыс. циклов. Для предотвращения окисления на поверхность изделий наносят оксидные покрытия, которые часто содержат редкоземельные элементы.

Для спекания карбида кремния можно применять различные связки: оксидные – кремнеземистые, алюмосиликатные; нитридные – Si3N4 и оксинитридные – Si2ON2.

Полупроводниковые свойства SiC на оксидных алюмосиликатных связках используют в производстве варисторов – элементов с нелинейными вольтамперными характеристиками.

Добавка ВеО позволяет получить керамику, в которой кристаллы SiC разделены электроизолирующими, но теплопроводными прослойками (коэффициент теплопроводности 270 Вт/(м·К), диэлектрическая проницаемость 40–100, прочность при изгибе до 450 МПа, плотность 3,1 г/см3). Такую керамику можно использовать в качестве теплопроводящих электроизолирующих элементов электронных приборов (подложки, прокладки, корпуса и т. д).

Карбид кремния широко используют при производстве электронагревателей. Для этой цели применяют зеленый SiC, который отличается от черного зависимостью электросопротивления от температуры (рисунок 1.31). Карбидокремниевые электрические нагреватели (КЭН) обычно представляют собой трубку или сплошной стержень, у которых средняя часть имеет более высокое сопротивление, чем выводные концы. Для снижения сопротивления выводные концы либо пропитывают металлом, либо заполняют концы трубок более электропроводящим составом, либо надевают на трубку и припекают манжеты из более электропроводящего карбидокремниевого материала. Для повышения сопротивления рабочей части по сравнению с выводами ее можно выполнить в виде ленточной спирали.

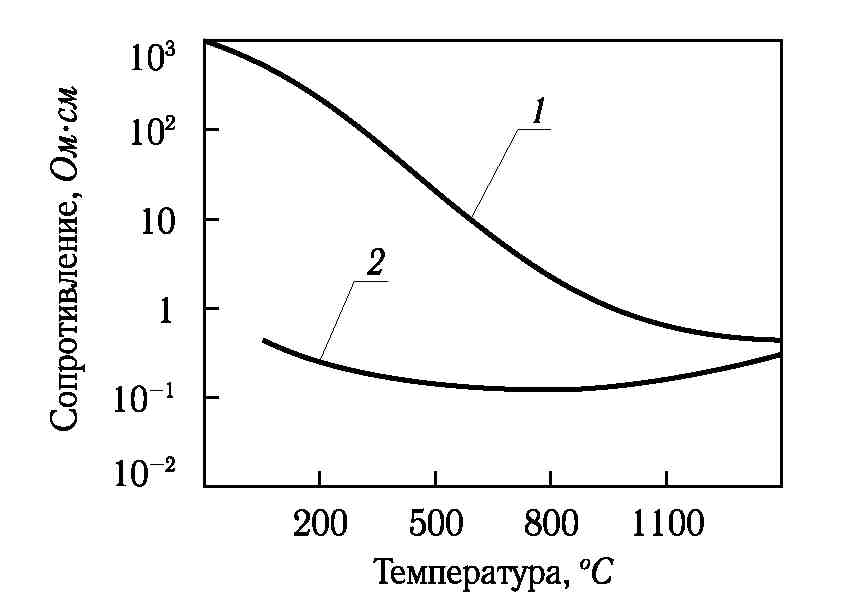


Рисунок 1.31 – Температурная зависимость электрического сопротивления различных видов карбида кремния: *1 –* черного; *2 –* зеленого

Повышения термостойкости нагревателей добиваются использованием зернистых масс, которые формуют обычно пластическим методом. Наличие пор, в первую очередь открытых (20–25 %), увеличивает окисление и уменьшает срок службы. При окислении по границам кристаллов образуются прослойки SiO2 и сопротивление нагревателей возрастает. Это явление называют старением нагревателей. Максимальная допустимая рабочая температура на поверхности промышленных КЭН при службе в воздушной среде составляет 1450 oС, ее повышение до 1500–1600 oС возможно за счет снижения открытой пористости до 10–12 %. Газовые среды основного характера, особенно содержащие оксиды щелочных металлов, например, при варке некоторых стекол, резко сокращают срок службы нагревателей. Для увеличения срока службы на рабочую часть нагревателей наносят специальные оксидные покрытия, защищающие карбид кремния от окисления.

В мире существует не более 10 коМПаний, которые занимаются разработкой технологии производства этого материала, причем около 90 % от общего объема его производства приходится на США [182].

Признанным лидером, а фактически монополистом (90 % рынка США) в области производства монокристаллического SiC является фирма Сrее Inc. Эта фирма производит SiC методом «ЛЭТИ», занимается коммерческой продажей монокристаллического SiC и изделий из него.

*Керамика на основе эвтектики в системе диборид циркония–карбид циркония (ZrB2-ZrC)*

Диборид циркония (ZrB2) относится к классу материалов, известному как сверхвысокотемпературная керамика (Ultra High-Temperature Ceramics – UHTC), температура плавления которой превышает 3000 °C. Они обладают высокой термомеханической прочностью, химической стойкостью и высокой теплопроводностью, что делает их материалами для термозащитных систем, огнеупоров и высокотемпературной энергии [183-184].

Из-за их высокой степени ковалентноcти химической связи спекание монолитных UHTC затруднена без использования добавок. Для достижения заметной диффузии, необходимой для уплотнения, требуются температуры ~2000 °C [185]. Для преодоления этих препятствий используют технологии с приложением внешнего давления и быстрого нагрева, такие как искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering – SPS). Для ускорения диффузионного массопереноса, необходимого для спекания, применяют добавки. Они включали добавки высокодисперсных порошков тугоплавких металлов, таких как Mo и NB (10-25 об. %) или силицидов Zr, Ti, Mo, Ta (до 20 об. %), что приводило к образованию жидкой фазы при спекании керамики [186-191]. Однако такие добавки при сверхвысоких рабочих температурах могут образовывать жидкие фазы, что может приводить к деформации керамики.

Композиты, состоящие из двух фаз UHTC, не являются чем-то новым. Композиты с двойными UHTC (ZrB2-ZrC, TaC-TaB2, NBC-NBB2) являются логическим шагом для получения высокоогнеупорных материалов [192,193].

В восстановительной среде такой композит, как ZrB2-ZrC, будет очень стабильным. Обе фазы являются UHTC с высокими температурами ликвидуса (переходы ZrB2 + L и ZrC1-x + L происходят при ~ 2800 °C) [194]. В окислительных средах при приближении к 3000°C на поверхности ZrB2 будет образовываться слой диоксида циркония, защищающий материал от дальнейшего окисления. При этих температурах давление паров ZrO2 низкое.

Для повышения защиты от окисления возможно уплотнение оксидного слоя или создание вязкого жидкого слоя. Воздействие оксиацетилена на композицию ZrB2-SiC при 3000 °C, подтвердило, что слой диоксида циркония является основной защитой от абляции [195].

Однако непосредственное добавление диоксида циркония к ZrB2 может быть нежелательным, поскольку диоксид циркония является тепловым изолятором и сделает композит менее устойчивым к тепловому удару.

Простейшая альтернатива форсированному окислению поверхности композита для образования оксидного защитного слоя было бы добавление небольшого количества ZrC, быстрее окисляющегося до диоксида циркония, чем ZrB2, и имеющего температуру плавления ~ 3500 °С и аналогичные тепло- и механические свойства с ZrB2 [196]. Это может сохранить высокую теплопроводность композита при повышенных температурах.

Есть проблемы с равномерным распределением небольшого количества (~ 5 об. %) высокодисперсного порошка ZrC в композицию с ZrB2. Для улучшения уплотнения система должна обладать значительным химическим потенциалом для диффузии. ZrC может способствовать диффузионному массопереносу благодаря его растворимости в ZrB2. Удаление поверхностных оксидов можно провести путем их карботермического восстановления [197-198].

Основная задача заключается в обеспечении равномерного распределение высокодиспесрных частиц ZrC по поверхности частиц ZrB2. Примером такого распределения добавки является нанесение углеродного покрытия на частицах с использованием фенольных смол Zhu et Al. [199-201]. Таким способом они наносили гомогенное покрытие из углерода на частицы ZrB2. Целесообразным подходом является увеличение площади поверхности распределяемой добавки путем использования нанопорошков. Это дает дополнительное преимущество, поскольку нанопорошки имеют повышенную активность к спеканию [202-203].

Вместо равномерного распределения нанопорошка можно покрыть обычный порошок гелем, полученным золь-гель методом. Уменьшение свободной поверхностной энергии наночастиц будет способствовать равномерному распределению геля прекурсора ZrC по поверхности частиц ZrB2 [204].

*Керамика на основе карбида бора (B4C)*

Карбид бора (В4С) среди известных в настоящее время тугоплавких соединений является одним из наиболее твердых, химически и термически устойчивым материалом благодаря наличию сильных ковалентных химических связей между атомами в его кристаллических решетках. Эта особенность определяет физическо-химические свойства В4С (таблица 1.7).

Среди других тугоплавких соединений с преимущественно ковалентным типом химической связи карбид бора, при существенно более низкой удельной массе (теоретической плотности) по сравнению с карбидом кремния, превышает его по твердости, уступая лишь алмазу и кубическому нитриду бора.

Таблица 1.7 – Физические свойства карбида бора

|  |  |
| --- | --- |
| Характеристики B4C | B4C |
| Кристаллическая структура | Ромбоэдрическая |
| Удельная масса, г/см3 | 2,46–2,52 |
| Модуль упругости, ГПа | 450 |
| Микротвердость, ГПа | 55–56 |
| ТКЛР, град·К–1 | 5,5 |
| Теплопроводность, Вт/м·К | 120 |
| Температура плавления, °С | 2450 |

Благодаря высокой твердости, прочности и легкости B4C используют для изготовления легкой керамической брони, компонентов композиционных инструментов и других керамических композиционных материалов.

Керамику из B4C, используемую для бронежилетов, обычно спекают с помощью горячего прессования (Hot Pressing – HP). HP B4C имеет плотность, приближающуюся к теоретической, однако технология HP дорогая и мало производительна, а продукты обычно имеют простые формы. В горячем прессовании проблемой является выбор материала пресс-формы. В последнее время B4C спекают без применения внешнего давления с использованием различных добавок для увеличения диффузионного массопереноса. Однако эти добавки оказывают негативное влияние на механические свойства B4C [205]. Даже с добавками керамика из B4C может сохранять достаточно высокую пористость, которая понижает его механические свойства. Например, наиболее распространенная добавка, свободный углерод (графит), увеличивает уплотнение до 98% от теоретической плотности [206] (2,47 г/см3). Однако мягкость графита и его неоднородное распределение в спеченной керамике снижают твердость B4C в областях с высокой концентрацией графита.

B4C широко используют в абразивах, износостойких компонентах и ​​в броневых керамических материалах из-за его высокой твердости и низкой удельной массе. Горячепрессованный карбид бора выпускают в промышленном масштабе и используют для изготовления индивидуальной броневой защиты и компонентов для различных применений. Керамические изделия из B4C, полученные методом горячего прессования, могут достигать почти теоретической плотности и достигать высоких механических характеристик. Альтернативный способ получения изделий сложной формы из керамических материалов на основе B4C, описанный Мацумото и др. [207], представляет собой литье заготовок под давлением с последующим удалением связки и горячим изостатическим прессованием (Hot Isostatic Pressing – HIP). Сообщалось о механических свойствах этих материалов для пар трения [208], которые были такими же хорошими, как материалы, полученные горячим прессованием. Однако различные способы получения материалов могут влиять на их микроструктуру, что повлияет на их механические и броневые свойства. Исследования технологии получения на механические свойства оксида алюминия, используемого для броневых материалов, были проведены в работе [209].

Карбид бора является подходящим материалом для многих областей применения благодаря привлекательной комбинации таких свойств, как высокая твердость, низкая удельная масса [210], высокая температура плавления [211], высокий коэффициент упругости (448 ГПа) [212], химическая инертность, большое сечение поглощения [211, 213] нейтронов (600 амбар) [213, 214] отличные термоэлектрические свойства [210, 213] и т. д. Его применяют в виде порошка, спеченной керамики, а также в виде тонких пленок. Порошки B4C используют для притирки, полировки и водоструйной резки металлов и керамических материалов [213]. Из карбида бора делают покрытия на режущие инструменты для резки различных сплавов, таких как латунь, нержавеющая сталь, титановые сплавы, алюминиевые сплавы, чугун и т. д. [210]. Из высокоплотной керамики на основе B4C изготавливают взрывные форсунки [215], керамические подшипники и, благодаря хорошей износостойкости, матрицы для волочения проволоки [210]. Керамику из B4C применяют в качестве броневого материала для индивидуальной защиты и защиты транспортных средств [216]. Тонкие пленки из карбида бора находят применение в качестве защитного покрытия в электронной промышленности. [217,218]. Карбид бора широко используют в качестве защитного материала и в качестве нейтронного детектора в ядерных реакторах из-за его способности поглощать нейтрон без образования долгоживущего радионуклида [216, 219-226]. Абсорбционная способность нейтронов карбида бора может быть увеличена за счет его обогащения изотопом B10. Композиционный материал, содержащий карбид бора, с хорошей теплопроводностью и устойчивостью к термическому удару, считается подходящим в качестве материала первой стенки ядерных термоядерных реакторов [227-230]. Композиты на основе карбида бора представляют собой потенциальную инертную матрицу для захоранивания актинидов [231]. Карбид бора также используют для лечения рака с помощью нейтронозахватной терапии [232]. Как полупроводник p-типа, карбид бора является потенциальным материалом-кандидатом для электронных устройств, которые могут работать при высоких температурах [233, 234].

Благодаря высокому коэффициенту Зеебека (300 мкВ/К) [231], карбид бора является отличным термоэлектрическим материалом [235]. Карбид бора находит новые применения в качестве термопар, диодных и транзисторных устройств. Карбид бора является важным компонентом для производства огнеупорных и других боридов металлов [236-238]. Низкая удельная масса, высокая прочность и небольшой ТКЛР B4C делают его привлекательным кандидатом для аэрокосмических применений [239].

1.3.2 Перспективные материалы для армирования керамоматричных композитов

1.3.2.1 Наночастицы вольфрама

Металлические порошки можно получить различными методами в жидкой и газовой фазах, а также с участием плазмы. Как правило, сначала получают наноразмерные прекурсоры, а затем их восстанавливают до металла. Достаточно широко для получения металлическиих порошков, включая нанопорошки, используют плазму [240]. Часто эти методы позволяют сразу получать наночастицы металлов.

Нанопорошки вольфрама получали в микроволновой плазме из вольфрамата аммония [241]. Вначале получали наночастицы оксида вольфрама, а после его восстановления – наночастицы вольфрама размером 20-30 нм.

Непосредственно нанопрошок вольфрама получали при обработке в высокочастотной плазме (плазмообразующим газом был азот) карбонила вольфрама (W(CO)6) [242]. Размер полученных наночастиц, рассчитанный по формуле Шеррера, составил примерно 30 нм.

Высокотемпературные керамические материалы на основе оксидов или карбидов металлов имеют существенные недостатки – низкую ударо- и вибропрочность и низкую прочность на растяжение. Устранение этих недостатков путем армирования керамики высокопрочными волокнами металлов (вольфрам, молибден) представляет перспективное направление в материаловедении. Повышение эксплуатационных качеств армированных материалов зависит не только от прочностных и упругих свойств волокон и их концентрации, но и от характера распределения волокон в объеме материала [243]. Армирование может производиться как отдельными волокнами, или лентами, так и заранее сплетенными плоскими или объемными сетками.



Рисунок. 1.32 – Наночастицы вольфрама. Просвечивающий электронный микроскоп

Силовая арматура из волокон или нитевидных монокристаллов обеспечивает сохранение размеров и в тех случаях, когда материал матрицы при рабочих температурах начинает проявлять пластичные свойства. Нитевидные кристаллы (НК), имеющие минимум дефектов в кристаллической решетке, обладают удельной прочностью до 250000 кг/см2, и их размеры: диаметр 0,05-2 мкм и длина от 2 до 25 мм [243].

Армирование рабочих поверхностей деталей машин и инструмента частицами карбида вольфрама является одним из эффективных способов повышения их износостойкости в условиях абразивного изнашивания при скольжении. Действительно, как показывают многочисленные экспериментальные данные и многолетняя практика, такой армированный слой при скольжении по абразивным горным породам служит надежным средством защиты от износа. Объясняется это тем, что частицы карбиды вольфрама, заключенные в связке армированного слоя, имеют более высокую твердость, чем твердость абразивных частиц горной породы. Встречаясь с более твердыми составляющими армированного слоя, абразивные частицы не только не изнашивают их, но и сами разрушаются; таким образом, при дальнейшем движении абразивных частиц их активное воздействие на изнашиваемую поверхность снижается или прекращается [244].

1.3.2.2 Наночастицы карбида кремния

Для получения наночастиц карбида кремния используют различные методы: получение в газовой, жидкой фазах и с участием плазмы и др. [245]. Учитывая электропроводность карбида кремния, для получения наночастиц применяют электрохимическое травление. Достаточно широко для получения наночастиц карбид кремния применяют золь-гель методы.

Электрохимическое анодное травление проводили при плотности тока 210 мА🞄см-2 в растворе HF-EtOH (1:1) в течение 25 мин; для отделения пористого слоя (толщиной ~ 100 мкм) от подложки плотность тока кратковременно увеличивают до 1А🞄см-2 [246].

Наночастицы карбида кремния получены при дезинтеграции обычных порошков 3C-SiC (от частиц размером несколько микрометров до наночастиц размером несколько нанометров) путем химического травления в смеси HNO3-HF (1:3) при 100 °С в течение 1ч с последующим центрифугированием, промывкой и сушкой [247]. Полученные наночастицы имеют округлую форму и довольно однородны по размерам (средний размер 3.75 нм).

Наночастицы SiC с узким распределением по размерам были получены в дуговом плазмотроне (плазма постоянного тока) и быстро охлаждены пропусканием через дозвуковое расширительное сопло [248]. Скорость охлаждения наночастиц составила примерно 5 × 106 К/с, но, несмотря на это, наночастицы SiC были сильно агрегированы. Авторы считают, что образование наночастиц SiC инициируется зарождением затравок из кремния.

Лабораторная установка состоит из плазменного реактора постоянного тока с соответствующими подсистемами для подвода электрической энергии, обработки газа, водяного охлаждения, сбора данных и различных элементов безопасности и окружающей среды, таких как газовый шкаф, детекторы утечки газа, самоочищающиеся насосы и факел для дожигания выхлопных газов. Схема установки представлена на рисунке 1.33.



Рисунок 1.33 Схема установки получения наночастиц карбида кремния в дуговом плазмотроне. 1.Термопара. 2. Анод. 3. Катод. 4. Дуговая плазма постоянного тока. 5. Стенка камеры. 6. Инжекционное кольцо. 7. Сопло

Для плазмохимического синтеза наночастиц SiC был использован микроплазменный радиочастотный реактор, работающий при атмосферном давлении [249]. Плазмообразующим газом-носителем был гелий. Исходным материалом был жидкий тетраметилсилан (ТМС), который был источником кремния и углерода для синтеза SiC. В проточном плазменном реакторе были получены нанокристаллические частицы SiC размером от 2 до 10 нм.

На рисунке 1.34 представлена схема синтеза наночастиц в микроплазменном радиочастотном реакторе, работающем при атмосферном давлении.



Рисунок 1.34 – Схема синтеза наночастиц карбида кремния в микроплазменном радиочастотном реакторе, работающем при атмосферном давлении.  
1 – поток микроплазмы. 2 – высоковольтный поджигатель плазмы постоянного тока. 3. – измерение напряжения и тока. 4. – Источник радиоизлучения. 5. – гелий (газ-носитель). 6. – прекурсор (жидкий тетраметилсилан). 7. – кварцевый капилляр. 8. – электрод для подвода радиочастотного излучения. 9. – заземление. 10. – электрод постоянного тока для поджигания плазмы. 11. – сборник наночастиц.

Жидкий тетраметилсилан подают в потоке гелия в кварцевый капилляр, в котором создается радиочастотная микроплазма, поджигаемая дугой между электродами постоянного тока.

Среди методов, используемых для синтеза керамических наночастиц, золь-гель метод считают одним из наиболее распространенных и эффективных методов [250] для синтеза *β*-SiC с размером частиц от 9 до 53 нм. Варианты золь-гель метода синтеза SiC различаются источниками углерода. Специфика может проявляться, например, благодаря химическим связям Si-C в группах Si-CH3, присутствующим в прекурсоре МТЭС (methyltriethoxysilane), которые сохраняются при карбонизации и карботермическом восстановлении. Если пытаться получить керамику непосредственно из геля, то она имеет очень высокую пористость (низкую кажущуюся плотность), возникающую в процессе удаления больших объемов газов при карбонизации и карботермическом восстановлении. В работе [250] сообщали, что при использовании разных прекурсоров кремния и углерода максимальная плотность составляла 1,86 г / см3 (удельная масса SiC составляет 3,21 г/см3).

В работе [251] сообщается о новом и простом варианте золь-гель метода для одновременного получения наночастиц SiC и наночастиц диоксида кремния. Для синтеза использовали тетраэтилоксисилан (ТЭОС), лимонную кислоту и этиленгликоль. После получения геля и последующей термообработки при 300 °С получали черный порошок, который затем нагревали при 1400 °С в среде водорода. Установлено, что в этих условиях вместо аморфного диоксида кремния образуется кристаллическая фаза диоксида кремния.

При получении нанопрошков золь-гель методом легко вводить в получаемые нанопорошки модифицирующие добавки.

Наноразмерные порошки SiC синтезировали путем карботермического восстановления ксерогелей SiO и SiO2–Al2O3 [252]. Ксерогель SiO2–Al2O3 был получен путем смешивания TEOS, сахарозы и порошка Al2O3. Затем для синтеза SiC ксерогели нагревали при 1550 °С в течение 1ч в атмосфере аргона или азота. Алюминий и азот оказывали большое влияние на политипы получаемых нанопрошков SiC. В присутствии алюминия был получен политип порошков l2H SiC, в то время как политип 21R SiC синтезировали в атмосфере азота. Во время синтеза карбида кремния Al2O3 восстанавливается углеродом и образует карбид. Алюминий входил в SiC и образовывал твердый раствор. Когда порошки SiC синтезировали в атмосфере азота, атомы азота заменяли атомы углерода. Вид полиморфных фаз (*β*-SiC или *α*-SiC) и твердых растворов оказывал существенное влияние на электрофизические свойства керамики.

Введение в состав композита с матрицей из микроразмерных частиц карбида кремния, армированной наночастицами карбида кремния, может приводить к формированию специфической структуры материала по типу «композит в композите». С одной стороны, композитом является дисперсионно – упрочненный нанокомпозит типа «микро/нано». С другой стороны, композиционным является весь керамический материал, содержащий 50 об. % наночастиц карбида кремния. Такая сложная структура композита приводила к существенному улучшению физико-механических свойств материала. Помимо размера частиц SiC, значительное влияние на спекание и свойства исследуемых композитов оказывает дефектность кристаллической решетки исходных материалов. Нанодисперсный порошок карбида кремния обладает наиболее дефектной кристаллической решеткой по сравнению с решеткой карбида кремния, полученного методом Ачессона. Плазмохимический метод получения наночастиц карбида кремния позволяет синтезировать наиболее дефектные и активные к спеканию порошки, поскольку процесс протекает при максимально неравновесных условиях [253].

1.3.2.3 Частицы алюмомагниевого сплава

Получение наночастиц сплава из алюминия и магния затруднено тем, что магний легко окисляется на воздухе, передавая это свойство сплаву. Получить наночастицы сплава из смеси неметаллических прекурсоров (солей, гидроксидов, оксидов) также сложно. Восстановить их до металла сложно из-за высокой электрохимической активности магния и алюминия к кислороду. Для восстановления алюминия и магния из его соединений необходимо применять щелочные металлы, которые могут попадать в сплав и портить его свойства.

Для предохранения сплава от окисления процесс необходимо проводить в бескилородной атмосфере. Для сохранения химического состава сплава его диспергацию необходимо проводить в максимально неравновесных условиях. Такие условия можно создать, диспергирую кусок сплава с помощью лазера или магнетрона, но эти методы не обладают высокой производительностью.

Наиболее перспективным методом представляется электровзрыв проволоки из сплава алюминия и магния при пропускании через нее мощного импульса тока. Методики реализации этого метода и промышленные установки для его реализации разработаны в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете [254-257].

Через электропроводящую проволоку диаметром 0,1 − 1,0 мм за 10-5−10-7 с пропускают ток плотностью 104 − 106 А/мм2, происходит взрыв и распыление проволоки в наночастицы. Процесс можно рассматривать как вариант ударно-волнового синтеза, когда энергия подводится не от взрывчатого вещества, а от импульса тока. Нагревание металла происходит со скоростью более 1\*107 К/с, а скорость расширения вещества − до 5\*103 м/с. Давление во фронте ударной волны достигает нескольких сотен МПа, а температура порядка 104 К.

Если процесс электровзрыва проводить в среде инертного газа, то наночастицы сплава не окислятся. Метод применяют для получения нанопорошков не только электропроводных материалов, но и диэлектриков. Для этого металлы распыляют в необходимой газовой среде. В кислородсодержащей газовой среде получают оксиды, в углеродсодержащей – карбиды, в азотсодержащей – нитриды и т.д. Метод обладает достаточно высокой универсальностью по ассортименту получаемых нанопорошков.

Для получения частиц микронного размера можно использовать распыление металла в плазмотроне. При этом также необходимо избегать окисления получаемого порошка. Процесс необходимо проводить в инертном газе. Порошок сплава можно получать электрохимическиме диспергированием сплава, но также необходимо предпринимать меры по недопущению взаимодействия частиц с окружающей средой, прежде всего с кислородом.

1.3.2.4 Оксидные нанопорошки из эвтектических составов

Эвтектические составы в силу минимальных температур плавления в соответствующих системах, наличия структурированных элементов в жидкости, несущих «генетическую» память о кристаллических фазах эвтектики, упорядоченного мелкокристаллического строения весьма перспективны с точки зрения управления процессом формирования структуры керамического материала в процессе спекания. Следовательно, массоперенос при спекании материала можно регулировать посредством оптимизации состава, структуры и свойств жидкой фазы, что возможно при наличии знаний о физико–химии процессов спекания керамическим материалов и керамоматричных композитов [258-260].

Для получения керамоматричного композита используют небольшое количество (обычно 3-5 % масс.) порошка эвтектического состава. Чтобы равномерно распределить добавку в формовочной массе необходимо, чтобы частицы порошка имели малый размер, вплоть до наноразмеров. Для получения таких порошков применяют химические методы [261].

На кафедре ХТКиО РХТУ им. Д.И.Менделеева для получения гранулированных нанопорошков широко применяют модифицированный вариант гетерофазного синтеза [262-264].

В классическом виде этот метод заключается в топохимической реакции между твердой солью, которую помещали в химически активную среду, например, концентрированный раствор аммиака. В результате химической реакции из частиц соли образовывались частицы гидроксида, которые были малогидратированы и наследовали форму исходных частиц соли. Горячие концентрированные растворы соли или смеси солей распыляли в виде мелких капель в концентрированный холодный осадитель – аммиак или карбонат аммония. В полете капли превращались в твердую фазу и в таком виде попадали в осадитель. Далее в растворе проходила топохимическая реакция с образованием сферических гранул размеров около 1 мкм, состоящие из наночастиц. Порошки обладали высокой активностью к спеканию и позволяли получать высокоплотную мелкокристаллическую керамику.

Несмотря на существование широкой гаммы керамических материалов различного назначения, высокая энерго– и ресурсоемкость их изготовления, а также растущие требования научно–технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новых видов материалов, обладающих высоким уровнем физико–механических характеристик, но более низкой температурой спекания. Одним из эффективных путей решения поставленных задач является использование в качестве модификаторов добавок эвтектических составов.

Кроме того, в эвтектических системах при получении керамики формируются специфические межфазные границы, эффективно регулирующие свойства керамики [265].

Выбор эвтектических композиций основывается на тех положительных эффектах, которые вносят в систему оксиды, слагающие эвтектику. Так легкоплавкие эвтектические составы, содержащие оксиды бора, марганца и титана, снижают поверхностное натяжение расплава, температуру плавления системы и ее вязкость уже при температурах до 1300 ºC, за счет чего формируется мелкокристаллическая и плотная микроструктура керамики [266, 267]. В свою очередь оксид кальция способствует повышению механической прочности и химической стойкости [268].

1.3.2.5 Поликристаллические волокна из диоксида циркония

Среди термостойких оксидных керамических волокон разработчики выделяют волокна диоксида циркония как наиболее перспективные для работы при высоких температурах (>1600 °С) в окислительной среде [269–273]. Прежде всего, интерес к диоксиду циркония обусловлен его высокотемпературными свойствами: низкой теплопроводностью, высокой температурой плавления, а также высокой химической стойкостью, особенно водо- и щелочестойкостью.

Волокна диоксида циркония имеют хорошие перспективы для использования в качестве высокотемпературной теплоизоляции.

Поскольку керамика на основе диоксида циркония обладает способностью к полиморфным превращениям, сопровождаемым изменением объема керамического материала, приводящим к растрескиванию изделий, то в исходный волокнообразующий золь необходимо вводить стабилизирующие добавки, препятствующие полиморфным превращениям кристаллической структуры. В качестве стабилизаторов кубической или тетрагональной фазы используют оксиды иттрия [274], кальция, церия [275] и другие оксиды, образующие твердые растворы замещения с диоксидом циркония, при этом кристаллическая решетка ZrО2 приобретает устойчивость при термообработке вплоть до температуры плавления.

1.3.3 Выводы

* Для создания керамоматричных композитов с высоким уровнем свойств перспективны керамические матрицы на основе оксидов: корунда (Al2O3) и эвтектических составов в системе Al2O3 – ZrO2, частично стабилизированный Al2O3, а также бескислородных соединений: SiC, B4C, ZrB2-ZrC.
* Для армирования оксидных керамических матриц в керамоматричных композитах перспективны наноразмерные фазы эвтектического состава, понижающие температуру обжига и регулирующие структуру композита.
* Для армирования оксидных и неоксидных матриц и придания композитам требуемого комплекса свойств перспективны наночастицы из SiC, W, Al-Mg и 1D-наноматериалы: нитевидные кристаллы из SiC; углеродные нанотрубки, в том числе с добавками азота; волокна из ZrO2.
* В литературе отсутствуют систематические исследования по параметрам технологии керамоматричных композитов с указанными керамическими матрицами и армирующими фазами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

147 OOO «Вакуумная керамика» [Электронный ресурс] / Материал URL: http://www.vaccer.ru/materiAl (дата обращения: 20.11.2017).

148 С.В.Матренин, А.И.Слосман Техническая керамика // Учебное пособие ТПУ Томск – 2004.

149 Д.А. Иванов Дисперсноупрочненные волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы // МГИУ – 2010 – C. 228.

150 Bennison S. J. and Harmer M. P., Grain Growth Kinetics for Alumina in the ABsence of a Liquid Phase // J. Am. Ceram. Soc. – 1985 – Vol. 68 – № 1 – pp. 22-24.

151 Bateman C. A., Bennison S. J., and Harmer M. P., Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing SmAll Amounts of a Liquid Phase // J. Am. Ceram. Soc. – 1989. – Vol. 72 – №. 7 – pp. 1241-1244.

152 Cesari F., Esposito L., Furgiuele F.M., MAletta C., Tucci A., Fracture toughness of Alumina–zirconia composites // Ceramics InternationAl. – 2006 – Vol.32 – pp. 249–255.

153 Hannink R. H. J. and Swain M. Vol., Progress in Transformation Toughening of Ceramics // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1994 – Vol.24 – pp. 359-408.

154 Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ – 2004 – C. 75.

155 О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, А.А. Качаев Метод коллекторного коМПактирования нано- и полидисперсных порошков: учебное пособие // Изд-во Томского политехнического университета – 2009. – 102 с.

156 Энциклопедия по машиностроению XXL оборудование, материаловедение, механика [Электронный ресурс] / URL: http://mash-xl.info/page/248236013125020228040008151191205168073122152246/ (дата обращения: 20.11.2017).

157 Амелина O.Д., Нестеров C. Вакуум-плотная корундовая керамика на основе ультрадисперсных порошков // НАНОИНДУСТРИЯ – 2010 – С.40-41.

158 Амелина О.Д. Разработка бесспековой технологии вакуумплотной корундовой керамики группы вк100 для нужд электронной техники: дисс. … канд. технич. наук. М., 2016.

159 Солнцев К.А., Тельнова Г.Б. Особенности строения и ионная проводимость твердого электролита на основе бета-глинозема, синтезированного из нанопорошков полиалюминатов натрия // Неорганические материалы – 2015.

160 Испытание стали на растяжение: «Неметаллические материалы». – Томск: Изд. ТПУ – 2009. – 24 с.

161 ВИРИАЛ [Электронный ресурс] / Диоксид циркония, оксид алюминия и их соединения URL: http://www.viriAl.ru/materiAls/95/ (дата обращения: 20.11.2017).

162 Martin Micháleka et.Al. Methods of investigation of properties of powder materiAls powder-materiAl research methods and properties // JournAl of the European Ceramic Society – 2014. – pp. 486-490.

163 C. Oelgardt, J. Anderson, J.G. Heinrich, G.L. Messing Sintering, microstructure and mechanicAl properties of Al2O3-ZrO2-Y2O3 (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites // JournAl of the European Ceramic Society – 2010. – Vol.30. – pp. 649-656.

164 Zhi Liu, Kan Song Microstructure and MechanicAl Properties of Al2O3/ZrO DirectionAlly Solidified Eutectic Ceramic Prepared By Laser 3D Printing // JournAl of MateriAls Science & Technology – 2015. – pp. 1-6.

165 Sayir, S.C. Farmer, P.O. Dickerson, H.M. Yun, High Temperature MechanicAl Properties of FiBers – 1994. – pp. 1-8.

166 Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu, M. HaseBe ResiduAl Stress Effects on Fatigue Crack Growth in DirectionAlly Solidified YAG/Spinel Eutectics // Applied Mechanics and MateriAls – 2015. – Vol.752. – pp. 2975-2982.

167 G. Chen, X. Fu, J. Luo, Microstructure and MechanicAl Properties of Al2O3/ZrO2 DirectionAlly Solidified Eutectic Ceramic Prepared By Laser 3D Printing // JournAl of MateriAls Science & Technology – 2016. – Vol. 32. – №4 – pp. 320-325.

168 Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера – 2004. – C.408.

169 R. Benavente MechanicAl properties and microstructurAl evolution of Alumina–zirconia nanocomposites By microwave sintering // Ceramics InternationAl – 2014 – Vol.40. – I.7. – pp. 11291-11297.

170 Y. Chang Design of Alumina-zirconia composites with spatiAlly tailored strength and toughness // JournAl of the European Ceramic Society – 2015. – Vol. 35. – I.2. – pp. 631-640.

171 Noh S., Fu X., Chen L., Mehregany M. A study of electricAl properties and microstructure of nitrogen-doped poly-SiC films deposited By LPCVD // Sensors and Actuators – 2007. – Vol.136. – pp. 613-617.

172 Alexander, C. M. O'D. In situ measurement of interstellar silicon carBide in two CM chondrite meteorites // Nature – 1990. – P. 348.

173 Muranaka, T. Superconductivity in carrier-doped silicon carBide: free download. – Sci. Technol. Adv. Mater. – 2008.

174 Morkoç, H.; Strite, S.; Gao, G. B.; Lin, M. E.; Sverdlov, B.; Burns, M. Large-Band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-Based semiconductor device technologies // JournAl of Applied Physics – 1994. – P. 1363.

175 Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков и др. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ Стройматериалы – 2011. – C. 496.

176 N.Ohtani, T.Fujimoto, T.Aigo, M.Katsuno, H.Tsuge, H.Yashiro Large high-quAlity silicon carBide suBstrates // Nippon Steel TechnicAl Report – 2001 – №. 84.

177 Pitcher, M. W.; Joray, S. J.; Bianconi, P. A. Smooth Continuous Films of Stoichiometric Silicon CarBide from Poly (methylsilyne) // Advanced MateriAls – 2004. – P. 706.

178 Park, Yoon-Soo. SiC materiAls and devices // Academic Press – 1998. – pp. 20-60.

179 Bunsell, A. R.; Piant, A. A review of the development of three generations of smAll diameter silicon carBide fiBres // JournAl of MateriAls Science – 2006. – P. 823.

180 Laine, Richard M. Preceramic polymer routes to silicon carBide // BaBonneau, Florence: Chemistry of MateriAls – 1993. – P. 260.

181 181. ВИРИАЛ [Электронный ресурс] / Карбиды кремния спеченный в твердой фазе и жидкофазноспеченный карбид кремния URL: http://www.viriAl.ru/materiAls/91/ (дата обращения: 20.11.2017).

182 Лучинин В., Таиров Ю. Карбид кремния – алмазоподобный материал с управляемыми наноструктурно-зависимыми свойствами // Наноиндустрия – 2010. – №1 – С. 36-41.

183 Sciti D, Silvestroni L, Mercatelli L, Sans J-L, Sani E. SuitaBility of ultrarefractory diBoride ceramics as aBsorBers for solar energy applications // Sol Energy Mater Sol Cells – 2013. – Vol.109. – pp. 8–16.

184 Monteverde F, Bellosi A, Scatteia L. Processing and properties of ultrahigh temperature ceramics for space applications // Mater Sci Eng – 2008. –Vol.485. – I.1-2. – pp. 415-421.

185 Wang X-G, Liu J-X, Kan Y- M, Zhang G-J. Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (V, NB, and Ta) additions // J. Eur. Ceram. Soc – 2012. – Vol.32, – I. 8. – pp. 1795-1802.

186 Sun X, Han W, Liu Q, Hu P, Hong C. ZrB2–ceramic toughened By refractory metAl NB prepared By hot-pressing // Mater Des – 2010 – Vol.31 . – I.9. – pp. 4427-4431.

187 Wang H, Chen D, Wang C-A, Zhang R, Fang D. Preparation and characterization of high-toughness ZrB2/Mo composites By hot-pressing process // Int J Refract Met Hard Mater – 2009. – Vol.27. – I.6. – pp. 1024-1026.

188 188. Guo S-Q, Kagawa Y, Nishimura T, Tanaka H. Pressureless sintering and physicAl properties of ZrB2-Based composites with ZrSi2additive // Scripta Mater – 2008 . – Vol.5. – I. 7. – pp. 579-582.

189 Sciti D, Monteverde F, Guicciardi S, Pezzotti G, Bellosi A. Microstructure and mechanicAl properties of ZrB2–MoSi2ceramic composites produced By different sintering techniques // Mater Sci Eng – 2006. – Vol.434. – I.1-2. – pp. 303-309.

190 Gupta N, Mukhopadhyay A, Pavani K, Basu B. Spark plasma sintering of novel ZrB2–SiC–TiSi2composites with Better mechanicAl properties // Mater Sci Eng – 2012. – Vol.534. – pp. 111-118.

191 Hu C, Sakka Y, Tanaka H, Nishimura T, Guo S, Grasso S. Microstructure and properties of ZrB2–SiC composites prepared By spark plasma sintering using TaSi2as sintering additive // J Eur Ceram Soc – 2010. – Vol.30. – I.12. – pp. 2625-2631.

192 Tsuchida T, Yamamoto S. Spark plasma sintering of ZrB2–ZrC powder mixtures synthesized By MA-SHS in air // J Mater Sci – 2007. – Vol.42. – I.3. – pp. 772-778.

193 Tsuchida T, Kakuta T. FaBrication of SPS compacts from NBC–NBB2powder mixtures synthesized By the MA-SHS in air process// J Alloys Compd – 2006. – Vol.415. – I.1-2. – pp. 156-161.

194 Rogl P. Boron–carBon–zirconium // Refractory metAl systems. – Springer Berlin HeidelBerg. – 2009. – pp. 609-647.

195 Zuo F, Cheng L, Xiang L, Zhang L, Li L. ABlative property of laminated ZrB2-SiC ceramics under oxyacetylene torch // Ceram Int – 2013. – Vol.39. – I.4. – pp. 4627-4631.

196 Pierson HO. CarBides of group IV: titanium, zirconium, and hafnium carBides // HandBook of refractory carBides and nitrides – 1996. – pp. 55-80.

197 Mishra SK, Pathak LC. Effect of carBon and titanium carBide on sintering Behaviour of zirconium diBoride // J Alloys Compd – 2008. – Vol.465. – I.1-2. – pp. 547-555.

198 Zhu S, Fahrenholtz WG, Hilmas GE, Zhang SC. Pressureless sintering of zirconium diBoride using Boron carBide and carBon additions // J Am Ceram Soc – 2007. – Vol.90. – I.11. – pp. 3660-3663.

199 Zhu S, Fahrenholtz WG, Hilmas GE, Zhang SC. Pressureless sintering of carBon-coated zirconium diBoride powders // Mater Sci Eng – 2007. – Vol.459. – I.1-2. – pp. 167-171.

200 Harrington GJK, Hilmas GE, Fahrenholtz WG. Effect of carBon and oxygen on the densification and microstructure of hot pressed zirconium diBoride // J Am Ceram Soc – 2013.

201 Thompson MJ, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Elevated temperature thermAl properties of ZrB2 with carBon additions // J Am Ceram Soc – 2012. – Vol.95. – I.3. – pp. 1077-1085.

202 Rahaman MN. Ceramic processing and sintering [electronic resource].New York: M. Dekker – 2003.

203 Nogi K, Naito M, Yokoyama T. Characteristics and Behavior of nanoparticles and its dispersion systems // Nanoparticle technology handBook – 2012. – pp. 113-176.

204 Lu K. Sintering // Nanoparticulate materiAls – 2012. – pp. 329-393.

205 Thévenot, F. Boron CarBide—A Comprehensive Review // JournAl of the European Ceramic Society – 1990. – Vol. 6. – pp. 205-225.

206 Schwetz, K.; Vogt, G. Process for the Production of Dense Sintered Articles of Boron CarBide. U.S. Patent 4,195,066, March 25, 1980.

207 A. Matsumoto, A. Kawakami, and T. Goto: in Ceramic Transactions // The American Ceramics Society – 2002. – Vol. 133. – pp. 223–228.

208 A. Matsumoto, T. Goto, and A. Kawakami // J. Ceram. Soc. Jpn, Suppl – 2004, Vol.12. – pp. 399-402.

209 A. Badmos and D.G. Ivey // J. Mater. Sci – 2001. – Vol. 36. – pp. 4995-5005.

210 F. Thevenot Boron carBide – a comprehensive review // J. Eur.Ceram. Soc – 1990. – Vol.6. – pp. 205-225.

211 M. L. Bauccio ASM engineered materiAls reference Book, 1994, MateriAls Park, OH, ASM InternationAl.

212 S. R. Murthy Elastic properties of Boron carBide // J. Mater. Sci. Lett – 1985. – Vol.4. – pp. 603-605.

213 A. Lipp Boron carBide: production properties and application // Technische Rundschau – 1965. – Vol.14. – I.28.

214 V. I. Matkovich Boron and refractory Borides, 1977, HeidelBerg/New York, Springler-Verlag Berlin.

215 D. Jianxin Erosion wear of Boron carBide ceramic nozzles By aBrasive air jets // Mater. Sci. Eng – 2005. – Vol.408. – pp. 227-233.

216 A. Gatti, R. Cree, J. B. Higgins and E. Feingold. Boron carBide continuous filaments // GenerAl electric co philadelphia pa missile and space div, – 1965.

217 Y. Chen, Y. W. Chung and S. Y. Li Boron carBide and Boron carBonitride thin films as protective coatings in ultra-high density hard disk drives // Surf. Coat. Technol – 2006. – Vol. 200. – pp. 4072-4077.

218 K. E. Lee, J. Y. Lee, M. J. Park, J. H. Kim, C. B. Lee and C. O. Kim Preparation of Boron carBide thin films for HDD protecting layer // J. Magn. Magn. Mater – 2004. – Vol.272-276. – pp. 2197-2199.

219 P. Dunner, H. J. Heuvel and M. Horle ABsorBer materiAls for control rod systems of fast Breeder reactors // J. Nucl. Mater – 1984. – Vol.124. – pp. 185-194.

220 C. Dominguez, N. Cocuaud, D. Drouan, A. Constant and D. Jacquemain Investigation on Boron carBide oxidation for nuclear reactor safety: experiments in highly oxidizing conditions // J. Nucl. Mater – 2008. – Vol. 374. – pp. 473-481.

221 N. Seiler, F. Bertrand, O. Marchand, G. Repetto and S. Ederli Investigations on Boron carBide oxidation for nuclear reactors safety – generAl modeling for ICARE/CATHARE code applications // Nucl. Eng. Design – 2008. – Vol. 238. – pp. 820-836.

222 A. Riyas, K. Divan, M. Alagon and P. Mohanakrishnan A new physics design of control safety rods for prototype fast Breeder reactor // Ann. Nucl. Energ – 2008. – Vol. 35. – pp. 1484-1491.

223 D. Emin and T. L. Aselage A propeosed Boron-carBide-Based solid-state neutron detector // J. Appl. Phys – 2005. – Vol. 97.

224 O. GeBhardt and D. Gavillet SIMS imaging anAlyses of inreactor irradiated Boron carBide control rod samples // J. Nucl. Mater – 2000. – Vol. 279. – pp. 368-371.

225 Zichao Xia Effect of neutron radiation on the mechanicAl properties of B4C // B.S. Wuhan University – 2009. – P. 120.

226 V. D. Risovany, A. V. Zakharov, E. P. Klochkov, A. G. Osipenko, N. S. Kosuling and G. I. Mikhailichenko Reprocessing of the irradiated Boron carBide enriched By Boron-10 isotope and its reuse in the control rods of the fast Breeder reactors // InternationAl Atomic Energy Agency –1995. – Vol.3-7. – pp. 214-219.

227 R. JimBou, M. Saidoh, K. Nakamura, M. AkiBa, S. Suzuki, Y. Gotoh, Y. Suzuki, A. ChiBa, T. Yamaki, M. Nakagawa, K. Morita and B. Tsuchiya: ‘New composite composed of Boron carBide and carBon fiBer with high thermAl conductivity for first wAll’,J. Nucl. Mater – 1996. – Vol. 233-237. – pp. 781-786.

228 P. VAlentine, P. W. Trester, J. Winter, J. Linke, R. Duwe, E. WAllura and V. Philips: ‘Boron carBide Based coatings on graphite for plasma-facing components’,J. Nucl. Mater – 1994. – Vol. 212-215. – pp. 1146-1152.

229 R. JimBou, K. Kodama, M. Saidoh, Y. Suzuki, M. Nakagawa, K. Morita and B. Tsuchiya: ‘ThermAl conductivity and retention characteristics of composites made of Boron carBide and carBon fiBers with extremely high thermAl conductivity for first wAll armour’,J Nucl. Mater – 1997. – Vol. 241-243. – pp. 1175-1179.

230 J. G. V. D. Laan, G. Schenedecker, E. V. V. Osch, R. Duwe and J. Linke Plasma sprayed Boron carBide coating for first wAll protection // J. Nucl. Mater – 1994. – Vol. 211. – pp. 135-140.

231 D. Gosset and B. Provot Boron carBide as a potentiAl inert matrix: an evAluation // Prog. Nucl. Energy – 2001. – Vol. 38. – I.3-4. – pp. 263-266.

232 M. W. Mortensen, P. G. Sorensen, O. Bjorkdahl, M. R. Jensen, H. J. G. Gundersen and T. Bjornholm Preparation and characterization of Boron carBide nanoparticles for use as a novel agent in T cell-guided Boron neutron capture therapy // Appl. Radiat. Isotopes – 2006. –Vol.64. – pp. 315-324.

233 S. Sasaki, M. Takeda, K. Yokoyama, T. Miura, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui Thermoelectric properties of Boron carBide thin film and thin film Based thermoelectric device faBricated By intense-pulsed ion Beam evaporation // Sci. Technol. Adv. Mater – 2005. – Vol.6. – pp. 181-184.

234 S. Lee and J. Mazurowski Characterization of Boron carBide thin films faBricated By plasma enhanced chemicAl vapour deposition from Boranes // J. Appl. Phys – 1992. – Vol. 72. – I.10. – pp. 4925-4932.

235 M. Bouchacoart and F. Thevenot The correlation Between the thermoelectric properties and stoichiometric properties and stoichiometry in the Boron carBide phase B4C-B105 C //J. Mater. Sci – 1985. – Vol.20. – pp. 1237-1247.

236 H. Zhao, Y. He and Z. Jin: Preparation of zirconium Boride powder // J. Am. Ceram. Soc – 1995. – Vol. 78. – I.9. – pp. 2534-2536.

237 C. SuBramanian, T. S. R. Ch. Murthy and A. K. Suri Synthesis and consolidation of titanium diBoride // Int. J. Refract. Met. Hard Mater – 2007. – Vol.25. – pp. 345-350.

238 T. S. R. Ch. Murthy, B. Basu, R. BAlasuBramanian, A. K. Suri, C. SuBramanian and R. K. Fotedar: Processing and properties of TiB2 with MoSi2 sinter additive: a first report’, J. Am. Ceram. Soc – 2006. – Vol.89. – I. 1. – pp. 131-138.

239 A K Suri, C Subramanian, J K Sonber & T S R Ch Murthy Synthesis and consolidation of boron carbide: a review // International Materials Reviews – 2010. – Vol. 50. –I.1. – pp.4-40.

240 Chang I., Zhao Y. Advances in powder metAllurgy: Properties, processing and applications. – Elsevier – 2013. – pp. 624.

241 Zhang, H., Bai, L., Hu, P., Yuan, F. and Li, J. Single-step pathway for the synthesis of tungsten nanosized powders By RF induction thermAl plasma // InternationAl JournAl of Refractory MetAls and Hard MateriAls – 2012. – Vol.31. – pp. 33–38.

242 Chau J.L.H., Yang C.C., Shih H.H. Microwave plasma production of metal nanopowders // Inorganics – 2014. – Vol.2. – pp. 278-290.

243 Сыркин В. Г. Материалы будущего: О нитевидных кристаллах металлов. – Наука, 1990.

244 Виноградов В. Н. и др. Долговечность буровых долот //М.: Недра. – 1977.

245 Fan J., Wu X., Chu P.K. Low-dimensionAl SiC nanostructures: faBrication, luminescence, and electricAl properties // Progress in MateriAls Science – 2006. – Vol. 51. – I.8. – pp. 983-1031.

246 Botsoa J. et al. Photoluminescence of 6H–SiC nanostructures fabricated by electrochemical etching //Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 102. – I. 8. – pp. 083526.

247 Zhu J. et al. Luminescent small-diameter 3C-SiC nanocrystals fabricated via a simple chemical etching method //Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18. – I 36. – pp. 365603.

248 Rao N. et al. Synthesis of nanophase silicon, carbon, and silicon carbide powders using a plasma expansion process //Journal of materials research. – 1995. – Vol. 10. – I. 8. – pp. 2073-2084.

249 McKenna J. et al. Synthesis of Silicon Carbide Nanoparticles using an Atmospheric Pressure Microplasma Reactor.

250 Raman V., Bahl O. P., Dhawan U. Synthesis of silicon carBide through the sol-gel process from different precursors // JournAl of MateriAls Science – 1995. – Vol. 30. – pp. 2686-2693.

251 Sharma R., Rao D.V. S., Vankar V.D. Growth of nanocrystflline β-silicon carbide and nanocrystalline silicon oxide nanoparticles By sol gel technique // Materials Letters – 2008. Vol. 62. – pp. 3174-3177.

252 Zhang B., Li J., Sun J., Zhang S., Zhai H., Du Z. Nanometer silicon carBide powder synthesis and its dielectric Behavior in the GHz rang // JournAl of the European Ceramic Society– 2002. – Vol. 22. – pp. 93-99.

253 Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава: диссертация … кандидата технических наук: 05.17.11 / Житнюк Сергей Викторович; [Место защиты: Рос. хим.–технол. ун-т имени Д. И. Менделеева]. – Москва – 2014. –174с.

254 Назаренко О. Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение //Томск: Изд-во Том. ун-та. – 2005.

255 Способ получения высокодисперсных порошков соединений металлов с неметаллами : патент 2079396 Рос. Федерация; заявл.19.07.95; опубл. 20.05.97, Бюл. № 14.

256 Установка для получения порошков металлов, сплавов и химических соединений электрическим взрывом проволоки : патент 2247631 Рос. Федерация. № 2003132511/02; заявл. 05.11.03; опубл. 10.03.05, Бюл. № 7.

257 Ильин А. П. и др. Получение и свойства электровзрывных нанопорошков сплавов и интерметаллидов //Известия Томского политехнического университета – 2005. – Т. 308. – №. 4.

258 Лукин Е.С., Козлов А.И., Макаров Н.А. и др. Оксидная керамика нового поколения и области ее применения // Стекло и керамика – 2008. – № 10. – С. 27-31.

259 Макаров Н.А. Керамика в системе Al2O3-ZrO2, модифицированная добавками эвтектических составов // Современные керамические материалы и их применение – 2010. – С. 24 – 25.

260 Евтеев А.А., Макаров Н.А. Закономерности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками // Современные керамические материалы и их применение – 2010. – С. 26 – 27.

261 Беляков А. В. Методы получения наноразмерных порошков из неорганических неметаллических материалов. – 2011.

262 Зайцев Л. М. и др. Получение малогидратированной гидроокиси циркония //Ж. неорган, химии – 1972. – Т. 11. – №. 1. – С. 60..

263 Сахаров В.В. Химия низкотемпературных гетерогенных процессов приготовления керамических материалов // Сб. Технологические проблемы изготовления прецезионных электровакуумных и электрооптических приборов (керамикахтекло). ВНИИ физ-техн. и радио-техн. измерений – 1975. – С.57-61.

264 Коровин СС, Сахаров В.В., Донскова Т.В., Молчанова B.C. Гетерофазный метод синтеза оксидных сегнето- и пьезоматериалов // Сб. Физика и химия твердого те¬ла – 1982. – С.45-52.

265 Орданьян С. С. Перспективы создания новой керамики для машиностроения //Химический журнал Армении. – 2009. – Т. 62. – №. 5. – С. 547-547.

266 Moreira M. C., Segadaes A. M. Phase equilibrium relationships in the system Al2O3-TiO2-MnO, relevant to the low-temperature sintering of alumina //Journal of the European Ceramic Society – 1996. – V. 16. – I. 10. – pp. 1089-1098.

267 M. Sathiyakumar, F.D. Gnanami. Influence of MnO and TiO2 Additives on Density, Microstructure and MechanicAl Properties of Al2O3 // Ceram. Int – 2002. – I.28 – pp. 195-200.

268 Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. – 1983.

269 Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. – 2015. – Т. 34. – №. 1. – С. 3.

270 Каблов Е. Н. Материалы для изделия «Буран»–инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии – 2013. – №. S1. – С. 3-9.

271 Каблов Е. Н. и др. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии – 2005. – №. 2. – С. 3-5.

272 Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А., Семенова Е.В. Волокна диоксида циркония для нового поколения материалов авиации и космоса // Композиционные материалы в промышленности – 2005. – С. 320-323.

273 Зимичев А.М., Соловьева Е.П. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения //Авиационные материалы и технологии – 2014. – №3. – С. 55-61.

274 Coated zirconia ceramic fibers partially stabilized with yttria: pat. 0885860 EU; pabl. 23.12.98.

275 Kamiya K., Takahashi K., Maeda T., Nasu H. Sol-gel-derived CaO- and CeO2-staBilized ZrO2 fibers – conversion process of gel to oxide and tensile strength //Journal of the European Ceramic Society – 1991. – Vol.7. – pp. 295-305.