

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

На правах рукописи



Николаев Александр Николаевич

Синтез и исследование стеклокерамических композиций, модифицированных
оксидами и углеродсодержащими материалами

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
Баньковская Инна Борисовна

Санкт–Петербург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1 Композиционные материалы и покрытия на основе бор- и кремнийсодержащих соединений	12
1.2 Исходные компоненты системы Si–B ₄ C–ZrB ₂	14
1.2.1 Кремний	15
1.2.2 Карбид бора	17
1.2.3 Диборид циркония	19
1.3 Модификаторы системы Si–B ₄ C–ZrB ₂ : оксидные волокна и углеродные материалы	21
1.3.1 Получение волокон.....	22
1.3.2 Оксид алюминия	25
1.3.3 Диоксид циркония	26
1.3.4 Шунгит.....	27
1.3.5 Технический углерод (сажа).....	27
1.3.6 Графит	29
1.4 Получение защитных покрытий на основе бор- и кремнийсодержащих соединений.....	31
1.4.1 Способы защиты графита от окисления.....	31
1.4.2 Покрытия на алюмооксидную керамику.....	32
Выводы по литературному обзору	32
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	35
2.1 Характеристика и подготовка исходных материалов	35
2.2 Синтез образцов	36
2.2.1 Синтез компактных образцов	36

2.2.2	Материал подложки: графит ГМЗ, ВГК	37
2.2.3	Технология покрытий на подложках из графита и керамики	39
2.3	Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ	41
2.4	Рентгенофазовый анализ	42
2.5	Определение физико-механических свойств материалов	44
2.5.1	Измерение твёрдости покрытий	44
2.5.2	Определение модуля упругости и скорости звука	45
2.5.3	Определение предела прочности при изгибе	46
2.5.4	Определение твёрдости по Виккерсу и коэффициента трещиностойкости	47
2.6	Определение электросопротивления покрытий и компактных образцов	49
2.7	Изучение поверхности покрытий с помощью атомно-силового микроскопа	50
2.8	Исследование образцов на растровом электронном микроскопе	52
2.9	Определение плотности и пористости	53
2.10	Внешний вид образцов с покрытиями	54
2.11	Кинетика окисления	54
2.12	Термодинамические расчёты	56
Глава 3. Кинетика окисления и фазовый состав композиции Si–B ₄ C–ZrB ₂ , модифицированной наноразмерным Al ₂ O ₃ , в интервале температур 1000–1300 °C на воздухе		57
Глава 4. Кинетика окисления, фазовый состав и твёрдость по Персозу композиции Si–B ₄ C–ZrB ₂ , модифицированной наноразмерным ZrO ₂ , в интервале температур 1000–1300 °C на воздухе		70

Глава 5. Кинетика окисления, фазовый состав и микроструктура композиции Si–B ₄ C–ZrB ₂ , модифицированной углеродными добавками, в интервале температур 1000–1300 °С на воздухе	82
Глава 6. Механические свойства композиции Si–B ₄ C–ZrB ₂ , модифицированной Al ₂ O ₃ или ZrO ₂	93
Глава 7. Механические свойства композиции Si–ZrB ₂	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	105
Определения, обозначения и сокращения	107
Список литературы	108

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Множество материалов, механизмов и деталей, используемых в промышленности, испытывают воздействие высоких температур, термоциклирования, эрозии, больших удельных нагрузок и др. Расширить области применения данных конструкций могут покрытия на основе бор- и кремнийсодержащих соединений, которые позволят использовать их при более высоких температурах, а также придать ему новые свойства.

Стеклокерамические системы на основе бор- и кремнийсодержащих соединений систематически изучаются благодаря своим отличным высокотемпературным характеристикам. Они имеют широкое применение не только в виде самостоятельного материала, но и в качестве покрытий. Настоящая работа посвящена одной из таких систем – $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной наноразмерными частицами Al_2O_3 и ZrO_2 , а также углеродсодержащими материалами, такими как графит, сажа и шунгит.

Керамические материалы получают следующими методами: горячим прессованием, шликерным литьём, искровым плазменным спеканием, лазерным спеканием, спеканием при помощи вспышки, микроволновым спеканием. Все вышеперечисленные методы достаточно сложны технологически и энергозатратны, некоторые из них не позволяют делать изделия сложной формы или требуют наличия инертной атмосферы.

В настоящей работе рассмотрены композиты и покрытия на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$. Покрытия были получены шликерно–обжиговым методом, что позволило сформировать стеклообразный материал *in situ*, без необходимости предварительной варки стекла. Формирование стекловидного слоя на поверхности образцов начинается уже при 650 °С, что является конкурентным преимуществом по сравнению с аналогами. Материал на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$

может служить защитным покрытием для графита при 1400 °С и кратковременно до 1800 °С, а также использоваться в качестве защиты керамики от эрозии и придания ей темной окраски.

Степень разработанности темы

В доступной литературе недостаточно представлены данные по трёхкомпонентным стеклокерамическим системам, большая часть авторов уделяет внимание двухкомпонентным системам, состоящим из различных комбинаций тугоплавких соединений. Примерами таких соединений являются:

Si, SiC, Si₃N₄, SiO₂, SiB₄, MoSi₂, TiSi₂, TaSi₂, B, B₄C, BN, ZrB₂, TaB₂, HfB₂, TiB₂, Al₂O₃, ZrO₂, HfO₂, Y₂O₃, TaC, HfC, WC, TiC, NbC, AlN и другие.

Ряд авторов, помимо изучения процессов синтеза и определения температурных характеристик материалов, углубляется в изучение дополнительных свойств, среди которых хочется выделить физико-механические характеристики, которые недостаточно изучены для трёхкомпонентных систем.

Цели и задачи

Целью данной работы является изучение влияния модифицирующих добавок из наноразмерных частиц оксида алюминия и диоксида циркония, а также углеродсодержащих материалов на свойства стеклокерамической системы на основе Si–B₄C–ZrB₂.

Для достижения цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) Синтез компактных образцов системы на основе Si–B₄C–ZrB₂, отработка технологии синтеза, подбор оптимального режима термообработки;
- 2) Подбор соотношения вводимых модификаторов к исходной шихте;
- 3) Синтез покрытий на графите (ГМЗ) и алюмооксидной высокоглинозёмистой керамике (ВГК);

4) Изучение кинетики окисления образцов на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ в температурном интервале от 1000 до 1400 °С. Проведение дифференциально-термического анализа (ДТА);

5) Определение фазового состава, микроструктуры, электросопротивления полученных компактных образцов и покрытий;

6) Определение физико-механических свойств компактных образцов: плотности, пористости, модуля упругости, предела прочности при изгибе, микротвёрдости и коэффициента трещиностойкости.

Научная новизна

1. На основе изучения объективной взаимосвязи с исходными материалами, технологическими решениями и свойствами конечного продукта разработана шихта на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ для получения высокотемпературного материала покрытия для графита или керамики, отработан температурный режим получения таких материалов.
2. Проведённые исследования позволили установить оптимальные количества оксидных (Al_2O_3 и ZrO_2) и углеродных (графит, шунгит, сажа) модификаторов для улучшения свойств конечного материала.
3. Предложен механизм формирования фазового состава, макро- и микроструктуры покрытий с оксидными модификаторами, установлено, что повышение жаростойкости материала происходит за счёт повышения вязкости стеклорасплава.
4. Исследование физико-механических свойств материала при введении наноразмерных оксидных модификаторов позволило установить рост твёрдости в среднем на 15 %, модуля упругости в среднем на 33 %.
5. Установлены закономерности формирования фазового состава, макро- и микроструктуры покрытий при введении углеродных модификаторов,

закрывающиеся в повышении температуры при термообработке, а также за счёт перемешивания компонентов системы за счёт газообразования.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты диссертационной работы вносят вклад в понимание процессов окисления исходных бор- и кремнийсодержащих соединений с модифицирующими добавками в воздушной среде при высоких температурах, дают представление об условиях их формирования и микроструктурных особенностях.

Изучение влияния оксидных (Al_2O_3 и ZrO_2) и углеродсодержащих (графит, шунгит, сажа) модификаторов на свойства стеклокерамической системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ проведено впервые. Результаты исследования позволяют использовать полученные данные для синтеза высокотемпературных материалов и покрытий, применяемых во многих отраслях промышленности. В металлургии рассматриваемый материал может использоваться как покрытие для тиглей, а также электродов в электродуговой печи. Срок службы реактивных самолётов и космических летательных аппаратов может быть продлён, если применять материал в качестве покрытий для различных деталей данной техники. Существенным преимуществом рассматриваемого материала является сравнительно низкая температура формирования стеклообразующего расплава на поверхности материала, при этом покрытие может служить при температуре более чем в 2 раза превышающей температуру формирования. Практическая значимость подтверждена патентом РФ № 2778741.

Методология и методы исследования

Компактные образцы отпрессованы гидравлическим прессом, покрытия получены шликерно-обжиговым методом; те и другие образцы термообработаны

в печи в воздушной атмосфере. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы проведены с целью изучения поведения материала при высоких температурах, а также установки температурного режима синтеза. Фазовый состав полученного материала определяли методом рентгенофазового анализа. Физико-механические свойства материала (открытая пористость и плотность) были определены методом гидростатического взвешивания. Твёрдость и трещиностойкость материала определены по методу Виккерса, модуль упругости определяли резонансным методом, предел прочности при изгибе определяли на разрывной машине. Морфологию поверхности определяли на оптическом и атомно-силовом микроскопах. Равномерность распределения компонентов на поверхности и в объёме материала определяли при помощи сканирующей электронной микроскопии. Электросопротивление материала определяли при помощи измерительной ячейки и мультиметра.

Положения, выносимые на защиту

1. Энергосберегающая технология синтеза стеклокерамических жаростойких материалов на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной наноразмерными частицами Al_2O_3 или ZrO_2 для защиты графита ГМЗ от выгорания при 1000–1300 °С.
2. Градиентный по составу и структуре материал, приводящий при нагреве в воздушной среде к образованию на поверхности компактных образцов стеклообразующего расплава на основе SiO_2 и B_2O_3 , а также оксидных кристаллических фаз – α -кристобалит, $m\text{-ZrO}_2$, ZrSiO_4 .
3. Способ введения в материал покрытия модифицирующих добавок, что приводит к улучшению механических и термических свойств исходного композиционного материала за счёт повышения вязкости стеклообразующего расплава при введении Al_2O_3 и повышению термической стойкости материала при введении $t\text{-ZrO}_2$, стабилизированного Y_2O_3 в дополнение к $m\text{-ZrO}_2$ – продукту окисления ZrB_2 при одновременном росте уровня физико-

механических свойств материалов (модуль упругости и предел прочности при изгибе) более чем на 15 %.

4. Модификация исходного состава углеродными материалами, что приводит к большей спекаемости поверхности благодаря локальному повышению температуры из-за сгорания углерода, причём шунгит, содержащий SiO_2 , участвует в формировании стеклорасплава.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности результатов подтверждена их воспроизводимостью, применением современных методов физико-химического анализа, использованием стандартизированных методик, соответствием результатов международному уровню знаний в исследуемой области науки.

Работа выполнялась с применением современного оборудования Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, а также Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Основные результаты работы опубликованы в 8 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также представлены в 15 работах в материалах всероссийских и международных конференций: на региональной конференции INNO-TECH (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург, 2016 г.), международной конференции «Стекло: наука и практика» GlasSP 2017 и 2021 (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург, 2017 и 2021 гг.), XVI–XIX молодежной научной конференции ИХС РАН 2017–2020 гг. (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург, 2017–2020 гг.), «XXVII Российской конференции «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов» (ФНЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Черноголовка, 2018 г.), Междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, г. Москва, 2018 и 2020 гг.), XXIII Всероссийской конференции с международным участием по Неорганическим и

органосиликатным покрытиям (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург, 2019 г.), X Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы (Институт Химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, 2020 г.), XI Международной научной конференции "Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах" (Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, 2020 г.), VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, 2022 г.).

Получен патент № 2778741 Российская Федерация. Способ приготовления шихты для получения температуроустойчивых материалов и покрытий на основе системы Si–B₄C–ZrB₂.

Работа поддержана грантом правительства Санкт-Петербурга Комитетом по науке и высшей школе «Конкурс субсидий молодым ученым, молодым кандидатам наук вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга 2017 г.», тема: Синтез и исследование свойств жаростойких покрытий на основе композиции кремний – карбид бора – борид циркония – оксид алюминия.

Общий объём диссертации составляет 127 страниц, включая 41 рисунок, 19 таблиц, список используемой литературы из 160 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Композиционные материалы и покрытия на основе бор- и кремнийсодержащих соединений

Наука и технология температуроустойчивых материалов и покрытий стремительно развивались вместе с металлургией, ракетной и космической техникой, атомной энергетикой, теплоэнергетикой, химической промышленностью, моторостроением, радиоэлектроникой, электротехникой, которые нуждались в новых материалах, способных выдержать испытания высокой температурой. Пик открытий в данной области пришёлся на 50–70 гг. XX века. В Институте химии силикатов в направлении высокотемпературных материалов плодотворно работал А.А. Аппен [1, 2]. И до настоящего времени проблема формирования материалов и покрытий с улучшенными свойствами остаётся актуальной. Появляются новые методы формирования материалов и покрытий.

Так, в работе [3] разработаны физико-химические основы технологии металлматричных композитов на основе алюминия и магния с добавками наноразмерных неметаллических частиц.

Множество температуроустойчивых материалов и в настоящее время находят широкое применение во многих областях [4]. Например, футеровка на основе Al_2O_3 применяется для облицовки рабочей поверхности дуговой, нагревательной или термической печи, способствуя существенному снижению тепловых потерь, снижению удельного расхода огнеупоров, продлению срока службы футеровки. Применение модулей, плит, панелей, фетра и войлока из керамического волокна позволяет снизить удельный расход топлива в нагревательных и термических печах прокатного производства на 25–30 %, в 5–10 раз снизить массу футеровки [5].

Для создания новых материалов для работы в экстремальных условиях приоритетным является совершенствование состава и структуры, а также нанесение защитных покрытий.

В настоящее время основное развитие получили покрытия с тремя видами матриц: металлической [6], керамической [7, 8] и стекловидной [9].

В данной работе изучена стеклокерамическая матрица на основе бор- и кремнийсодержащих соединений, которая обеспечивает снижение пористости покрытий и залечивание дефектов. Стекловидную матрицу можно получить тремя способами: использованием специально сваренного стекла, либо проведением реакционного синтеза, либо применением золь-гель метода [10].

Поскольку речь идёт о получении высокотемпературных покрытий, то круг используемых компонентов ограничен – это высоковязкие стеклообразующие расплавы, тугоплавкие соединения, и элементы: оксиды, бориды, карбиды, нитриды, силициды переходных металлов, кремния и бора.

В качестве температуроустойчивых материалов в настоящее время применяются тугоплавкие соединения переходных металлов (карбиды, нитриды, бориды, силициды, фосфиды и халькогениды), SiO_2 , Si_3N_4 , SiC [11], Al_2O_3 , ZrO_2 , ZrB_2 [12], TiB_2 [13], углеродсодержащие материалы, MgO , Cr_2O_3 , MgO-CaO , а также их смеси в качестве композиций и многие другие.

В систематических работах [14–17] проведен анализ стеклообразующих систем на основе бор- и кремнийсодержащих соединений. Изучено влияние природы связующих на температуру формирования покрытий [18], влияние температурного режима [19–21] на фазовый состав и микроструктуру материала. Также рассмотрено влияние активных модификаторов на физико-механические свойства покрытий [22].

Одним из традиционных применений композиционных стеклокерамических материалов является их использование в качестве покрытий на углеродные материалы [23, 24].

Изучена кинетика окисления в широком интервале температур 800–1300 °С [25,26]. Установлено, что в данных системах стеклообразование начиналось уже при 650 °С [27], а с введением в систему карбида бора вместо бора и заменой связующего температуру формирования понизили до 580 °С [28, 29].

Данная работа является развитием вышеуказанных работ. В частности, для улучшения свойств материалов и покрытий были использованы модификаторы. В качестве модификаторов могут использоваться волокна, изометричные кристаллы оксидов Al_2O_3 [30–32] и ZrO_2 [33,34]. Они позволяют повысить жаростойкость, физико-механические свойства материалов и покрытий [35–37].

Тенденция улучшения физико-механических свойств керамики благодаря введению волокон описана в [38]. Результаты исследования Хiao К. [39] показали, что композиты на основе ZrB_2 , армированные углеродными волокнами, имеют улучшенные физико-механические свойства, такие как прочность на изгиб и вязкость разрушения.

В данной работе было использовано два типа модификаторов: первый – волокна Al_2O_3 и ZrO_2 , полученные темплатным методом [40,41], второй – графит, шунгит и сажа. Углеродные модификаторы позволяют улучшить поверхностное распределение исходных компонентов в составе покрытия [42], а также увеличить остеклованность поверхности материала или покрытия [43].

1.2 Исходные компоненты системы $Si-B_4C-ZrB_2$

Система $Si-B_4C-ZrB_2$ позволяет формировать стеклообразующий расплав при температуре 550 °С, за счёт замены бора на карбид бора [26]. Схожие материалы давно используются в промышленности, но зачастую они подходят не для всех целей и имеют некоторые ограничения, связанные со сложностью синтеза.

В работах [44–46] применяются такие методы, как горячее прессование, спекание искровой плазмой и др. Эти методы позволяют получать плотные

образцы на основе борида циркония, ленты из тонких слоев керамики, ламинированные карбидом кремния, стойкие к окислению покрытия на ультравысокотемпературной керамике из борида циркония, легированного карбидом кремния, с добавками редкоземельных элементов.

В данной работе используется технологичный суспензионнообжиговый метод получения материалов и покрытий. Для уменьшения их пористости применяются такие компоненты, которые при высокотемпературном окислении на воздухе формируют стеклообразующий расплав [47].

Современной тенденцией является армирование конструкционных материалов волокнами [48, 49].

1.2.1 Кремний

Кремний – элемент металлоид, для которого характерны как металлические, так и неметаллические свойства. Содержание кремния в земной коре составляет от 26 до 29,5 %. В природе кремний встречается в основном в виде оксидов, например кремнезёма, солей кремниевой кислоты и др. Около 12 % литосферы составляет кремнезём в виде кварца и его разновидностей, 75 % литосферы состоит из силикатов и алюмосиликатов (полевой шпат, слюда, глинистые минералы и др.). Общее число минералов, в которых в том или ином виде присутствует кремнезём, превышает 400.

Кремний достаточно лёгкий элемент, его плотность составляет – 2,33 г/см³, а твёрдость по Моосу – 7 ГПа. Он имеет серо-голубую поверхность с металлическим блеском, очень твёрдый, но чрезвычайно хрупкий, легко разбивается, при нагревании до 800 °С становится пластичным, не окисляется на воздухе при нормальных условиях. Температура плавления кремния – 1414 °С, температура кипения – 2349 °С. Электрическое сопротивление твёрдого кремния 2,35 Ом×см. Кремний устойчив ко многим кислотам, не растворим в воде, легко растворяется в горячих растворах щелочей, почти со всеми металлами кремний образует силициды. Свободный кремний на производстве получают нагревом до

3000 °С в электродуговой печи при взаимодействии диоксида кремния с углеродом, часто для этого используют нефтяной кокс. Другой способ получения чистого кремния применяется в лабораторных условиях: в нём диоксид кремния взаимодействует с магнием [50].

Основным применением соединений кремния является производство стекла, цемента, силикатной керамики.

Благодаря добавке кремния в стальные сплавы повышается их коррозионная стойкость, данный материал находит применение в производстве труб и в электроэнергетике, где сплав применяется в производстве трансформаторов [51, 52].

Кремний входит в состав алюминиевых сплавов, самым распространённым из которых является силумин. Благодаря добавке кремния повышается механическая прочность и износостойкость алюминия, коррозионная стойкость в различных средах. Другим важным применением кремния является получение сплавов магния, которые применяются в самолётостроении, изготовлении легкосплавных колёсных дисков автомобилей. Благодаря введению добавки из кремния удастся улучшить механические свойства сплава путем образования соединения Mg_2Si . Кроме этого, кремний используют для получения кремнийорганических соединений. Одним из примеров таких соединений являются метилхлорсиланы, которые используют в производстве каучука, силиконовых масел, смазок и смол.

Монокристаллический кремний используется для изготовления оптических элементов, работающих в инфракрасном диапазоне, и зеркал газовых лазеров. Кремний повышает анти-адгезионную стойкость пластмасс.

Наконец, одно из главных применений сверхчистого кремния – это производство микросхем для радиоэлектроники и процессоров для ЭВМ, а также панелей для солнечных батарей [53].

В системе $Si-B_4C-ZrB_2$ кремний является одним из основных компонентов, с самой большей долей по массе. При окислении в воздушной атмосфере кремний

принимает участие в формировании стеклокерамического материала образуя SiO_2 в форме α -кristобалита.

1.2.2 Карбид бора

Карбид бора имеет такой набор химических, физико-механических свойств, которые позволяют ему найти широкое применение в различной технике. Ограничением может служить только его сравнительно высокая стоимость по сравнению с аналогичными материалами, например, карбидом кремния. Карбид бора является третьим по твёрдости материалом после алмаза (9,32 по Моосу), благодаря этому он часто используется в качестве абразива или режущего материала для других более мягких абразивов. Плотность карбида бора сравнительно невысокая – 2,52 г/см³, микротвёрдость – 39,2–44,2 ГПа [54].

Карбид бора является одним из наиболее химически стабильных веществ.

При температуре около 600 °С он начинает взаимодействовать с кислородом, с металлами взаимодействует с образованием боридов и карбидов. Карбид бора не растворяется в воде и неорганических кислотах [55].

Карбид бора является веществом переменного состава, поэтому его характеристики напрямую связаны с соотношением исходного сырья при его синтезе. Свойства карбида бора во многом зависят от его структуры – т.е. на них влияет пористость, вид зерен и их величина, положение в пространстве, содержание примесей и др.

Карбид бора используется в качестве абразива для производства наждачной бумаги на тканевой основе или подложке кругов на керамической связке, абразивных дисков и паст. Однако большая часть работ по полировке в настоящее время выполняется карбидом кремния (53 %) и оксидом алюминия (41 %) ввиду их большей распространенности и дешевизны. Карбид бора используется в относительно небольших количествах, несмотря на то, что он более эффективный абразивный материал. Среди обычных абразивов карбид бора занимает третье

место по объему выполняемой работы. Это в основном связано с низким производством карбида бора. Карбид бора уступает только алмазу и кубическому нитриду бора по абразивной способности при обработке стекла [56].

Развитие ядерной энергетики позволило применять карбид бора для использования в ядерных реакторах в качестве материала для стержней, регулирующих процесс ядерных реакций (т.е. пуск реактора, остановка, замедление, переход от одного уровня мощности к другому), так как в его состав входят атомы бора с очень большим сечением захвата нейтронов [57].

Карбид бора часто применяется как легирующая добавка при борировании сталей, тугоплавких металлов, кроме этого карбид бора является основным компонентом в поверхностных смесях для защитных покрытий на металлических деталях различного оборудования. Сопла для пескоструйной обработки, сопла для разбрасывания жома и удобрений изготовлены из карбида бора [58].

Широкое распространение для обработки абразивных и труднообрабатываемых неметаллических материалов – пластмасс, древесины, стеклопластиков, огнеупоров в настоящее время получают безвольфрамовые твёрдые сплавы. При обработке таких материалов износ инструмента имеет резко выраженный абразивный характер. Затупление режущей кромки происходит вследствие химического и механического взаимодействия в зоне разреза при повышенных температурах, последующего выкрашивания зерен и их конгломератов, вызванного охрупчиванием и износом связки.

Характерными в этом отношении являются углеграфиты, содержащие значительные количества твёрдых абразивных включений оксидов и карбида кремния, в основном определяющих износ инструмента.

Карбид бора и материалы на его основе перспективны для обработки резанием пластмассы, древесины, стеклопластика, а также огнеупоров.

Одним из применений карбида бора является изготовление бронематериалов для индивидуальной защиты и бронепанелей для лёгкой бронетехники. Карбид бора – перспективный материал для данного направления

благодаря своему низкому удельному весу и высокой микротвёрдости (5000 кгс/см²) [59,60].

Высокая износостойкость карбида бора позволяет применять его для поверхностной обработки стальных поверхностей различных деталей нефтяной, химической и строительной техники. Из карбида бора выполняют износостойкие изделия для тех условий, где применение особо твёрдых сплавов или керамики ограничено, к таким изделиям, например, относятся карандаши для правки шлифовальных кругов, пескоструйные насадки, матрицы для выдавливания полировальных стержней, электрические контакты, инденторы для измерения горячей твёрдости различных материалов.

Механические торцевые уплотнения являются важной областью применения карбида бора.

Их применение обусловлено необходимостью герметизации быстровращающихся валов насосов для предотвращения утечек рабочей среды (жидкости или парагаза). Конструкция торцевых уплотнений с зазорами от 0,5 мкм требует от материалов высокой износостойкости, химической и коррозионной стойкости. Этим условиям в полной мере отвечают материалы на основе карбида бора.

Карбид бора можно применять как высокотемпературный полупроводник, поэтому он весьма привлекателен как материал для электродов, термопар и термогенераторов – оборудования, находящегося в постоянном контакте с высокой температурой, но при этом он способен сохранять свои электрические характеристики [61,62].

1.2.3 Диборид циркония

Бориды переходных металлов представляют собой класс соединений, который является промежуточным между интерметаллидами (соединениями двух или более металлов) и фазами внедрения, которые представляют собой

соединения переходных металлов с включениями атомов неметалла малого радиуса в их кристаллическую решетку. Бориды имеют разноплановую и непростую структуру, что связано со способностью атомов бора образовывать связи между собой. Атомы бора в структурах боридов могут быть отделены друг от друга или связаны валентностью. В последнем случае они образуют цепочки, плоские слои и трёхмерный каркас. Механическая прочность боридов соответствует прочности нитридов тех же металлов и ниже, чем тот же показатель у карбидов. Ухудшение свойств связано с ослаблением металлических связей в бориде из-за внедрения бора. В связи с более низким ионизационным потенциалом бора, по сравнению с углеродом, электросопротивление боридов, как правило, меньше сопротивления карбидов [63].

Диборид циркония – бинарное неорганическое соединение циркония и бора с формулой ZrB_2 , в виде серых кристаллов, которые не растворимы в воде. Его микротвёрдость составляет 18 ГПа, плотность – 5,6–6,1 г/см³, удельная площадь поверхности – 2700–2900 см²/г, температура плавления – 3000–3050 °С, теплоемкость – 48,3 Дж/(моль·К). Борид циркония устойчив против действия расплавленных алюминия, меди, олова, магния, фторидов, кремния, бронзы, чугуна, стали, однако расплавленное железо быстро взаимодействует с ним. Бориды начинают слабо окисляться на воздухе при 600–700 °С, а при 1100–1300 °С происходит интенсивное окисление боридов кислородом воздуха.

Вследствие высоких значений энергии образования Гиббса бориды обладают высокой стабильностью в вакууме. Также как карбиды бориды являются немногими из соединений, пригодными к использованию в вакууме при температурах выше 2500 К.

При окислении боридов, кроме оксидов металлов, образуется борный ангидрид B_2O_3 , а также BO и B_2O_2 , которые могут образовать пленки пироборатов при взаимодействии с оксидами металлов в условиях высоких температур. Наличие пироборатов улучшает защитные свойства такой оксидной пленки [64].

Керамические материалы на основе диборида циркония являются перспективными для использования в качестве конструкционных и функциональных материалов для изготовления элементов режущего инструмента, мишеней для магнетронного распыления и др. Существенным недостатком, ограничивающим применение керамики из чистого ZrB_2 , является хрупкость данного материала. Для уменьшения влияния этого недостатка авторы работы [65] усилили керамику ZrB_2 добавкой ZrO_2 , что позволило повысить физико-механические свойства и уменьшить хрупкость материала.

Диборид циркония применяется для производства деталей из ультравысокотемпературной бескислородной керамики для аэрокосмической техники [66], благодаря уникальной комбинации прочностных, термических и химических свойств. Все эти свойства позволили дибориду циркония найти широкое применение в производстве. Так, например, из него изготавливают чехлы и электроды высокотемпературных термопар для измерения температур расплавленных ферросплавов, сплавов цветных и редкоземельных металлов. Другие изделия из диборида циркония, применяемые в металлургии – это тигли, трубы, нагреватели печей, испарители и лодочки для вакуумной металлизации [67,68].

Диборид циркония известен как материал для твердосплавного режущего инструмента. В различных смесях с нитридом тантала и карбидом кремния он служит материалом для производства резцов [69], для изготовления керамических материалов с высокой теплопроводностью, а также как материал регулирующих стержней в атомных реакторах [70,71].

1.3 Модификаторы системы $Si-B_4C-ZrB_2$: оксидные волокна и углеродные материалы

Улучшить характеристики высокотемпературного стеклокерамического материала можно несколькими способами: использовать различные методы синтеза, увеличивать температуру в печи при формировании материала, изменять

параметры исходных компонентов и вносить в состав модификаторы. Модификаторы могут влиять на множество характеристик, например, повысить жаростойкость материала, улучшить сцепление покрытия с подложкой, уменьшить температуру формирования материала, уменьшить пористость, повысить плотность и др.

В работе использованы два типа модификаторов – оксидные волокна и углеродные материалы. Волокна Al_2O_3 и ZrO_2 позволяют повысить жаростойкость и улучшить физико-механические свойства. Al_2O_3 способствует образованию трёхкомпонентного стеклообразующего расплава – алюмоборосиликатного, который является более вязким по отношению к боросиликатному [72]. ZrO_2 повышает содержание кристаллических фаз в составе композита, что приводит к улучшению жаростойкости материала.

Углеродсодержащие материалы (графит и сажа) позволяют улучшить распределение исходных компонентов в составе синтезируемого материала. Шунгит же содержит в себе не только углерод, но и SiO_2 , что способствует формированию стеклообразующего расплава. Кроме этого углеродные материалы повышают температуру термообработки, что также способствует большей остеклованности поверхности образцов.

1.3.1 Получение волокон

В настоящее время разработано несколько способов формования длинных полимерных нановолокон: вытягивание, темплатный синтез и электроформование.

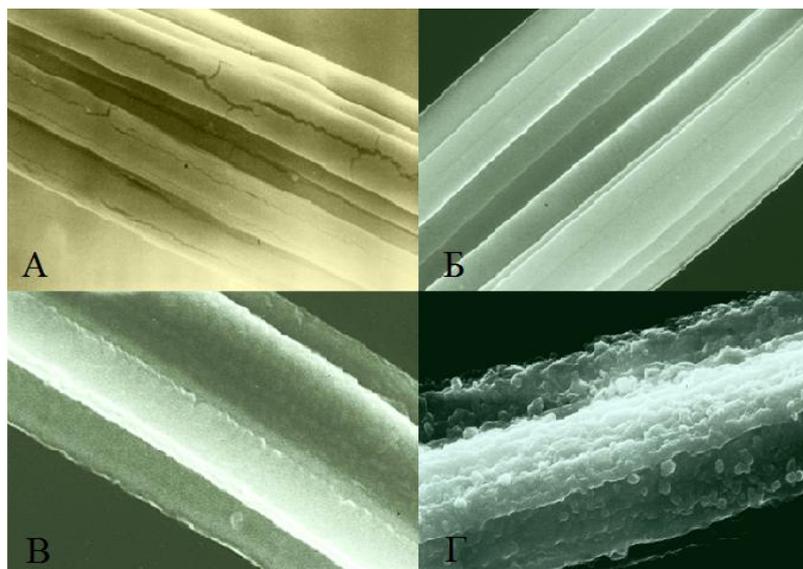
Способы изготовления волокнистого керамического материала делятся на три типа: вращение расплава, получение волокон золь-гель методом и темплатным (шаблонный) методом. Метод шаблона является наиболее распространённым, т.к. не требует больших энергозатрат, дорогостоящего и сложного технического оснащения для его реализации. При этом метод позволяет легко модифицировать получаемый материал – можно использовать широкий

спектр шаблонов и минералов, прекурсоры с разными свойствами, изменять условия синтеза и др. В общем случае темплатный метод получения волокон осуществляется путём насыщения промышленно выпускаемых полимерных волокон растворами неорганических солей и последующую термообработку с образованием оксидной фазы. Затем происходит удаление шаблона, формирование керамического волокна, воспроизводящего морфологию полимерных материалов [73].

В методе «нанопильер» раствор полимера продавливается через темплатную подложку с ориентированными нанопорами за счёт создаваемого гидростатического давления. Затем сформированные нановолокна пропускают через отверждающий раствор [74].

В качестве материала-шаблона для создания волокон оксида алюминия применялась гидратированная целлюлоза, микроструктура которой представлена на рисунке 1. Поверхность такой волокнистой целлюлозы имеет сложную структуру, она состоит из системы кристаллитов (кристаллов, не имеющих чётко выраженных граней). Такие системы называются микрофибриллами, они находятся в окружении поликристаллических и аморфных областей, и пересекаются сетью пор от микро- до макроразмеров.

Такое сложное строение гидратированной целлюлозы при контакте с жидкостью обеспечивает проникновение раствора как в межкристаллитное пространство, так и внутрь самих частиц. В результате этого процесса происходит насыщение целлюлозы раствором. Это свойство позволяет вводить в пространство между порами и в объём макромолекул гидратированной целлюлозы различные химические соединения, которые после термообработки повторяют исходную структуру волокна целлюлозы. Микроструктура волокна оксида алюминия, полученного темплатным методом, представлена на рисунке 2.



А – без термообработки, Б – 600 °С, В – 1200 °С, Г – 1500 °С

Рисунок 1 – Микроструктура целлюлозного волокна (темплат) А и оксидных волокон (результат), при различной термообработке (10000[×])

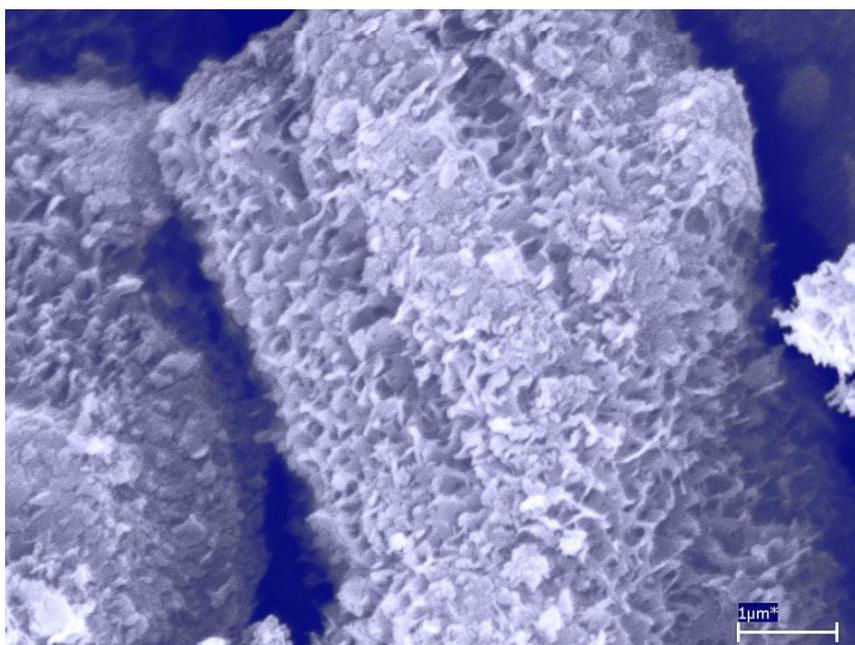


Рисунок 2 – Микроструктура волокна Al_2O_3 – Scan, 30000[×]

Использовались волокна следующих видов: Al_2O_3 (α -фаза + β -фаза), полученные при 1300 °С, и α -фаза, полученная при 1100 °С, синтезированные темплатным методом [75].

1.3.2 Оксид алюминия

Известны три модификации оксида алюминия: α -глинозём, β -глинозём и γ -глинозём, характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики модификаций оксида алюминия.

Модификация	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Отношение к нагреву
α -глинозём	Гексагональная	3,98	Плавится при 2000 ±28 °С
β -глинозём	Гексагональная	2,31	Переходит при прокаливании при 1600 °С в α -глинозём
γ -глинозём	Кубическая	3,65	Выше 1200 °С переходит в α -глинозём

Исходя из данных таблицы 1 можно установить, что наиболее термически устойчивой модификацией является α -глинозём или корунд. Его структура состоит из слоёв кислородных ионов, образующих гексагональную упаковку с размещёнными между слоями ионами Al^{3+} . Твёрдость корунда, равная по шкале Мооса 9, уступает лишь твёрдости алмаза и некоторых карбидов [76].

Плотность окиси алюминия в расплавленном состоянии – 2,97 г/см³, в твёрдом состоянии при температуре плавления – 3,73 г/см³. Температура плавления Al_2O_3 находится в пределах 2040–2050 °С, температура кипения 2980±60 °С. Предельная температура применения окиси алюминия составляет 1820–1950 °С.

Удельное сопротивление оксида алюминия в температурном интервале 20–800 °С резко падает от 1×10^{16} до $3,5 \times 10^8$. Растворяется глинозём только в концентрированной серной кислоте под давлением [77].

Благодаря своим ценным свойствам оксид алюминия широко используется во многих отраслях промышленности. Сырьём для него служат грубые глинозёмистые породы природных месторождений, а также чистый глинозём, так называемый вторичный глинозём, получаемый при обработке чистого природного глинозёма. Огнеупорные изделия на основе Al_2O_3 содержат более 90 % этого оксида [78].

1.3.3 Диоксид циркония

Диоксид циркония ZrO_2 существует в двух модификациях. Моноклинная модификация, устойчивая от обычных температур до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, переходит при этой температуре в более плотную – тетрагональную (псевдокубическую) модификацию.

Переход при нагревании из моноклинной в тетрагональную модификацию, сопровождающийся уменьшением объёма на 7 % и является обратимым. Так как полиморфное превращение происходит довольно быстро и сопровождается изменением объёма, то именно это является одной из основных причин растрескивания изделий из ZrO_2 .

По шкале Мооса твёрдость спеченного диоксида циркония составляет 7–8 ед., величина зависит от модификации и составляет для моноклинной модификации – 5,56; для тетрагональной – 6,10 г/см³. Температура плавления – $2765\pm 830\text{ }^\circ\text{C}$; температура кипения – $4300\text{ }^\circ\text{C}$. Диоксид циркония имеет высокую удельную прочность при температурах до $1800\text{ }^\circ\text{C}$, а при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ представляет собой наиболее прочный окисленный материал. Из всех оксидов диоксид циркония имеет наибольшую электропроводность, которая оказывается еще выше для стабилизированного диоксида циркония.

Окись циркония не взаимодействует с углеродом до $1900\text{ }^\circ\text{C}$, с металлами – до $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Она устойчива в контакте с расплавленными осмием, платиной,

палладием. В тиглях из стабилизированного диоксида циркония можно плавить калий, натрий, алюминий и железо без разрушения стенок тигля [79].

1.3.4 Шунгит

Шунгит, устар. синоним «аспидный камень», «пробирный камень», лиддит или парагон-докембрийская горная порода, состоящая в основном из углерода и занимающая по составу и свойствам промежуточное положение между антрацитами и графитом. Встречаются разновидности шунгита чёрного, тёмно-серого и коричневого цвета. В чистом виде встречается в природе довольно редко, основные месторождения сосредоточены в Карелии на территории Заонежского полуострова, кроме этого существует месторождение в Казахстане.

Шунгит имеет практически чёрный цвет, твёрдость 3,5–4 по шкале Мооса, плотность – 1,8–2,8 мг/см³, пористость – 0,5–5 %. Обладает сорбционными и каталитическими свойствами, что по большей части определяет его применение в настоящее время. Также шунгит часто используют как материал для изготовления различных художественных изделий (фигурок и т.д.).

Природный шунгитовый углерод характеризуется многообразием морфологических форм, анализ которых позволил выделить несколько типов углерода: глобулярный, пачечный, чешуйчатый и плёночный [80–82].

В настоящее время шунгитовый углерод является перспективным модифицирующим материалом [83]. В данной работе использован шунгитовый углеродный наполнитель [84], т.к. помимо углерода он содержит SiO₂, который благоприятно влияет на образование стекловидного слоя в составе покрытия или материала [85].

1.3.5 Технический углерод (сажа)

Сажа – один из первых освоенных человеком продуктов переработки углеродсодержащих соединений. Специальное производство саж для

изготовления туши начато еще в древнем Китае. Позже сажа стала использоваться в качестве компонента дымного пороха, а в настоящее время широко применяется в качестве пигмента – основы типографских и других красок, материала для угольных электродов и, в особенно больших количествах, как упрочняющий компонент в производстве резин и других полимерных композиций. На изготовление каждой автомобильной покрышки расходуется в среднем 6–8 кг сажи [86].

По способу производства и используемому сырью современные промышленные сажи могут быть разделены на следующие основные группы: канальные, печные, термические.

1. Канальные сажи – осаждаемые из коптящего диффузионного пламени, которое образуется при неполном сгорании газа, масел, продуктов нефтепереработки или перегонки каменных углей (в последнем случае иногда используется название «антраценовая сажа»).

2. Печные сажи – продукт неполного сгорания тех же исходных компонентов в турбулентном потоке газа с охлаждением в орошаемом водой холодильнике с последующим отделением на фильтрах. Подобную сажу из жидких отходов нефтепереработки иногда называют «ламповой».

3. Термические сажи – продукт пиролиза углеводородов без доступа воздуха. Основной метод получения – разложение природного газа в регенеративных печах периодического действия, которые сначала нагреваются до 1570–1670 К за счёт сжигания в пространстве печи части того же газа, затем доступ воздуха прекращается, газ подвергается пиролизу в режиме постепенного охлаждения печи до 1370–1470 К. Выход сажи составляет 20–35 % от общего расхода углерода.

К последней группе можно отнести и ацетиленовые сажи, также получаемые в отсутствие кислорода электрическим крекингом метана (в вольтовой дуге), взрывным или термическим разложением ацетилена. Из-за экзотермичности реакции разложения ацетилена образование такой сажи

происходит при 2800–3200 К; из 1 м³ ацетилена образуется 1 м³ водорода и 1 кг сажи, т.е. обеспечивается почти стехиометрическое превращение. В диффузионном пламени выход сажи из ацетилена очень мал.

Структурные и текстурные характеристики сажи определяются в общем случае способом их получения и исходным сырьём. Первичные частицы имеют, как правило, сферическую форму и образованы плотной упаковкой кристаллитов [87].

1.3.6 Графит

Графит – минерал тёмно-серого цвета с металлическим блеском, непрозрачный, жирный на ощупь. Его твёрдость составляет 1–2 по шкале Мооса, а плотность – 2,09 – 2,23 г/см³.

Графит является одной из кристаллических модификаций углерода. Существует природный и искусственный графит, отличающийся наличием примесей или их отсутствием. К другим кристаллическим модификациям относят кокс, получаемый из нефти, ретортный уголь, образующийся при сухой перегонке каменного угля, сажу – продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов, древесный уголь, животный уголь.

Графит можно найти в природе в свободном виде, так же, как и другую природную модификацию углерода – алмаз. Существует ещё несколько синтетических аллотропных модификаций углерода: карбин, представляющий собой линейные или циклические цепочки углерода, фуллерен – молекулярное соединение углерода в форме выпуклых замкнутых многогранников, в которых один атом углерода всегда связан с тремя другими, углеродные нанотрубки – полые цилиндрические структуры из атомов углерода, пиролитический графит, который получают при спекании нефтяного кокса и пёка при температуре около 3000 °С. Большое количество модификаций объясняется возможностью углерода принимать несколько видов гибридизаций – sp^3 , sp^2 и sp [88].

Графит имеет разнообразную форму: гранулы, чешуйки, пластинки и др. Но все виды графита объединяет одно общее свойство: он всегда имеет слоистую структуру, которая определяет различие его свойств в разных плоскостях. Свойства графита во многом зависят от способа его получения.

Помимо слоистой структуры графит имеет достаточно высокую температуру плавления, обладает одним из самых высоких пределов прочности и вязкости разрушения при воздействии высоких температур, почти не взаимодействует с нейтральными и восстановительными средами, высокая проводимость позволяет использовать графит в качестве простого электрода. Одним из недостатков графита является его сравнительно невысокая стойкость в окислительной среде. При 500 °С графит начинает окисляться, в связи с этим для расширения границ применения данного материала используют различные защитные покрытия. Такие свойства делают графит широко применяемым в композиционных материалах, но низкая стойкость к окислению несколько ограничивает их.

Графит представляет собой перспективный конструкционный материал, применяемый во многих областях техники. Благодаря тому, что слои графита скользят друг относительно друга, он обладает ценными смазывающими свойствами. Это позволяет использовать его в качестве лубриканта, а также именно это свойство позволило использовать графит в качестве пишущего материала для карандаша. Из-за своей анизотропии графит может подвергаться химическим реакциям, которые позволяют реагенту проникать вглубь слоёв, формируя особые так называемые интеркаляционные соединения.

Графит является одним из незаменимых компонентов при производстве кирпичей, в том числе огнеупорных. В химической промышленности графит является наполнителем некоторых видов пластмасс, служит сырьём для производства алмазов, он используется при производстве антикоррозийных лаков и красок.

Очень высокая температура плавления углерода способствует всё большему применению его в качестве материала в высокотемпературных технологических процессах.

Изделия из графита применяются во многих отраслях промышленности, например, таких как металлургия (графитовые тигли и электроды). В ядерной энергетике графитовые стержни используются в качестве замедлителей нейтронов. В производстве токопроводящих клеев графит используют в качестве проводящего элемента [89–92].

1.4 Получение защитных покрытий на основе бор- и кремнийсодержащих соединений

1.4.1 Способы защиты графита от окисления

Для предотвращения окисления графита наряду с силицированием и боросилицированием используются защитные покрытия [93, 94]. Так, например, авторы [95] добились снижения расхода графитового электрода на 7 % при распылении на него водного раствора нитридноборофосфатной композиции с образованием защитного покрытия.

В настоящей работе в качестве подложки используется графит марки ГМЗ. Графит данной марки применяется для изготовления труб, экранов, подставок, тиглей, нагревателей. В нейтральной среде такой графит может работать до температуры 2300 °С, в окислительной до 500 °С. Графиты ГМЗ, ГМЗ-0 относятся к классу малозольных среднезернистых графитов; ГМЗА – к классу малозольных крупнозернистых графитов общего назначения [96,97].

Существуют и другие методы улучшения стойкости графита к окислению. В [98] предложен способ пропитки графитовых изделий жидким стеклом, а в патенте [99] предложена пропитка углеграфитового материала многокомпонентной смесью, содержащей гидрофосфат калия, гидрофосфат

марганца, ортофосфорную кислоту и воду, что позволило длительно использовать материал при 520–550 °С без окисления.

1.4.2 Покрытия на алюмооксидную керамику

Алюмооксидная керамика широко применяется в различных отраслях промышленности. Оксид алюминия используют в качестве абразива в металлообработке, огнеупорного материала в печах. Горшки из корундовой керамики служат ёмкостью для расплавленного металла. Чтобы расширить спектр применения данного материала, необходимо использовать различные добавки при производстве изделий из него или применять защитные покрытия.

Покрытие, рассмотренное в работах [100–102], придает керамике несколько новых свойств, среди которых защита от эрозионного воздействия и придание тёмной окраски. Первое позволяет увеличить срок службы изделий из оксида алюминия и защитить от агрессивного воздействия окружающей среды. Второе способствует снижению энергозатрат при нагреве электрической печи, т.к. если покрыть внутреннюю полость темным почти черным материалом, это позволит ей быстрее нагреваться.

Выводы по литературному обзору

Изучение современной литературы по высокотемпературным материалам показало, что в настоящее время задача изучения и получения новых керамических композиционных материалов весьма актуальна благодаря их широкому применению.

Основными компонентами при получении высокотемпературных материалов являются бориды, нитриды и карбиды тугоплавких металлов – Ti, Zr, Hf, Ta и др. Помимо высокой температуры плавления они обладают другими важными для композитов свойствами – высокой прочностью, модулем упругости,

высокой микротвёрдостью, теплопроводностью и электропроводностью, а также высокой стойкостью к окислению. Однако, практическое применение боридов в настоящее время ограничено в основном из-за их плохой спекаемости и умеренной вязкости разрушения.

Большинство исследователей проводят синтез композиционных материалов при помощи технически сложных методов и оборудования (вакуумные печи, горячее прессование и искровое плазменное спекание, лазерное спекание, спекание при помощи вспышки, микроволновое спекание). Помимо сложности установок и технологического процесса эти методы характеризуются большими энергозатратами. Кроме того, часть методов не позволяет изготовить изделия сложной формы. Синтез в воздушной среде (*in situ*), позволяет получать материал при более низкой температуре с меньшими затратами энергии. Это является актуальным ввиду того, что потребителей электроэнергии становится год от года всё больше, а генерируемых мощностей вскоре может не хватить, т.к. в настоящее время всё больше крупных мировых производителей, в частности, автопроизводители переходят на электрические силовые установки в своих новых изделиях, что еще сильнее увеличивает нагрузку на энергосети. В связи с этим в целях экономии электроэнергии стоит вопрос об оптимизации потребления энергии в уже существующих технологических процессах.

В последнее время началось активное изучение ультравысокотемпературной керамики (УВТК) и высокоэнтальпийных материалов. Они имеют температуру плавления около 3000 °С и способны применяться вплоть до 2000 °С, но в то же время достаточно хрупки. Поэтому ряд исследователей применяет волокнистые материалы для армирования керамики такого рода. Для синтеза УВТК и высокоэнтальпийных материалов необходимы достаточно высокие температуры, которые ранее не были доступны широкому кругу исследователей.

Такая керамика находит применение в авиастроении и космосе. В самолетах она может служить элементом сложной конструкции камеры сгорания, в которой

есть металлические детали. Керамика при определенных условиях эксплуатации ведёт себя лучше, чем металлы и сплавы, но при нагреве сложной конструкции может произойти взаимодействие двух разнородных материалов, что выведет из её строя или существенно понизит эксплуатационные характеристики. В связи с этим стоит задача найти такие модифицирующие добавки из металлов, при введении которых в керамику, не будет происходить ухудшения её свойств и станет возможно использование связки керамика + металл одновременно.

Важным аспектом при изучении материалов является улучшение их эксплуатационных характеристик. Этого можно добиться путем модификации исходного состава, выбора другого метода синтеза, иного температурного режима, использования различных связующих и др.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Характеристика и подготовка исходных материалов

Для синтеза стеклокерамической композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ в работе использовали коммерчески доступные порошки ZrB_2 , B_4C и технического Si .

В качестве оксидных модифицирующих добавок были использованы волокна диоксида циркония и оксида алюминия, которые перед внесением в исходный состав $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ были измельчены в ступке. Углеродсодержащие модификаторы: графит марки ГМЗ, гибридный наполнитель шунгит и сажа. Характеристика компонентов представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика исходных компонентов

Наименование вещества	Химическая формула	Гранулометрический состав	Марка
Кремний	Si	50 мкм	Кр-1
Карбид бора	B_4C	5–30 мкм	осч, ГОСТ 3647–80
Диборид циркония	ZrB_2	5–40 мкм	Ч, ТУ 6–09–03–46–75
Бор	B	аморфный	осч. Б–99А. ТУ 2112–001–49534204–2003
Диоксид циркония	ZrO_2 стаб. Y_2O_3	40–70 нм	–
Оксид алюминия	Al_2O_3	40–70 нм	–
Графит	C	<5 мкм	ГМЗ, ГОСТ 17022–81
Шунгит	$\text{C}+\text{SiO}_2$	<1 мкм	Гибридный наполнитель
Ацетиленовая сажа	C	<1 мкм	К–354, ГОСТ 7885–86

Характеристика использованных материалов представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика использованных материалов

Наименование вещества	Химическая формула	Назначение
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	$(C_6H_9O_4)OCHOONa$	Связующее
Фарфор	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Ступка и пестик
Яшма	SiO_2 80–95 %; Al_2O_3 и Fe_2O_3 до 15 %; CaO 3–6 %	Ступка и пестик
Железо	Fe	Пресс-форма

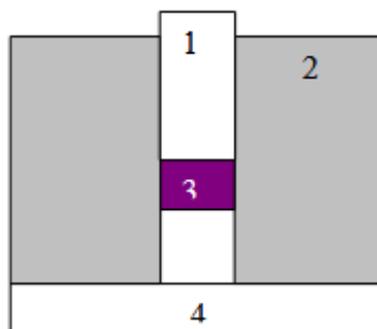
В качестве связующего для получения компактных образцов или для приготовления шликера использовали карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). Для измельчения исходных компонентов использовали два вида ступок: яшмовую для первоначального измельчения твёрдых компонентов, фарфоровую для основного перемешивания всех компонентов. Пресс-формы для изготовления компактных образцов выполнены из стали.

2.2 Синтез образцов

2.2.1 Синтез компактных образцов

Для получения компактных образцов использовали прессование [103].

Для прессования использовали гидравлический пресс. Использовали два вида форм: круглую и прямоугольную. На рисунке 3 представлена схема пресс-формы. Круглые образцы диаметром 1 см использовали для изучения термической стойкости образцов в температурных интервалах от 1000 до 1300 °С. Образцы размером 5×5×50 мм формовали при давлении 100 МПа. Далее их использовали для определения физико-механических свойств.



1 – верхний пуансон; 2 – матрица; 3 – брикет (порошок); 4 – нижний пуансон

Рисунок 3 – Схема пресс-формы для прессования порошков

В том и другом случае в качестве связующего вещества использовали двухпроцентный водный раствор КМЦ. Термообработку проводили в электрической печи в воздушной атмосфере по температурному режиму 20–1000–1300 °С + 1300 °С 15 мин. (Время нагрева печи 2,5 часа в интервале 1000-1300 °С). После обжига были получены гладкие тёмно-серые частично остеклованные образцы.

2.2.2 Материал подложки: графит ГМЗ, ВГК

В работе использовали синтетический графит малозольный (ГМЗ). Материал обладает высокой стойкостью в агрессивных средах. Характеристики графита ГМЗ представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики графита ГМЗ [104]

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	1,65
Пористость, %, не более	26
Предел прочности	
При сжатии, МПа, не менее	27,4
При изгибе, МПа, не менее	9,8
При натяжении, МПа, не менее	5,5
Удельное электросопротивление, мкОм×м, не более	11
Модуль упругости, Н/мм ²	5300
Зольность, %, не более	0,03
Коэффициент теплопроводности, Вт/м×К, не менее	120

В качестве инертной подложки, которая не окисляется в процессе термообработки, была использована высокоглинозёмистая керамика (ВГК). В составе такой керамики оксид алюминия составляет 95 %, остальное – стеклофаза. Параметры высокоглинозёмистой керамики незначительно варьируются в зависимости от содержания оксида алюминия (95–99 %). Её изготавливают при высоких температурах обжига (1700–2000 °С). В состав сырья входят технический глинозём и электрокорунд, используются добавки MgO и TiO₂, тормозящие рост кристаллитов. Содержание пор в этой керамике минимальное (около 1 %), и их присутствие отрицательно влияет на свойства материала. Однако технология производства достаточно сложна. Высокая абразивность керамики затрудняет механическую обработку сырых заготовок и шлифование обожженных деталей. Технология получения высокоглинозёмистой керамики затруднена малой пластичностью исходной массы, кроме того, требуются высокие температуры обжига [105].

Общие свойства корундовой керамики:

- высокая механическая прочность и износостойкость, что позволяет использовать её в качестве абразива;
- высокие теплоизоляционные свойства обеспечивает защиту до 1850 °С;
- керамика на основе оксида алюминия не реагирует с расплавленными цветными металлами и разогретыми щелочами;
- она реагирует только с нагретыми до 100 °С соляной и серной кислотой;
- выдерживает давление до 30 МПа [106].

Из высокоглинозёмистой керамики изготавливают изоляторы, подложки и корпуса для ламп, тигли и другие емкости в которых выплавляют цветные металлы, а также она часто используется для кладки доменных и других печей [107].

В данной работе использовалась высокоглинозёмистая керамика, полученная шликерным литьём из оксида алюминия и 2 % раствора КМЦ в специальных формах. Образцы сушили при комнатной температуре и обжигали в печи при 20–1400 °С со скоростью нагрева 10 °/мин.

2.2.3 Технология покрытий на подложках из графита и керамики

Покрытия формировали шликерно-обжиговым методом на графите ГМЗ и алюмооксидной керамике пористостью 20 %. Основой метода является процесс расплавления материала покрытия на поверхности подложки.

Эмалирование известно с давних пор [108]. Технология получения покрытия подробно описана в статье [109]. На рисунке 4 представлена технологическая схема получения покрытий.



Рисунок 4 – Технологическая схема получения покрытий

Суспендирующим веществом при приготовлении шликера являлся двухпроцентный водный раствор КМЦ. Прежде чем наносить покрытие, необходимо обработать подложку – сгладить углы, придать поверхности большую шероховатость для лучшего сцепления материала покрытия с подложкой.

При этом важным параметром для покрытия и подложки является коэффициент линейного термического расширения (КЛТР). Если данная величина у покрытия и подложки совпадает, то при их совместном нагреве не будет происходить отслаивание покрытия от подложки. КЛТР графита и покрытия на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ имеют близкие значения.

Удельную массу (толщину) покрытия вычисляли по следующей формуле:

$$m_{\text{покр.}} = \frac{(m_1 - m_0)}{S} \times 1000 \quad (1)$$

Где $m_{\text{покр.}}$ – удельная масса покрытия, $\text{мг}/\text{см}^2$, m_0 – исходная масса образца, г., m_1 – масса образца графита с покрытием г., S – площадь поверхности образца, см^2 .

Удельная толщина покрытия, при которой оно выполняет свои защитные свойства, составляет $80\text{--}100 \text{ мг}/\text{см}^2$.

Покрытие формируется во время обжига – последовательного и параллельного химического и физического процесса. Применяли два режима термообработки: в первом варианте для изучения процессов, происходящих в

ходе формирования покрытия, делали выдержку в течение 15 минут при каждой температуре начиная от 500 до 1300 °С с шагом в 200 °С, во втором – образец выдерживали при постоянной температуре в течение 120 мин периодически вынимая из печи и взвешивая.

2.3 Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла.

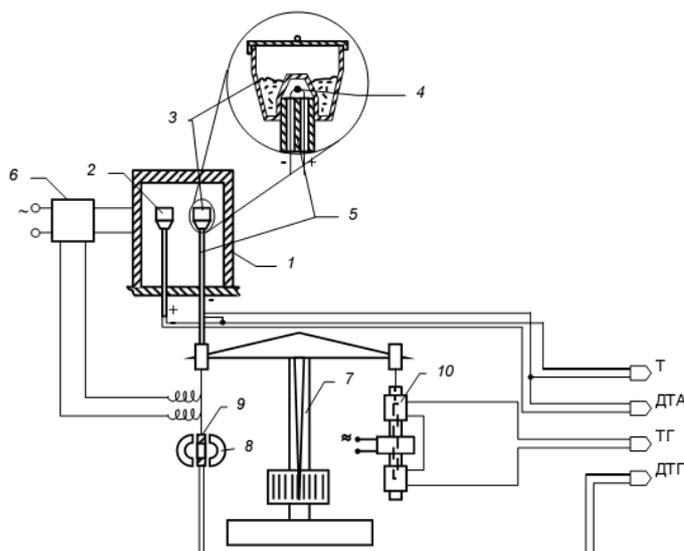
Основа метода – измерение разности температур между эталонным и исследуемым образцами в ходе их синхронного нагрева (остывания) по одинаковому предварительно заданному температурному режиму. Роль эталонного образца обычно играет инертное вещество, которое в выбранном диапазоне не изменяет свой состав и структуру, но при этом имеет сходные свойства (теплоёмкость и теплопроводность) с испытуемым образцом.

В результате прибор представляет данные разности температур между испытуемыми образцами, что обуславливается экзо- или эндотермическими эффектами или процессами в изучаемом образце.

Благодаря полученной информации можно сделать вывод о том, при какой температуре происходит та или иная реакция.

Помимо термических эффектов прибор позволяет следить за изменением массы образца в ходе термообработки по кривым термогравиметрии (дифференциальной термогравиметрии) (рисунок 5).

В данной работе ДТА проводили на приборах системы Paulik–Paulik–ErdeyQ–1500C (MOM, Венгрия) и NETZSCHSTA 449F1.



1 – печь; 2 – держатель для инертного вещества; 3 – держатель пробы; 4 – термопара; 5 – керамическая трубка; 6 – регулятор нагрева; 7 – весы; 8 – магнит; 9 – катушка; 10 – дифференциальный трансформатор преобразования ТГ

Рисунок 5 – Принципиальная схема дериватографа

Термогравиметрический анализ – один из методов термического анализа, в котором изучается изменение массы образца в ходе его нагрева до определённой заранее установленной температуры.

Метод широко применяется на практике: он позволяет определять, при какой конкретной температуре разлагаются полимеры или взрывчатые вещества, определять скорость коррозии материала, устойчивость материала к окислению, стойкость материала к воздействию высокой температуры в инертной среде.

Термогравиметрический анализ проводился в т.н. «ручном режиме» без использования дериватографа – проводили взвешивание образцов до и после термообработки в печи.

2.4 Рентгенофазовый анализ

Главная задача рентгенофазового анализа (РФА) – установление состава вещества, т.е. содержащихся в нем фаз и их комбинаций по дифракционной картине, которую получают при помощи дифрактометра.

Дифрактометр – прибор, регистрирующий относительную интенсивность (I) и направление излучения (угол отражения θ), дифрагированное кристаллическим объектом. Для идентификации фазы необходимо знать комплекс её межплоскостных расстояний и их интенсивность.

В данной работе для изучения фазового состава синтезированных образцов применяли качественный фазовый анализ.

Качественный фазовый анализ выполняли при помощи сравнения полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными дифрактограммами, включенными в базы данных, такие как: Crystallography open database (COD) и PDF-2 ICDD 2004. Каждое вещество при этом имеет свой индивидуальный «отпечаток» – взаимное расположение межплоскостных расстояний на дифрактограмме, по которому его можно однозначно идентифицировать. Если исследуемый образец является многофазным, данным методом можно выделить и определить каждую отдельную фазу. Помимо непосредственной идентификации фаз, находящихся в исследуемом образце, дифрактограмма даёт информацию о координатах всех атомов, их типах, параметрах элементарной ячейки и др.

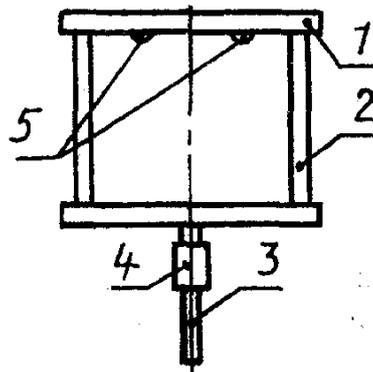
При помощи РФА можно исследовать различные кристаллические объекты: химические соединения, минералы, металлы и их сплавы. Фазовый анализ позволяет найти неметаллические примеси и другие дефекты в металлах, а также распространение легирующих добавок в многокомпонентных сплавах.

Распространённости метода способствует простота пробоподготовки, относительно высокая скорость получения результатов исследования по сравнению с другими методами. После проведения исследования образцы можно использовать вновь для того, чтобы получить данные другим методом [110, 111]. РФА проводили на установке ДРОН-2 и Rigaku Smartlab 3 с никелевым фильтром при CuK_α -излучении. Для расшифровки дифрактограмм использовали программный пакет PANalytical B.V. HighScorePlus.

2.5 Определение физико-механических свойств материалов

2.5.1 Измерение твёрдости покрытий

Определение твёрдости покрытия с помощью маятника Персоза выполняли способом, описанным в [112 – 114]. Сущность метода заключается в определении времени, в течение которого амплитуда затухающих колебаний маятника, помещённого на исследуемое покрытие, уменьшается на заданную величину. Внешний вид маятника показан на рисунке 6. Параметры, являющиеся основными для маятника Персоза, приведены в таблице 5.



1 — поперечина; 2 — рамка; 3 — стрелка;
4 — противовес для регулирования собственной частоты; 5 — опорные шарики

Рисунок 6 – Схема маятника (по ГОСТ 5233–89)

Таблица 5 – Основные параметры маятника Персоза

Параметр	Значение
Масса маятника, г	500,0 +/- 0,1
Средний период колебаний, с	1,000 +/- 0,001
Диаметр опорных шариков, мм	8,000 +/- 0,005
Угол отклонения, град	От 12 до 4
Твёрдость опорных шариков, HRC	62–66
Время затухания колебаний на контрольной пластине («стеклянное число»), с	Не менее 420

2.5.2 Определение модуля упругости и скорости звука

Основной характеристикой упругих свойств твёрдого тела является модуль Юнга (E). Согласно закону Гука, если к элементу среды приложено некоторое механическое напряжение σ , действующее вдоль некоторой оси x (напряжения по другим осям при этом отсутствуют), то в этом элементе возникнет относительная деформация вдоль этой же оси $\varepsilon = \Delta x/x_0$, определяемая соотношением $\sigma = \varepsilon E$.

Распространение акустических волн обеспечивается за счёт упругости и инерции среды. Волны сжатия/растяжения, распространяющиеся вдоль оси, по которой происходит деформация, называются продольными. Как будет строго показано далее, скорость u распространения продольной акустической волны в простейшем случае длинного тонкого стержня определяется соотношением

$$u = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2)$$

Где ρ – плотность среды [115].

Для определения данных характеристик использовался прибор Звук-130 (Резонансный измерительный прибор неразрушающего акустического контроля качества малогабаритных изделий).

Работа данного прибора основана на резонансном методе измерений. Устройство представляет собой переносной модуль, подключаемый к компьютеру или ноутбуку, и измерительную настраиваемую стойку. Испытуемый образец фиксируют посередине двух пьезоэлектрических датчиков в измерительной стойке. Путем воздействия электрических колебаний от пьезоэлектрического датчика, в образце распространяются механические колебания. Если собственная частота испытуемого образца совпадает с частотой возбуждаемых колебаний, то происходит резонанс, регистрируемый на экране компьютера при помощи специального программного обеспечения. Программа позволяет установить частоту собственных колебаний изучаемого образца, настраивать продолжительность и силу колебаний, представляет результаты в виде графика или цифровых значений. Результирующие данные могут быть представлены в

нескольких формах: частота собственных колебаний (f , кГц), скорость звука (скорость распространения упругих волн, $C \times \text{м/с}$), модуль упругости (модуля Юнга) (E , МПа), звуковой индекс (ЗИ) [116].

2.5.3 Определение предела прочности при изгибе

Предел прочности при изгибе определяли на разрывной машине «Shimadzu AG-300 кНх» по ГОСТ [117] в соответствии с формулой:

$$\sigma_{\text{изг}} = 3/2 \times P \times K / (b \times h^2), \text{ Па} \quad (3)$$

Где $\sigma_{\text{изг}}$ – предел прочности при изгибе, МПа; P – разрушающая нагрузка, Н; K – коэффициент базы испытаний, м; b – ширина образца, м; h – высота образца, м.

Способ нагружения разрывной машины прямой, максимальная допустимая нагрузка – 300 кН, жесткость рамы минимум 400 кН/мм, максимальный размер испытуемого образца составляет 600 мм. Погрешность измерения составляет $\pm 0,1$ %, позволяет автоматически калибровать силу растяжения и сжатия образца, результат измерения определяется при помощи оптического кодирующего устройства и отображается на цифровом дисплее.

Методика измерения: образец устанавливают на двух опорах прессы (рис. 12). Нагрузку прикладывают в середине пролёта и равномерно распределяют по ширине образца согласно чертежу. Нагрузка на образец должна возрастать непрерывно со скоростью, обеспечивающей его разрушение через 20–60 сек. после начала испытаний [118]. Схема испытания образца для определения предела прочности на изгиб представлена на рисунке 7.

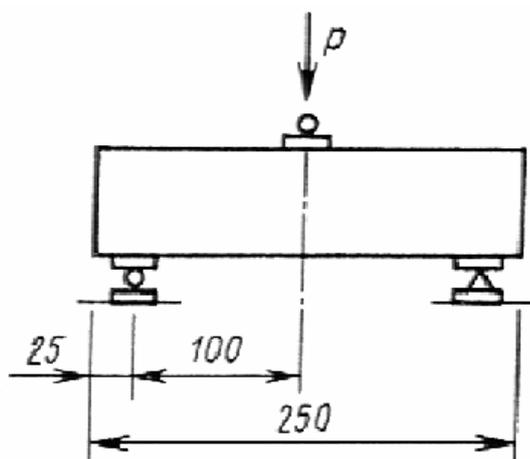


Рисунок 7 – Схема испытания образца на изгиб (по ГОСТ 8462 – 85)

Предел прочности при изгибе образцов в партии вычисляют с точностью до 0,05 МПа (0,5 кгс/см²), как среднее арифметическое значение результатов испытаний установленного числа образцов.

2.5.4 Определение твёрдости по Виккерсу и коэффициента трещиностойкости

Метод Виккерса – статический метод определения твёрдости металлов, сплавов и других материалов. Твёрдость по Виккерсу (HV) вычисляют по формуле:

$$HV = \frac{0,102 \cdot 2F \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 0,189 \frac{F}{d^2}, \quad (4)$$

Где F – нагрузка в ньютонах, α – угол между противоположными гранями правильной пирамиды при вершине, равный 136°; d – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Для нахождения твёрдости по Виккерсу следует вычислить среднее арифметическое значение длин двух диагоналей отпечатка (рисунок 8). При этом их разность для одного отпечатка не должна превышать 2 % от меньшей из них [119].

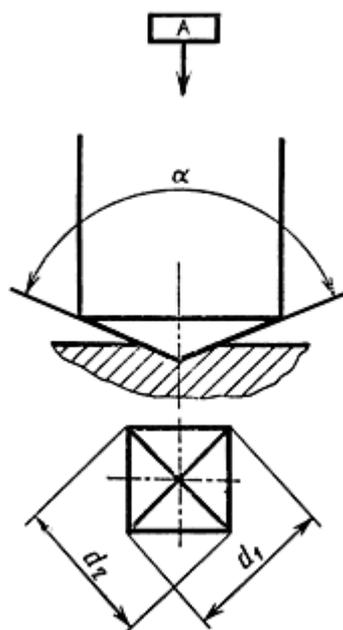


Рисунок 8 – Отпечаток алмазной пирамиды (по ГОСТ 2999–75)

Для определения микротвёрдости и коэффициента трещиностойкости использовали прибор ПМТ–3М. Данный прибор используют для определения микротвёрдости структуры непрозрачных материалов путём вдавливания алмазных инденторов в исследуемый образец. Для этого применяются следующие виды инденторов: Виккерса – четырёхгранная пирамида с углом 136° , Кнупа – пирамида с основанием в виде сильно вытянутого ромба и углами между рёбрами 130° и $172^\circ 30'$, Берковича – трёхгранная пирамиды с углом между гранью и осью 65° .

Изучение отпечатков пирамиды производится по методам светлого и темного поля или в поляризованном свете. Определение длины диагоналей (или стороны) отпечатков для вычисления микротвёрдости производят с помощью винтового окулярного микрометра МОВ-1-16, существует возможность использовать окуляры с другой кратностью. Использование микротвёрдомера вместе с окуляром микрометром позволяет существенно увеличить точность определения микротвёрдости, а также в разы ускорить процесс измерений [120].

2.6 Определение электросопротивления покрытий и компактных образцов

Удельное электрическое сопротивление материала определяется по следующему выражению:

$$\rho = R \times S / l \quad (5)$$

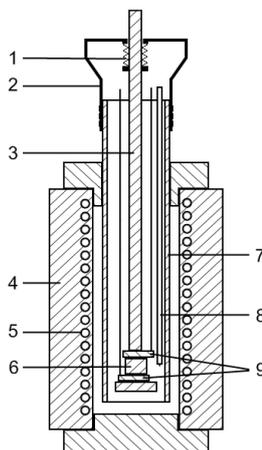
ρ – Ом×см;

R – удельное электрическое сопротивление, Ом;

S – площадь поверхности, на которую нанесены электроды, см²;

l – толщина образца, см [121, 122].

Электросопротивление в определенном температурном интервале определяли в электрической печи с нагревателями из нихромового сплава, в которую помещена керамическая измерительная ячейка, двухконтактным методом, в соответствии с [123]. Измерения проводились при постоянном токе с напряжением 10В в воздушной среде. Схема установки для измерения электросопротивления представлена на рисунке 9.



1 – прижимная пружина, 2 – несущая пластина, 3 – керамический штамп, 4 – футеровка печи, 5 – нихромовый нагревательный элемент, 6 – образец, 7 – корпус ячейки, 8 – термоэлектрический преобразователь, 9 – электроды

Рисунок 9 – Установка для определения электросопротивления

Определение удельного сопротивления керамических или стеклокерамических образцов требует нанесения на их поверхность специального проводящего слоя, который будет служить электродом.

Для приготовления электрода смешивали палладиевую чернь с измельчённым покровным стеклом, в эту смесь добавляли канифоль. Разогретую смесь наносили при помощи кисти на исследуемые образцы с двух сторон. После этого образцы ставили в печь (обжиг при $t=300\text{ }^{\circ}\text{C}$) для того, чтобы канифоль испарилась, а нанесенный электрод стал относительно твёрдым.

При проведении измерений удельного электрического сопротивления испытуемый образец находится внутри ячейки, которая в свою очередь находится в печи и нагревается до температуры $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем через каждые $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопротивление определяется при помощи мультиметра.

2.7 Изучение поверхности покрытий с помощью атомно-силового микроскопа

Атомно-силовой микроскоп – сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения. Данный прибор применяется для изучения строения поверхности с разрешением от десятков ангстрем до атомарного.

Основа работы данного типа микроскопа – фиксирование силового взаимодействия между плоскостью изучаемого образца и микрозондом (рисунок 10). В качестве зонда выступает наноразмерное жало, расположенное на кончике упругой балки, которая называется кантилевер. Сила, которая действует на зонд со стороны плоскости образца, и приводит к изгибу. Появление по ходу движения кантилевера различных дефектов поверхности, например, пор в пористом материале или кристаллов большого размера в стекло-керамическом материале, приводит к изменению данной силы, при этом изменяется величина изгиба балки, на которой он находится. В итоге можно определить морфологию поверхности.

Прибор может работать в нескольких режимах, которые различаются по точности и по возможности применения к различным материалам. Первый режим – контактный, обладает наибольшей помехоустойчивостью по сравнению с другими методами, большей скоростью сканирования, обеспечивает лучшее качество сканирования объектов с большими перепадами по высоте. Второй режим – неконтактный, при нем отсутствует воздействие зонда на исследуемую поверхность, в связи с этим он обладает рядом существенных недостатков: крайне чувствителен ко внешним шумам, обладает небольшим разрешением, низкой скоростью сканирования. Третий режим – полуконтактный, объединяет часть достоинств и недостатков двух предыдущих, позволяет получить изображения с разрешением до 1 нм, недостатком является несколько уменьшенная скорость по сравнению с контактным методом. Основные принципы работы атомно-силового микроскопа изображены на рисунке 10.

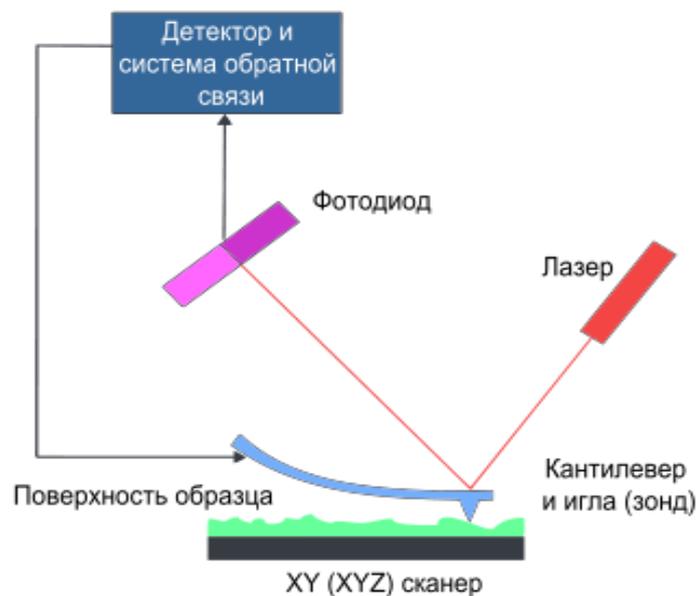


Рисунок 10 – Схема работы атомно-силового микроскопа

Образцы были обследованы на атомно-силовом микроскопе NTEGRA NT-MDT [124].

2.8 Исследование образцов на растровом электронном микроскопе

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) – электронный микроскоп, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 нм) пространственным разрешением, также он может дать информацию о составе, строении и некоторых свойствах приповерхностных слоёв при наличии соответствующих приставок-детекторов. Прибор основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом. По разрешению получаемой картины превосходит оптические микроскопы приблизительно в 500 раз. Самые совершенные электронные микроскопы дают возможность различить детали с размером 0.1–0.2 мкм. Схема микроскопа представлена на рисунке 11.

В работе для изучения микроструктуры был использован микроскоп TESCANVEGA 3 с термоэмиссионным вольфрамовым катодом с рентгеновской приставкой, которая позволяет определять фазовый состав в выделенной области образца [125, 126].

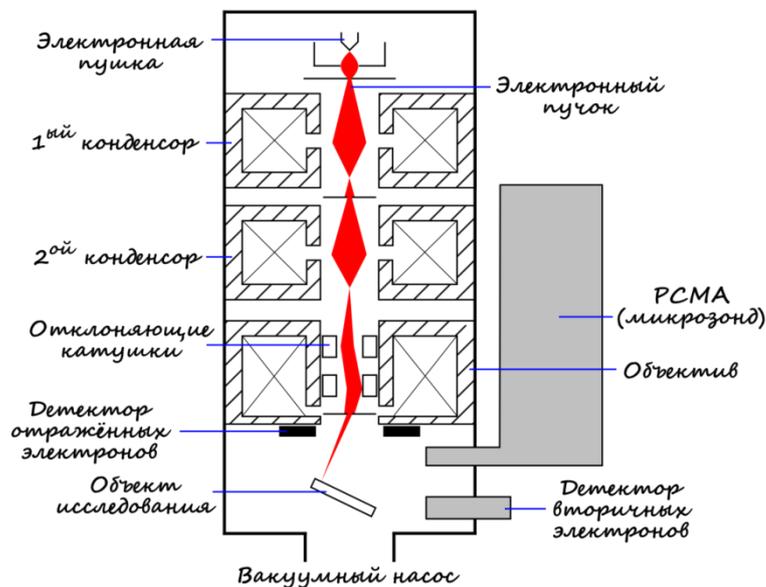


Рисунок 11 – Схема РЭМ, оснащённого детектором рентгеновских лучей – «PCMA»

Автор: Schema_MEB.svg: Steffderivative work: Vac – Schema_MEB.svg, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9536562>

Основной элемент электронного микроскопа – это электронная пушка с электронной колонной, которая необходима для создания сфокусированного электронного зонда с энергией до 50 кэВ на плоскости образца. У любого растрового электронного микроскопа есть предметный столик, который позволяет передвигать образец. Когда электронный зонд взаимодействует с образцом, возникает несколько типов сигналов, каждый из которых интерпретирует соответствующий детектор. Изображения, которые выводит микроскоп, строятся при помощи одного или нескольких таких сигналов.

РЭМ оснащаются большим количеством разнообразных детекторов, которые позволяют выделить и проанализировать излучение, получающееся в процессе взаимодействия, а также частицы, изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом [127].

2.9 Определение плотности и пористости

Плотность – физическая величина, определяемая как отношение массы тела к занимаемому этим телом объёму или как производная массы по объёму. Знание плотности, в частности, необходимо для расчёта модуля упругости.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

(6)

В работе определяли открытую пористость путём гидростатического взвешивания (методом Архимеда). В качестве жидкости, заполняющей поры, использовали керосин, выдерживали образцы в нем в течение 24 часов, затем проводили взвешивание.

Определение пористости и плотности и синтезированных стеклокерамических образцов проводили согласно [128] и [129].

Плотность образцов определяли в соответствии с формулой (7):

$$\rho = m_{\text{сух.}} \cdot \rho_{\text{кер.}} / (m_{\text{сух.}} - m_{\text{вод.}}), \quad (7)$$

Где ρ – плотность образцов, кг/м³; $m_{\text{сух.}}$ – масса сухого образца, кг; $\rho_{\text{кер.}}$ – плотность керосина 0,8 кг/м³; $m_{\text{вод.}}$ – масса образца в жидкости, кг.

Открытую пористость определяли по формуле:

$$P = (m_{\text{нас. вод.}} - m_{\text{сух.}}) \cdot 100 \% / (m_{\text{нас. вод.}} - m_{\text{вод.}}) \quad (8)$$

Где P – пористость образцов, %; $m_{\text{нас. вод.}}$ – масса образца, насыщенного жидкостью, кг.

2.10 Внешний вид образцов с покрытиями

Внешний вид образцов даёт понять, насколько хорошо прошло спекание или термообработка, насколько правильно подобран температурный режим. Внешний вид позволяет оценить равномерность остеклованного слоя компакта/покрытия, его цвет, блеск, пористость. Прочность сцепления определяли по сколу образца с покрытием.

2.11 Кинетика окисления

Исследованию кинетики гетерогенных процессов посвящен ряд монографий [130–134].

Кинетика окисления определяется механизмом взаимодействия с кислородом, который, как правило, сложен и зависит от ряда химических и физических процессов. В общем случае суммарный процесс взаимодействия включает в себя следующие простые физические и химические процессы:

- 1 Адсорбцию молекул кислорода из газовой фазы на поверхности оксидной пленки;
- 2 Диссоциацию адсорбированных молекул кислорода на атомы $O_2 = O + O$;
- 3 Ионизацию адсорбированных атомов кислорода $O + 2e \rightarrow O^{2-}$;
- 4 Диффузию ионов кислорода (анионов) в пленке оксида в направлении к металлической поверхности;
- 5 Ионизацию атомов неметалла и диффузию ионов (катионов) и электронов из металлической фазы в пленку оксида $Me \rightarrow Me^{n+} + n e$;

6 Диффузию катионов и электронов в пленке оксида в направлении границы раздела пленка-газ;

7 Взаимодействие катионов и анионов с образованием продуктов этого взаимодействия – оксидов металла $x \cdot \text{Me}^{n+} + y\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y$ [135].

Кинетические кривые окисления характеризуют поведение материала при термообработке. Наиболее интенсивно процесс окисления происходит в первые 15 мин. Подробно процесс окисления описан в работе [136].

Кинетические кривые характеризуют итоговый результат комплексных процессов, происходящих при термообработке образцов в воздушной среде – окисление исходных компонентов, взаимодействие образовавшихся соединений друг с другом, образование стеклообразующего расплава, частичное улетучивание газообразных компонентов, среди которых борный ангидрид и диоксид углерода.

Сложный процесс окисления композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ в общем виде может быть описан процессом окисления исходных компонентов и их превращения в стеклообразующий расплав. Этот процесс описывается таким понятием как степень превращения (α).

Степень превращения – отношение количества вещества, вступившего в реакцию к его исходному количеству, а скорость реакций представляется выражением – $d\alpha / dt$.

$$\alpha = (kt)^n \quad (9)$$

Где k – константа скорости реакции, n – порядок реакции.

Константа скорости реакции равна скорости реакции при концентрациях, равных единице, и зависит от температуры по уравнению Аррениуса.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (10)$$

Где A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – газовая постоянная, T – температура (K).

Для кинетического анализа реакции, происходящей в твёрдой фазе на границе, раздела твёрдого исходного вещества, используется большое число уравнений вида:

$$\alpha=f(t) \quad (11)$$

Примером такого уравнения может быть уравнение Авраами – Ерофеева:

$$\alpha=1-\exp(-kt^n), \quad (12)$$

Преобразование данного уравнения позволяет привести его к форме:

$$\lg[-\ln(1-\alpha)]=\lg(k) + n \lg(t) \quad (13)$$

Величина углового коэффициента линейной зависимости $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ от $\lg(t)$ соответствует показателю степени n (порядку реакции), а в отрезках на осях можно получить значения константы скорости реакции.

2.12 Термодинамические расчёты

Энергия Гиббса – это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции.

Классическим определением энергии Гиббса является выражение

$$G = U + PV - TS \quad (14)$$

Где U – внутренняя энергия, P – давление, V – объем, T – абсолютная температура, S – энтропия.

При проведении термодинамических расчетов реакции применяли справочник [137].

Энергия Гиббса может дать информацию о вероятности протекания той или иной реакции. Если величина близка к 0 или положительна, то реакция крайне маловероятна, если величина отрицательна, то она может протекать при определенных условиях. Энергия Гиббса, взятая в зависимости от температуры, позволяет определить, в каком интервале происходит наиболее вероятный шанс успешного протекания той или иной реакции, что может помочь оптимизировать эксперимент и разработать более точный температурный режим синтеза материала.

Глава 3. Кинетика окисления и фазовый состав композиции Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной наноразмерным Al₂O₃, после термообработки до 1300 °С на воздухе

Композиция Si–B₄C–ZrB₂ при термообработке на воздухе способна защищать графит от окисления при высоких температурах в течение длительного времени. Введением различных модификаторов можно улучшить свойства получаемого стеклокерамического материала, например, повысить жаростойкость, понизить пористость, улучшить физико-механические свойства, в частности твёрдость.

В качестве модификатора были использованы волокна Al₂O₃, которые вводили в счёт общей массы шихты. Волокна предварительно растирали в ступке, прежде чем внести в шихту, поэтому их можно рассматривать как наноразмерные частицы. Связующим компонентом был водный раствор КМЦ. Исходный состав композиций представлен в таблице 6.

Стеклокерамический гетерофазный материал формируется во время обжига. Последовательные и параллельные процессы, в ходе которых происходит образование новых фаз, наиболее динамично происходят в первые 15 минут термообработки.

Спекание выполняли по двум режимам. Основа первого режима – выдержка образцов в течение 15 минут при каждой температуре начиная от 500 до 1300 °С с шагом в 200 °С. После термообработки при каждой температуре образцы графита с покрытиями доставали из печи и оценивали изменение их массы. Основа второго режима – выдержка при фиксированной температуре (1000, 1200 или 1300 °С) в течение 120 мин. Каждые 15 минут образцы вынимали из печи и взвешивали, производили осмотр внешнего вида, определяли пористость экспресс-методом. Как для первого, так и для второго режима характерно

термоциклирование – процесс нагрева образцов до высокой температуры, затем охлаждение до комнатной и снова нагрев до температуры печи.

Таблица 6 – Составы исследованных композиций (по синтезу)

Номер состава	Содержание, мас. %				
	Si	ZrB ₂	B ₄ C	Al ₂ O ₃	Графит
1	70	20	10	–	–
2(Al)	66.5	19	9.5	5	–
3(Al)	63	18	9	10	–
4(Al)	59.5	17	8.5	15	–
5(Gr)	66.5	19	9.5	–	5

Был проведен РФА исходных составов до и после термообработки, представленных в таблице 6, а также поверхности покрытий на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂ на графите и высокоглинозёмистой керамике.

При помощи ДТА в работе [31] были изучены фазовые превращения, происходящие при термообработке каждого из компонентов системы по отдельности, исходной не модифицированной композиции, а также композиции с добавкой оксида алюминия. Первичные компоненты в виде порошка без оксида алюминия нагревали от комнатной температуры до 1400 °С со скоростью 10 °С в минуту. В таблице 7 представлены результаты термического анализа исходных компонентов и их смеси.

Таблица 7 – Результаты ДТА исходных компонентов и их смеси после термообработки в воздушной атмосфере от 20 до 1400 °С за 300 мин

Исходные компоненты	Прирост массы за время опыта, %	Температура экзотермического эффекта, °С
Si	10	550
B ₄ C	72	550
ZrB ₂	35	690
Si–B ₄ C–ZrB ₂	39	650

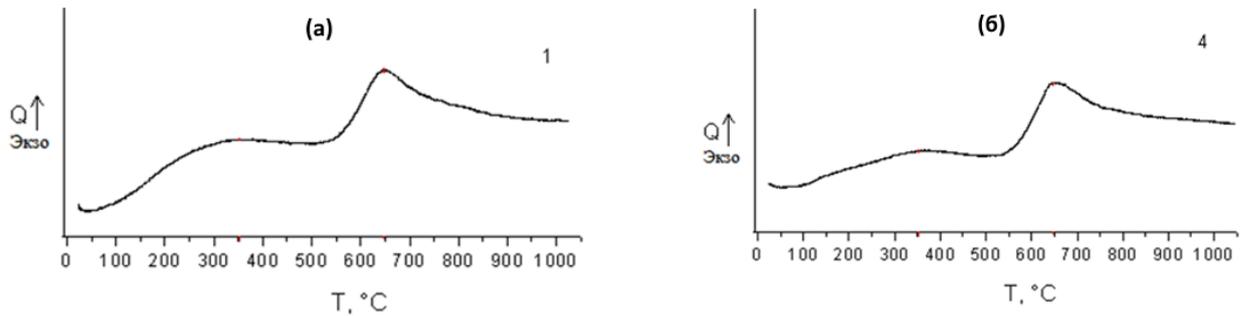
Показатели по окислению кремния согласуются с данными, представленными в публикации [138], в которых установлено, что процесс окисления чистого порошка кремния наступает при 300 °С, показывает максимум при 550 °С, при этом низкая скорость окисления порошка кремния отмечается в температурном диапазоне до 1000 °С.

В дополнение к данным, полученным в результате термообработки исходных компонентов композиции, были изучены фазовые превращения, происходящие при термообработке их смесей, представленных в таблице 7.

При выполнении эксперимента исследуемые порошки помещались в кварцевые тигли.

После обжига и остывания образцов они представляют собой две разнородные части: верхняя часть является компактным поверхностно-остеклованным спёком, нижняя часть – первичным порошкообразным материалом, к которому усложнён доступ кислорода из-за наличия спёка. Определён фазовый состав двух частей образцов.

Результаты ДТА композиции Si – B₄C – ZrB₂, а также композиции с добавкой Al₂O₃ показаны на рисунке 12.



а – состав 1; б – состав 4 (таблица 6)

Рисунок 12 – Термограммы порошкообразной смеси исходных компонентов

Добавление оксида алюминия в композицию не приводит к появлению новых тепловых эффектов, только несущественно изменяет ход кривой ДТА.

Окисление кремния наступает при 300 °С и сопровождается незначительным выделением тепловой энергии, согласно данным работы [139]. Образующийся диоксид кремния перекрывает доступ кислорода к кремнию и замедляет его окисление. Экзотермический пик при температуре 650 °С, вероятно, соотносится с окислением боридов циркония и карбида бора. Как следует из таблицы 7, экзотермические пики карбида бора и боридов циркония находятся при температурах, соответственно, 560 и 690 °С, в то же время у трёхкомпонентной композиция максимум ДТА приходится на 650 °С.

Исходя из данных, полученных в результате ДТА и РФА, можно предположить протекание следующих реакций:



В таблице 8 представлены рассчитанные значения изобарно-изотермических потенциалов для реакций 1–4. Расчёты выполняли по данным

справочника [137] для температур, при которых производили термообработку образцов.

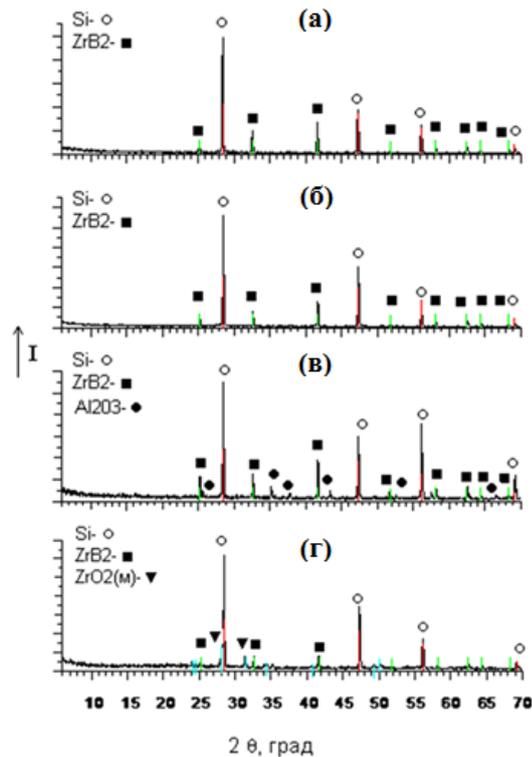
Таблица 8 – Величина свободной энергии Гиббса образования (ΔG) реакций (1)–(4)

Температура, °C	– ΔG , кДж/моль для реакций (1) – (4)			
	(1)	(2)	(3)	(4)
1027	678	1840	1507	2,951
1127	661	1797	1469	1,662
1327	627	1716	1397	1,204

Исходя из данных, представленных в таблице 8, можно сделать выводы о термодинамической вероятности протекания данных реакций, поскольку большая часть полученных величин отрицательная.

Для иллюстрации формирования стеклообразующего расплава в работе [31] был проведен специальный эксперимент. Смесь исходного состава в кварцевом стаканчике помещали в печь при температуре 1000 °C на воздухе. После термообработки наблюдали образование двух слоев – верхнего остеклованного слоя (спёк) и нижнего слоя – исходный порошок.

Был определен фазовый состав порошкообразной нижней части и верхнего частично остеклованного спёка образцов исходной композиции и с модификатором Al_2O_3 (рисунок 13).

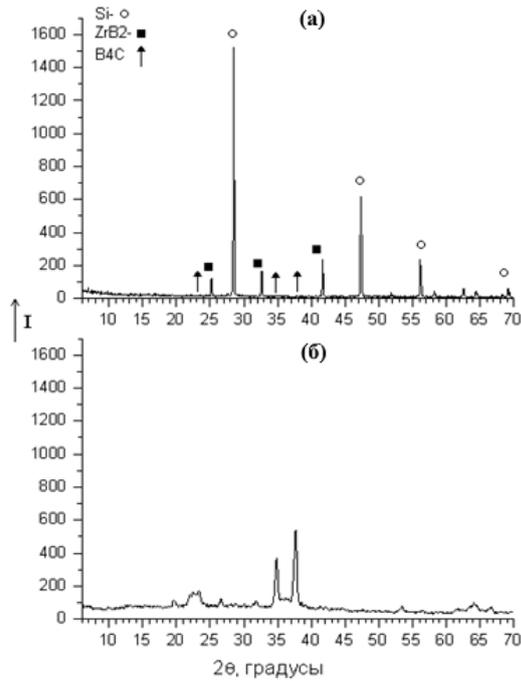


а – исходная смесь состава 1; б, в – образцы после термообработки до 1000 °С нижней части составов 1 и 4(Al); г – верхней части – спёк составов 1 и 4 (дифрактограммы верхней части идентичны)

Рисунок 13 – Дифрактограммы

Как видно из рисунка 13, фазовый состав нижней и верхней части образца отличается. На всех рентгенограммах (а–г), фиксируются исходные компоненты кремний и борид циркония, кроме того, на дифрактограмме (в) фиксируется оксид алюминия, т.к. доступ кислорода к порошкообразным компонентам был затруднен. В остеклованных спёках составов 1 и 4 (г), которые выглядят идентично, кроме кремния и борид циркония обнаружен оксид циркония моноклинной модификации, поскольку свободный доступ кислорода приводит к частичному окислению борид циркония. Оксид алюминия вошел в состав стеклорасплава и не распознаётся в виде отдельной кристаллической фазы, т.к. растворяется в стеклорасплаве и повышает его вязкость.

Исходный порошок без добавок был проанализирован отдельно, при этом идентифицирован B_4C , который в термообработанном материале не обнаруживается (рисунок 14).



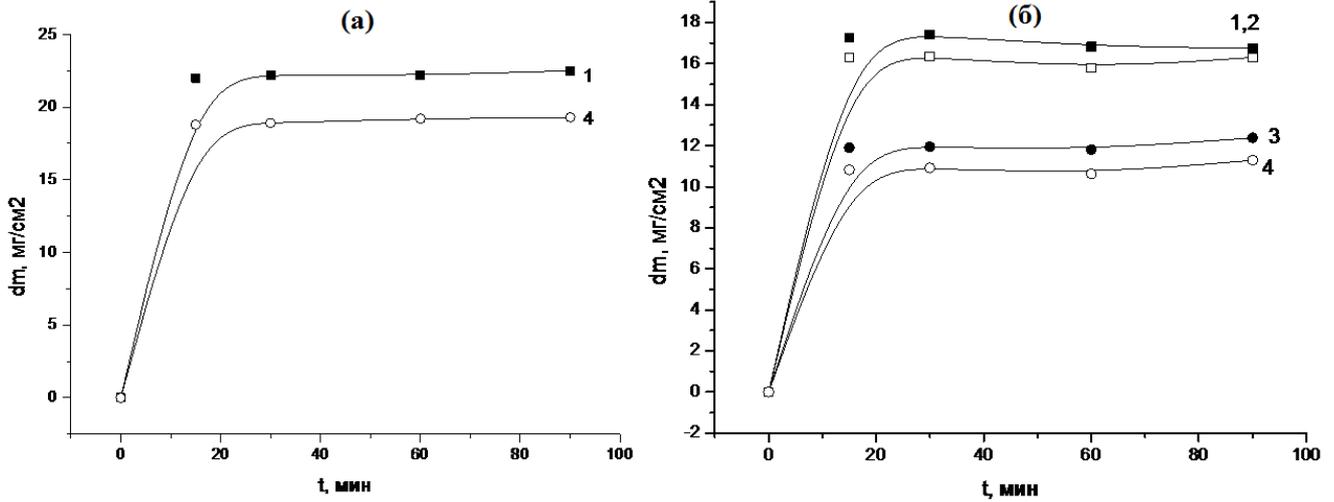
а – исходный порошок состава 1 (таблица 7), б – исходный порошок чистого карбида бора

Рисунок 14 – Дифрактограммы

Как видно из рисунка 14 (а), в исходном не термообработанном составе 1 фиксируются исходные компоненты кремний и борид циркония. Карбид бора не идентифицируется на дифрактограммах из-за того, что он состоит из лёгких элементов и его количество невелико в общем составе смеси.

Дифрактограмма (б) соответствует 100 % карбиду бора.

Кинетические кривые окисления образцов ВГК с покрытиями составов 1 – 4 (таблица 7) представлены на рисунке 15.



а – 1000 °С; б – 1300 °С

Рисунок 15 – Кинетические кривые окисления образцов ВГК с покрытиями составов 1 – 4 при различных температурах в течение 90 мин (таблица 7)

Как видно из рисунка 15, отмечается повышение массы в первые 15 минут обжига, которое связано с окислением карбида бора и борида циркония. Затем следует неизменность массы в течение всего времени выдержки.

Образцы подвергались термоциклированию от комнатной температуры до температуры в печи и обратно.

При этом на поверхности большей части образцов не обнаружено растрескивание, а в тех случаях, где оно появлялось, происходило залечивание при дальнейшей выдержке при высокой температуре.

Составы 1 и 4 были применены в качестве покрытий на графит и испытаны на воздухе до 1300 °С. Обожжённые покрытия имели чёрный цвет, прочное сцепление с подложкой, высокую термостойкость, а также отсутствие выгорания графита и прирост массы от 5 до 15 мг/см² в течение 90 мин.

Состав кристаллических фаз на поверхности покрытий на керамике и графите после термообработки представлен в таблице 9.

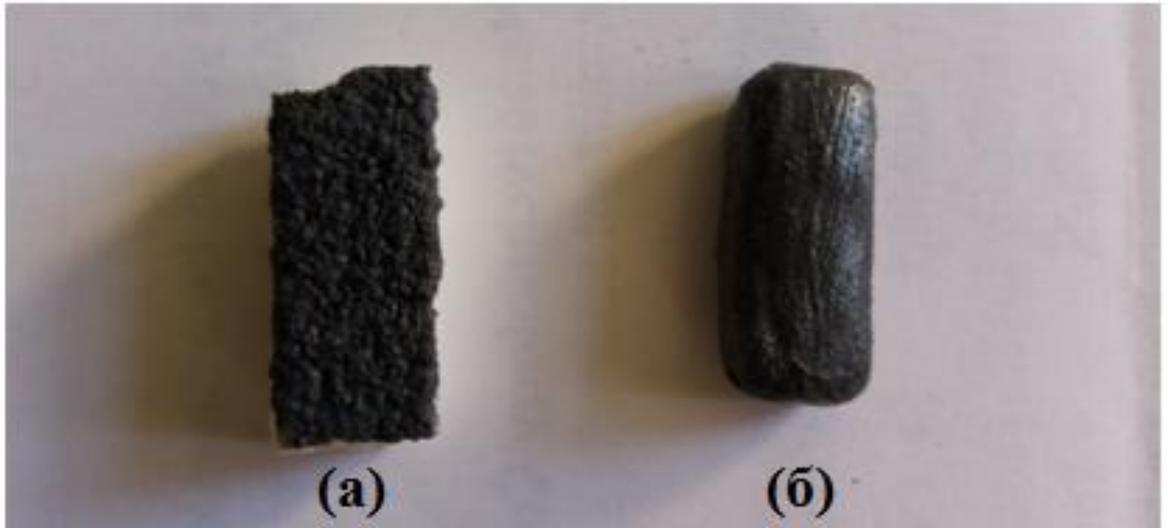
Таблица 9 – Кристаллические фазы на поверхности образцов ВГК и графита с покрытиями составов 1, 4, после термообработки при 1200 °С в течение 90 мин.

Состав покрытия/подложки	Кристаллические фазы
1/ВГК	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ (м)
1/графит	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ (м)
4/ВГК	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ (м)
4/графит	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ (м), ZrSiO ₄ , α-кristобалит

Как видно из таблицы 9, на поверхности покрытий составов 1, 4 на керамике после термообработки при 1200 °С в течение 90 мин. фиксируются исходные фазы – Si и ZrB₂, а также ZrO₂ (mon.), полученный в ходе окисления диборида циркония. На поверхности покрытия состава 4 на графите, кроме исходных компонентов, фиксируются пики ZrSiO₄ и α-SiO₂.

Фазовый состав композиций термообработанных в тиглях при 1400 °С и образцов графита с покрытиями тех же составов идентичен. Обеспечивается надлежащая защита графита от выгорания. Рассмотрено влияние наноразмерных частиц оксида алюминия или графита на морфологию и физико-механические свойства обожженной на воздухе поверхности стеклокерамических жаростойких покрытий на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂.

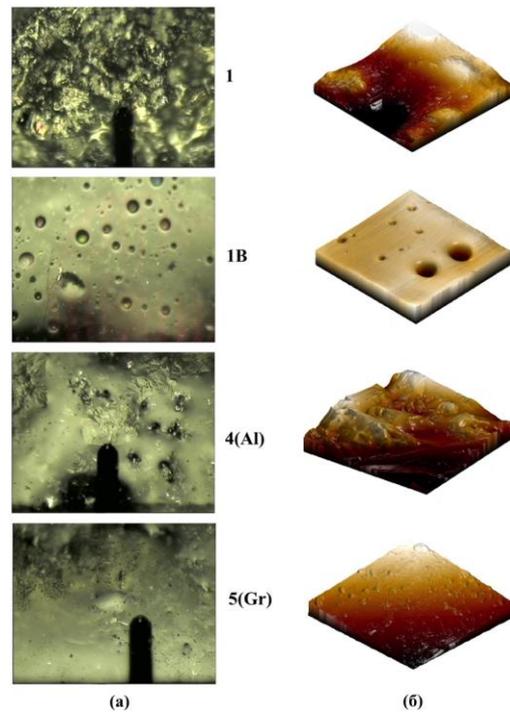
На рисунке 16 представлены образцы керамики и графита с плотно сцепленным покрытием тёмно-серого цвета с блеском, который свидетельствует об образовании стеклообразующего расплава на поверхности материала.



а – поверхность ВГК; б – графит

Рисунок 16 – Покрытие состава 2 на поверхности ВГК и графита после термообработки при 1300 °С в течение 90 мин.

Подробнее морфология поверхности покрытий на графите была изучена с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) (рисунок 17) в работах [140–142]. Все образцы представляют собой частично остеклованный стеклокерамический материал, содержащий SiO_2 , ZrO_2 , ZrSiO_4 . Их наличие в составе покрытия благотворно влияет на его жаростойкость.



1, 4(Al), 5(Gr) – наружная сторона поверхности; 1В – внутренняя сторона поверхности, (ширина кантилевера 35 мкм)

Рисунок 17 – Оптическое изображение (а); и АСМ–изображение (б); (30х30 мкм) поверхности покрытий на графите составов 1, 4, 5 (таблица 7)

Измерения твёрдости проводили с помощью метода Персоза. Сущность метода заключается в определении времени, в течение которого амплитуда затухающих колебаний маятника, помещенного на исследуемое покрытие, уменьшается на заданную величину (ГОСТ 5233–89).

Измеряли твёрдость образцов, покрытых составами: 1, 4 и 5 (таблица 7). Покрытия на пластинках формировали в печи, разогретой до 1000 °С с последующим нагреванием до 1300 °С и выдерживанием в течение 15 мин. при 1300 °С в воздушной атмосфере. Размеры образцов без покрытия составляли: 2.5×16.5×60,5 мм. Толщина основного слоя, подлежащего измерению, составляла примерно 0,7 мм. Удельная толщина покрытия, нанесенного на пластинки, 80–100 мг/см².

Расчетные величины твёрдости исследуемых образцов представлены в таблице 10.

Твёрдость рассчитывали по формуле:

$$H = t_0/t_k = t \times N_0/t \times N_k = N_0/N_k \quad (15)$$

Где t_0 – время затухания колебаний маятника на испытуемом покрытии, (в секундах).

t_k – время затухания колебаний маятника на стеклянной пластинке («стеклянное число»)

t – средний период колебаний маятника, с ($t=1$ с., для используемого маятника)

N_0 – число колебаний маятника на испытуемом образце

N_k – число колебаний маятника на контрольной пластине. (среднее значение после нескольких повторений составило 428, ед.).

Таблица 10 – Расчетные величины твёрдости исследуемых образцов

Номер опыта	Расчетная величина твёрдости испытуемого образца, отн.ед.		
	Пластинка с покрытием Si–В ₄ С–ZrВ ₂	Пластинка с покрытием Si–В ₄ С–ZrВ ₂ + 15 % Al ₂ O ₃	Пластинка с покрытием Si–В ₄ С–ZrВ ₂ + 5 % графита
1	0,67	0,82	0,73
2	0,61	0,80	0,74
3	0,76	0,80	0,80
Среднее значение	0,68 ±0,08	0,81±0,01	0,76±0,04

Согласно данным работы [32] исследуемые покрытия представляются сравнительно твёрдыми по отношению к эталонной пластине из стекла, твёрдость которой равна 1 отн. ед. Образец с покрытием, в составе которого содержится 15 % оксида алюминия, имеет наиболее высокую, по сравнению с остальными испытуемыми образцами, твёрдость. Модификаторы повышают твёрдость покрытия (таблица 10).

Произведены плотно связанные покрытия чёрного цвета на подложках из графита и ВГК, на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной добавками в виде волокон Al_2O_3 и порошка графита. Выявлена морфология поверхности покрытий при различных увеличениях, а также выяснена гетерогенность их структуры. Повышение температуры формирования покрытия и большее остекловывание его внутренней поверхности происходит вследствие использования подложки из графита. Поверхность образцов является гетерогенной, что показано в результате исследования на АСМ: присутствуют как участки с отчётливо видимыми отдельными кристаллами, так и гладкие участки. Выявлено, что введение добавок в виде волокон оксида алюминия и графита повышает твёрдость синтезируемого покрытия.

Вывод по главе: на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной Al_2O_3 , при термообработке при 1000–1300 °С получены эрозиянностойкие беспористые защитные покрытия на ВГК и графите. Для всех составов характерно наличие на поверхности исходных компонентов – кремния и борида циркония, находящихся под слоем стеклообразующего расплава. Введение модифицирующих добавок сохраняет прочное сцепление покрытий с подложками, термостойкость покрытия и позволяет уменьшить количество дорогих компонентов.

Глава 4. Кинетика окисления, фазовый состав и твёрдость по Персозу покрытий на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной наноразмерным ZrO₂, в интервале температур 1000–1300 °С на воздухе

В работе [143] показано, что оксидные модификаторы могут положительно влиять на некоторые свойства получаемых материалов и покрытий, например, повысить физико-механические свойства: модуль упругости и предел прочности при изгибе. В связи с этим целесообразно сравнить, как влияет модификация оксидом циркония на другие свойства материалов и покрытий на основе системы Si–B₄C–ZrB₂.

Проведено исследование влияния наноразмерных частиц диоксида циркония на свойства жаростойкого покрытия, синтезируемого суспензионно-обжиговым методом, на основе композиции кремний – карбид бора – диборид циркония. Составы исследованных композиций представлены в таблице 11. Изучена жаростойкость покрытий на подложках из графита и высокоглинозёмистой керамики, определён фазовый состав, морфология, твёрдость и электросопротивление покрытий.

Таблица 11 – Составы исследованных композиций (по синтезу)

№ состава	Содержание компонентов, мас. %			
	Si	B ₄ C	ZrB ₂	ZrO ₂
1	70	10	20	–
2(Zr)	66.5	9.5	19	5
3(Zr)	63	9	18	10
4(Zr)	59.5	8.5	17	15
5(Sh)	66.5	9.5	19	5 (шунгит)

Покрyтия наносили до достижения удельной толщины 80–100 мг/см².

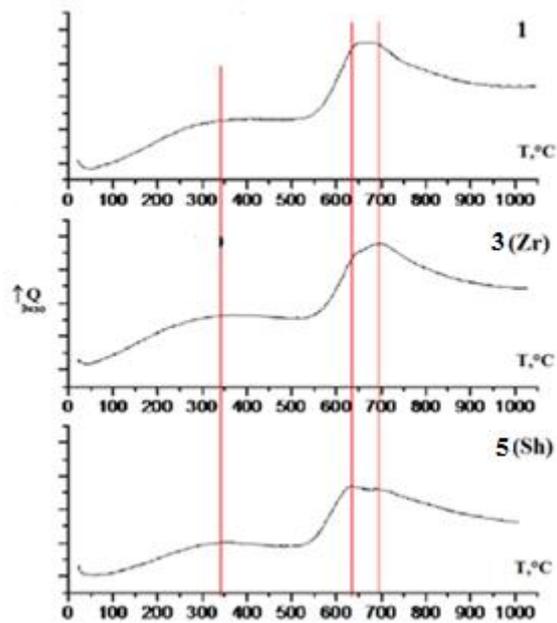
В течение процедуры обжига формируются покрытия, что сопровождается химическими и физическими процессами.

Обжиг осуществлялся в печи с нагревателями из карбида кремния. Покрытия формировались и испытывались при разных режимах (неизотермическому, изотермическому, а также «щадящему»), испытания проводили в течение 90 минут при температурах 1000, 1200, 1300 °С.

При взаимодействии исходных компонентов с кислородом воздуха при температурах 500–1300 °С образуется борокремнезёмный стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные компоненты и блокирующий проникновение внутрь образца кислорода из воздуха. Формирование стеклообразующего расплава описано в [144, 145]. Был использован «щадящий» режим формирования (20–1000, $V = 100$ °/мин; 1000–1300, $V=10$ °/мин).

РФА проводили на установке ДРОН–2 с использованием CuK_{α} -излучения. Анализировали, как порошкообразные образцы, так и поверхность покрытий на подложках (графит и ВГК). Идентификацию фаз проводили с использованием данных картотеки PDF–2: Si (75-0589), ZrB_2 (75-1050), ZrO_2 (Т) (80-0965), SiO_2 (82-1410).

ДТА проводили на приборе системы Paulik – Paulik – Erdey Q – 1500С (МОН, Венгрия) : порошкообразные образцы исходных компонентов без добавок оксида алюминия нагревали при комнатной температуре и доводили до 1000 °С со скоростью 10 °/мин. Результаты дифференциально – термического анализа порошков составов 1, 4, 5 (таблица 11) представлены на рисунке 18.



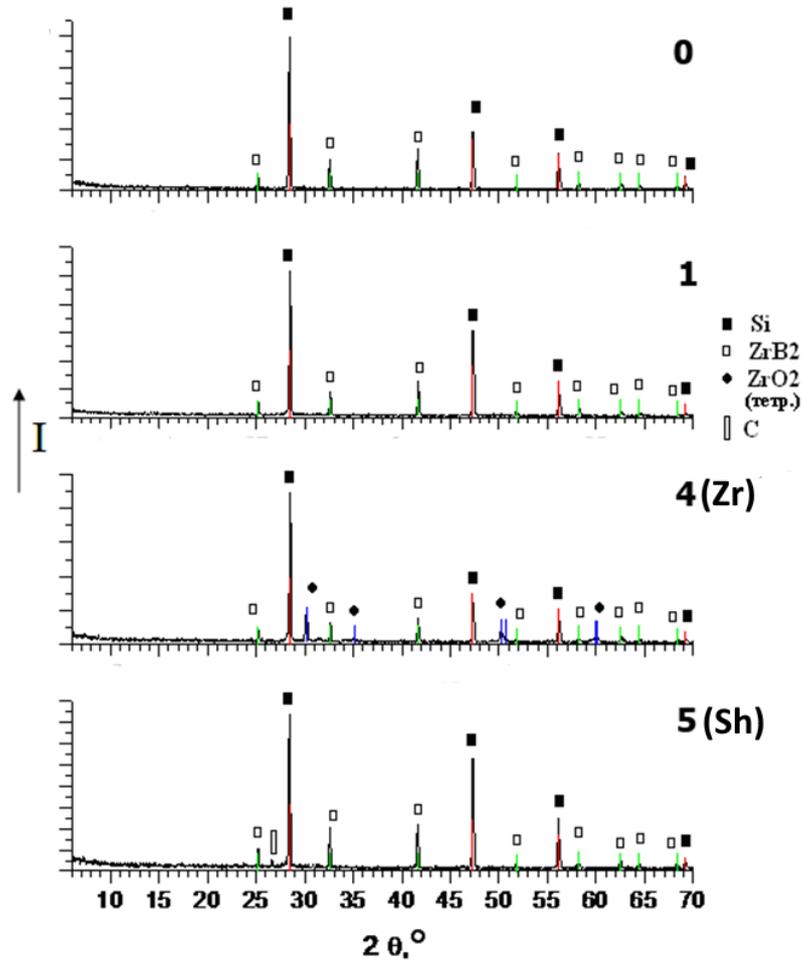
1, 3(Zr), 5(Sh) составы (см. таблица 11)

Рисунок 18 – Термическое поведение порошкообразных смесей

На рисунке 18 показаны температуры максимальных эффектов, связанных с окислением кремния, которые составляют 350 °С, а с окислением карбида бора и диборида циркония – 640–690 °С. При включении модифицирующих добавок ход кривой ДТА значительно не изменяется.

После выполнения ДТА порошкообразных смесей исходного состава, а также исходного состава с добавлением 15 % диоксида циркония, и с добавлением шунгита при нагревании от 20 до 1000 °С выявлено присутствие трёх экзотермических эффектов (для кремния 350 °С, а для карбида бора и диборида циркония 640–690 °С).

На рисунке 19 представлены дифрактограммы порошков исходной композиции термообработки (0) и составов 1, 4, 5 (таблица 11) после термообработки.



0 – исходная композиция без термообработки; 1, 4, 5 – составы (таблица 11) после термообработки по режиму 20–1000 °С

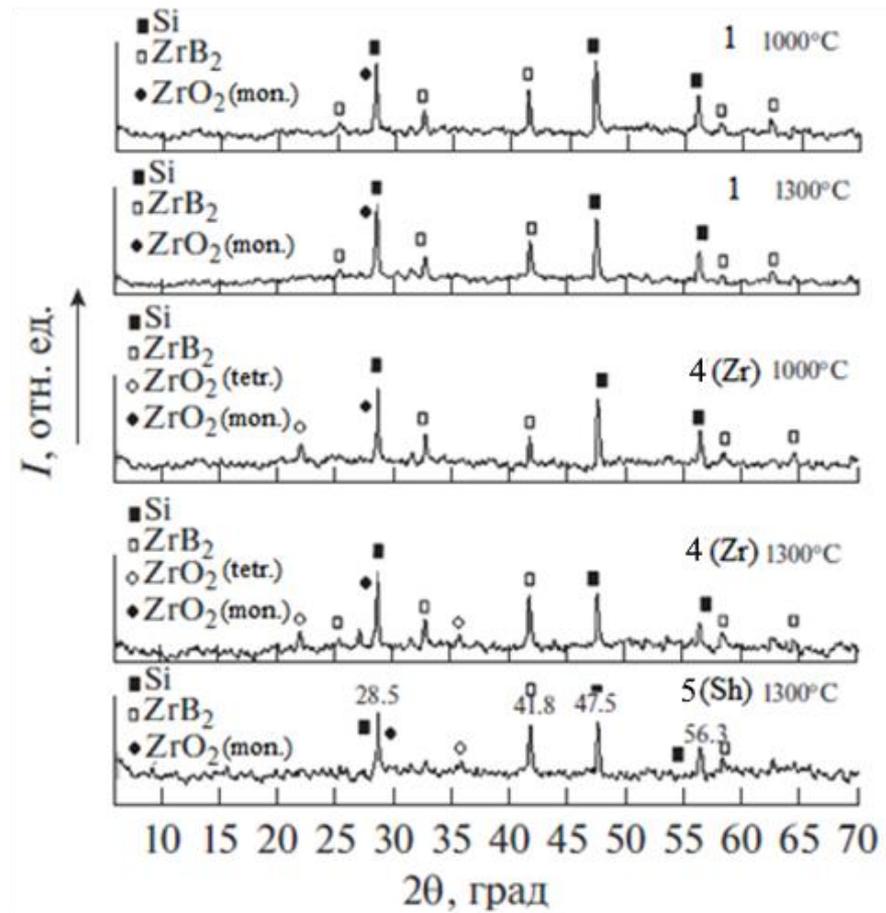
Рисунок 19 – Диффрактограммы порошков

В результате выполнения ДТА образцы состояли из двух слоёв: порошкообразного нижнего и остеклованного верхнего.

Диффрактограммы составов 0 и 1 аналогичны, в следствие чего, термообработка до 1000 °С не оказала влияния на фазовый состав (рисунок 19).

В результате проведения РФА продуктов окисления порошков после ДТА выявлено наличие исходных компонентов – кремния и диборида циркония, а также диоксида циркония и шунгита при введении их в состав.

При помощи РФА поверхности покрытий на графите при разных режимах термообработки выявлены пики кремния, диборида циркония, диоксида циркония и α -кристобалита (рисунок 20).

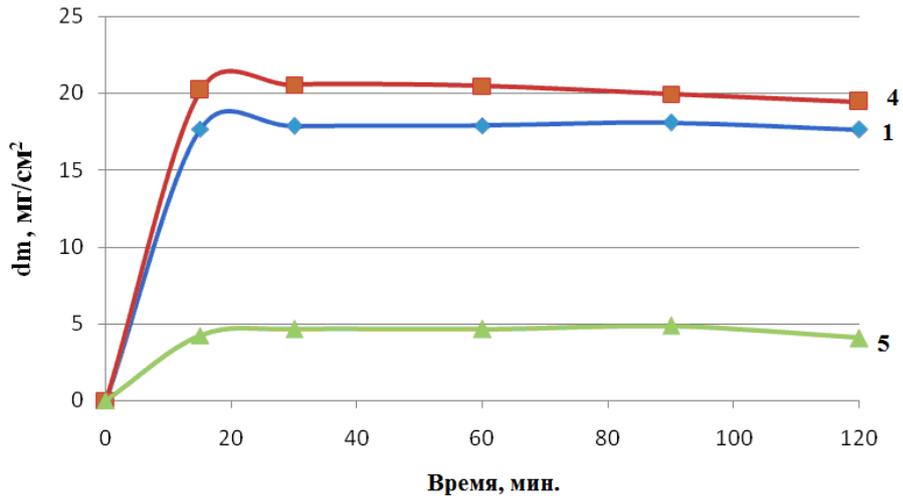


1, 4(Zr), 5(Sh) – составы (таблица 11) после термообработки при 1000 и 1300 °С в течение 90 мин.

Рисунок 20 – Дифрактограммы поверхности графита с покрытиями

РФА продуктов окисления порошков после термической обработки выявило наличие исходных компонентов – диборида циркония и кремния, а при его введении его в состав – диоксида циркония. На основании данных РФА, можно предположить протекание реакций окисления борида циркония, кремния, карбида бора и образование боросиликатного стеклообразующего расплава (приведены выше в главе 3, см. стр. 72)

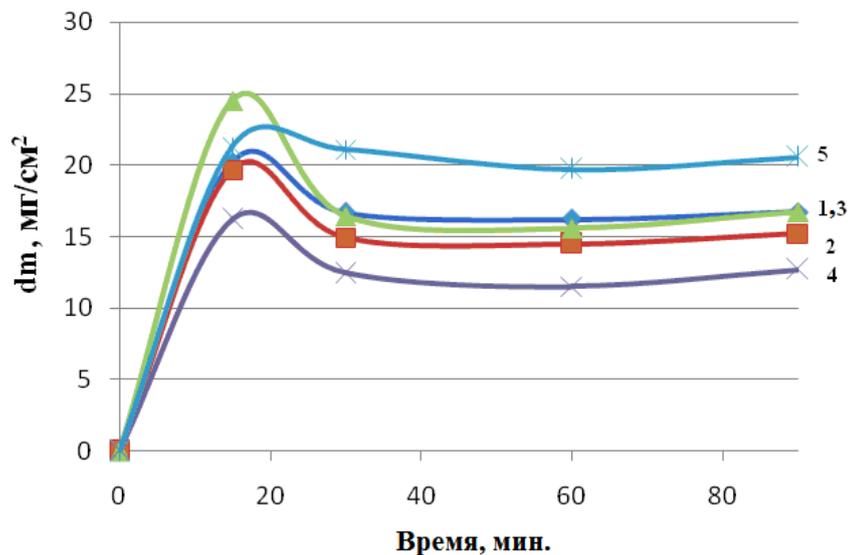
Изменение массы образцов керамики с покрытиями при 1000 °С представлено на рисунке 21.



1, 4, 5 – составы (см. таблицу 11)

Рисунок 21 – Изменение массы образцов керамики с покрытиями при 1000 °С в течение 120 мин. Примечание. Образцы предварительно сформированы по неизотермическому режиму (20–1000 °С) ($v=10$ °С /мин)

Изменение массы образцов керамики с покрытиями при 1300 °С представлено на рисунке 22.



1–5 – составы (см. таблицу 11)

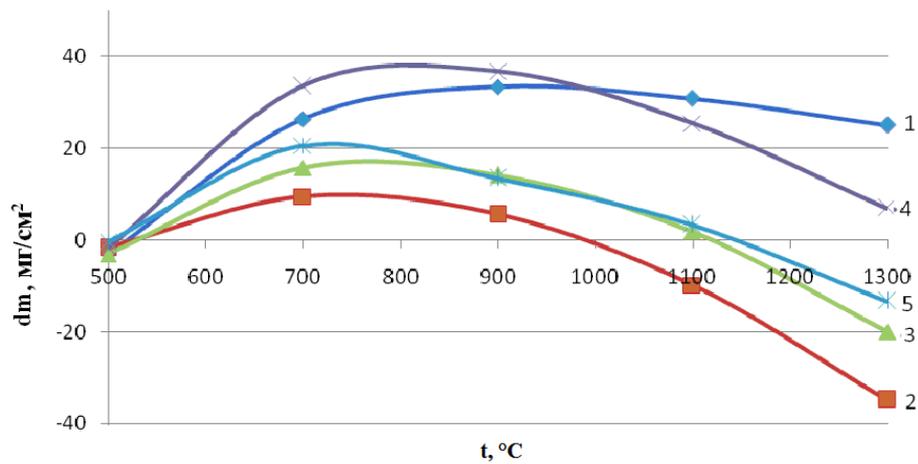
Рисунок 22 – Изменение массы образцов керамики с покрытиями при 1300 °С в течение 90 мин. Примечание. Образцы сформированы по режиму (1000–1300 °С) ($v=2$ °С/мин)

Покрyтия на керамике сохраняют постоянство прироста массы при 1000 °С (рисунок 21) и 1300 °С (рисунок 22).

При повышении температуры до 1300 °С прирост массы оставался неизменным в течение 90 мин.

Покрyтия были апробированы на нейтральной подложке (ВГК), а также подтверждена их стойкость к окислению на воздухе. В отличие от ВГК, на графите выявлено несущественное выгорание.

Влияние температуры на жаростойкость образцов графита с покрyтиями представлено на рисунке 23.

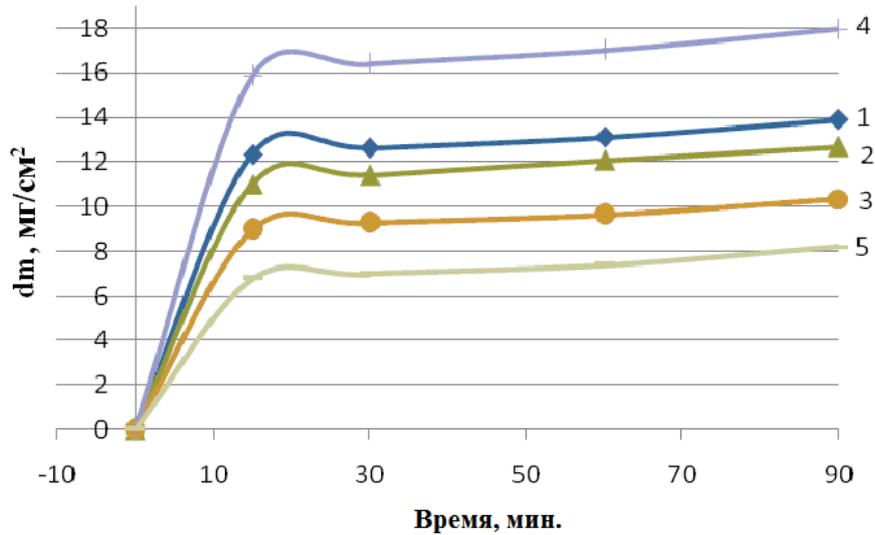


1–5 – составы (таблица 11) после выдержки при 500–1300 °С на воздухе.

Рисунок 23 – Влияние температуры на жаростойкость образцов графита с покрyтиями

Как показано на рисунке 23, при термической обработке образцов от 500 до 1300 °С наблюдается незначительное выгорание графита, за счёт термоциклирования, сопровождающегося залечиванием трещин.

Изменение массы образцов графита с покрyтиями при 1300 °С показано на рисунке 24.



1–5 – составы (см. таблицу 11), термообработанные по режиму (1000–1300 °С) + 1300 °С на воздухе в течение 90 мин.

Рисунок 24 – Изменение массы образцов графита с покрытиями составов 1–5

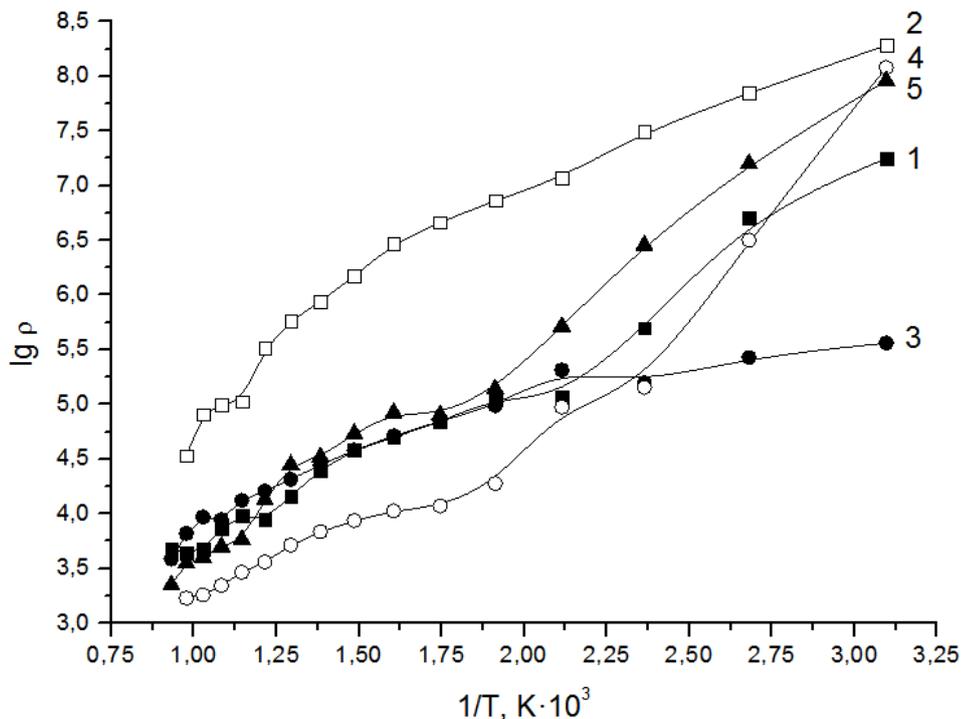
При изотермическом режиме (рисунок 24) отмечается прирост массы за 90 мин. в диапазоне от 8 до 18 мг/см², выгорания графита не отмечается. Стойкость покрытия к окислению при термоциклировании по режиму 20–1300 °С изучена в работе [33], образцы графита с покрытием на основе термообработанной системы Si–B₄C–ZrB₂ модифицированные наноразмерными частицами ZrO₂ показали отсутствие выгорания в течении всего времени обжига.

Были исследованы пять составов (таблица 12). Заложены по два параллельных опыта. Применялись две подложки – графит и ВГК. Покрытия получены по энергосберегающей технологии, заключающейся в получении стеклообразующего расплава «in situ» на воздухе при нагревании. В ряде случаев при исследовании покрытий на графит отмечалось выгорание графита, связанное с образованием несущественных трещин. Вследствие присутствия стеклообразующего расплава трещины залечивались. При сопоставлении итогов кинетики окисления образцов с покрытиями на ВГК и на ГМЗ выявлено, что при испытании как при 1000, 1200 и 1300 °С в течение 90 минут привес не превышает 20 мг/см².

Измерение электросопротивления осуществлялось двухконтактным методом

в электрической печи с нагревателями из нихрома и с применением керамической измерительной ячейки. По полученным данным был рассчитан $\lg \rho$, и построена его зависимость от температуры. Из последней можно сделать вывод, что введение частиц ZrO_2 или шунгита не оказывает серьезного воздействия на значение удельного электросопротивления, которое при $50\text{ }^\circ\text{C}$ доходит до величины порядка $10^5\text{ Ом}\times\text{см}$. При увеличении температуры до $800\text{ }^\circ\text{C}$ сопротивление образцов снижается до величины порядка $10^3\text{ Ом}\times\text{см}$ (рисунок 25). Сопоставимые значения удельного сопротивления для системы $Si-B-ZrB_2$ с различными связующими и получены в работе [146].

При включении наноразмерных частиц диоксида циркония или шунгита сохраняется тёмно-серый цвет образцов. Образцы имеют видимый блеск, что свидетельствует о появлении стеклофазы на их поверхности, причём, чем выше температура испытания, тем сильнее блеск. С помощью экспресс-метода было показано, что все образцы – малопористые.



1–5 – образцы графита с покрытиями составов 1–5 (см таблицу 11)

Рисунок 25 – Зависимость удельного электросопротивления образцов графита с покрытиями составов 1–5 (таблица 11) от температуры

Измерения твёрдости полученных покрытий проводили с помощью маятникового прибора Персоза. Методика измерения осуществлялась по ГОСТ 5233–89 «Метод определения твёрдости по маятниковому прибору».

Для изучения твёрдости покрытия были сформированы три графитовых пластинки с покрытиями составов 1, 4 и 5 (таблица 11). Образцы были изготовлены по режиму 1000–1300 °С. Данные по твёрдости изучаемых образцов представлены в таблице 12.

Таблица 12 – расчетные величины твёрдости исследуемых образцов составов 1, 4, 5 (таблица 11)

№ опыта	Расчетные величины твёрдости (у.е.) исследуемых образцов составов 1, 4, 5.		
	1	4(Zr)	5(Sh)
1	0,67	0,74	0,72
2	0,61	0,84	0,62
3	0,76	0,85	0,76
Среднее	0,68±0,08	0,81±0,06	0,7±0,07

На основе данных, представленных в таблице 12, и работах [34, 147] следует, что изучаемые покрытия являются достаточно твёрдыми по отношению к эталонной пластине из кварцевого стекла (твёрдость равна 1 у.е.). Добавки диоксида циркония и шунгита повышают твёрдость покрытий.

Внешний вид образцов керамики и графита с покрытиями представлен на рисунке 26.



1–5 – составы (см. таблицу 11)

Рисунок 26 – Образцы графита (слева) и ВГК (справа) с покрытиями после формирования по режиму 1000–1300 °С и выдерживания 90 мин при 1300 °С.

*Примечание: для каждого состава представлено по два параллельных опыта.

Из рисунка 26 видно, что как на графите, так и на ВГК имеется прочное сцепление покрытий с подложкой. Покрытия имеют тёмно-серый цвет, причём на поверхности графита наблюдается большой блеск, а при использовании шунгита на обеих подложках цвет образцов делается темнее (при одном освещении).

Масса образцов графита и керамики с покрытиями во всем спектре температур 1000–1300 °С возросла в среднем на 10 мг/см² для графита и на 15 мг/см² для керамики, независимо от природы добавки. У образцов графита с покрытиями отмечается частичное выгорание с последующим залечиванием дефектов с помощью стеклообразующего расплава.

Следует отметить, что шунгит придаёт покрытию более заметный блеск. [33, 34, 143–146].

Выводы по главе: Синтезированы новые покрытия на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной наноразмерными частицами диоксида циркония или шунгита.

Введение модифицирующих добавок не оказывает существенного воздействия на прирост массы образцов с покрытиями при термической обработке, но сохраняется термостойкость, увеличивается твёрдость, наблюдается прочное сцепление с обеими подложками и удешевляется состав.

Глава 5. Кинетика окисления, фазовый состав и микроструктура композиции Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной углеродными добавками, в интервале температур 1000–1300 °С на воздухе

Ранее в работе [148] показано положительное влияние фуллеренов на покрытия на основе Si–B–ZrB₂, фуллерены способствуют формированию дендритных кристаллов из силиката циркония на поверхности покрытий, а также препятствуют образованию α -кristобалита. В связи с этим целесообразно изучить влияние углеродных модификаторов на свойства покрытий и материалов на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂ так как они увеличивают температуру термообработки и способствуют равномерному размещиванию компонентов. Первоначально графит был вспомогательной добавкой, его содержание не превышало 5 %, в работе [149] расширена палитра составов, и количество вводимого графита увеличено до 15 %.

Затем в работе [43] добавлены другие типы углеродных добавок, кроме порошков графита ГМЗ, были опробованы ацетиленовая сажа и шунгитовый наноуглерод в составе гибридного наполнителя, взятые в количестве 5–15 масс. % в счет общей массы шихты. Покрытия наносили шликерно-обжиговым методом на заранее подготовленные образцы графита марки ГМЗ размером 10×5×2 мм. В качестве связующего вещества применялся 2 % водный раствор КМЦ. После каждого нанесённого слоя образцы сушили на плитке при 80 °С. Удельную толщину покрытия доводили до 80–120 мг/см². Состав исследованных композиций представлен в таблице 14.

Исследование состава образцов проводили методом РФА на дифрактометрах RigakuSmartlab 3 и ДРОН-2 с использованием CuK α -излучения и Ni-фильтра. Дифрактограммы были сняты с поверхности покрытий на графите. Анализ выполнен с помощью пакета прикладных программ ICDD (DDWiew2008).

Покрытие было сформировано по так называемому «щадящему» неизотермическому режиму. Образцы помещали в печь при температуре 1000 °С, доводили до 1300 °С со скоростью 3 °/мин. и выдерживали при этой температуре в течение 10 мин. После термообработки большая часть образцов выдержала испытания, процент выгорания подложки из графита составил в среднем 5 %, что находится в допустимых пределах.

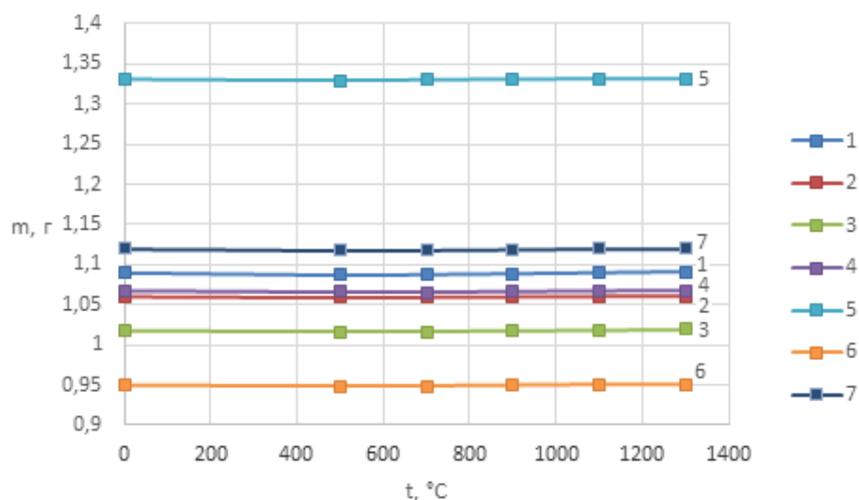
Кроме покрытий на основе композиций, представленных в таблице 13, испытания проводились на компактных образцах. Таблетки прессовали при давлении 100 МПа. Термообработка образцов производилась в воздушной атмосфере при температурном режиме 1000–1300 °С (2,5 ч. нагрев) + 1300 °С 15 мин. Была определена кажущаяся плотность, открытая и общая пористость по ГОСТ 2409– 67. Образцы выдерживали 24 часа в керосине, затем проводили их взвешивание. Среднее значение пористости образцов – 50 %, плотность – 2,59 г/см³.

Таблица 13 – Исходный состав исследованных композиций

№ состава	Содержание компонентов, % мас.					
	Si	ZrB ₂	B ₄ C	Графит	Шунгит	Сажа
1	70	20	10	–	–	–
2(Gr)	66,5	19	9,5	5	–	–
3(Gr)	66,5	19	9,5	–	5	–
4(Sh)	66,5	19	9,5	–	–	5
5(Sh)	59,5	17	8,5	15	–	–
6(Sa)	59,5	17	8,5	–	15	–
7(Sa)	59,5	17	8,5	–	–	15

Кинетика окисления полученных образцов графита с покрытиями и компактных образцов представлена на кривых термогравиметрического анализа, которые характеризуются изменением массы образцов на единицу поверхности при заданной температуре за определённое время исследований ($\text{мг}/\text{см}^2$). Изготавливали по два образца каждого состава.

На рисунке 27 представлено Изменение массы компактных образцов в ходе испытаний при 500–1300 °С.

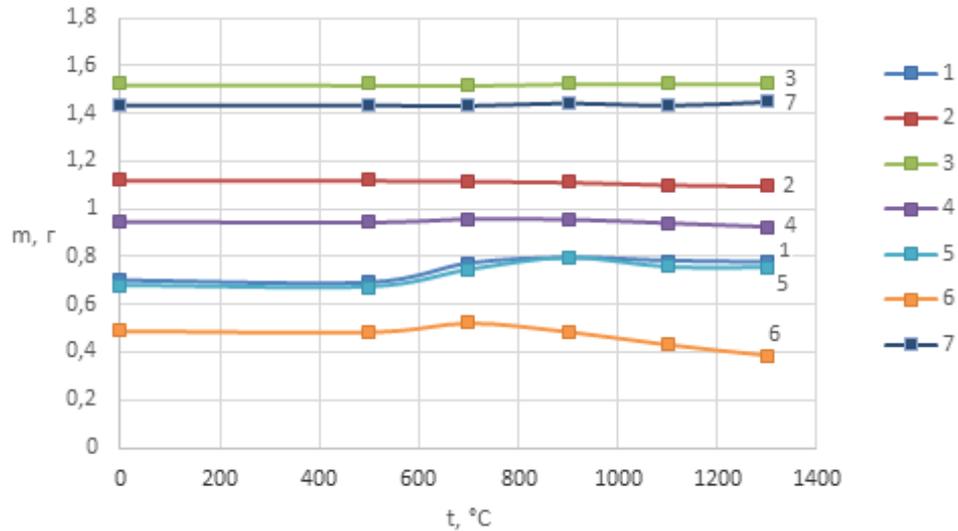


1–7 – составы (см. таблицу 13)

Рисунок 27 – Изменение массы компактных образцов в ходе испытаний при 500–1300 °С в течение 90 мин. при термоциклировании

Если для образцов графита с покрытиями имеет место некоторая убыль массы, то для объёмных образцов наблюдается увеличение массы благодаря образованию новых фаз – продуктов окисления (рисунок 27). В образцах графита с покрытиями мы имеем результирующую величину убыли массы за счёт выгорания графита наряду с привесом за счёт окисления компонентов покрытия.

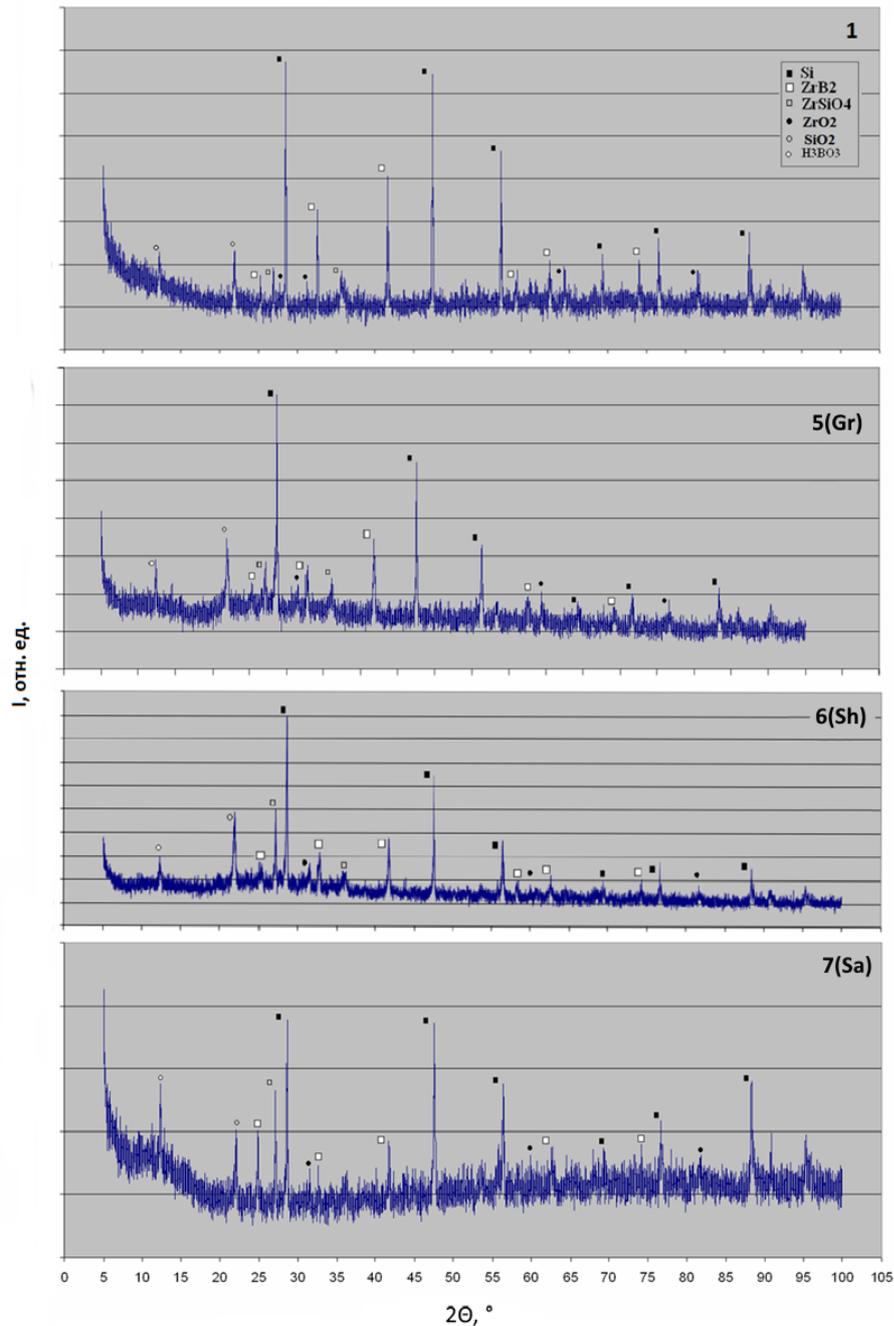
На рисунке 28 представлено изменение массы образцов графита с покрытиями в ходе испытаний при 500–1300 °С



1–7 – составы (см. таблицу 13)

Рисунок 28 – Изменение массы образцов графита с покрытиями в ходе испытаний при 500–1300 °С в течение 90 мин при термоциклировании

Как видно из рисунка 28, все образцы успешно прошли испытания, серьёзного выгорания графита не наблюдается на всём протяжении обжига. Согласно данным работы [150] выгорание образцов составляет не более 10 %. Дифрактограммы поверхности образцов графита с покрытиями составов 1, 5, 6 и 7 (таблица 13) представлены на рисунке 29.



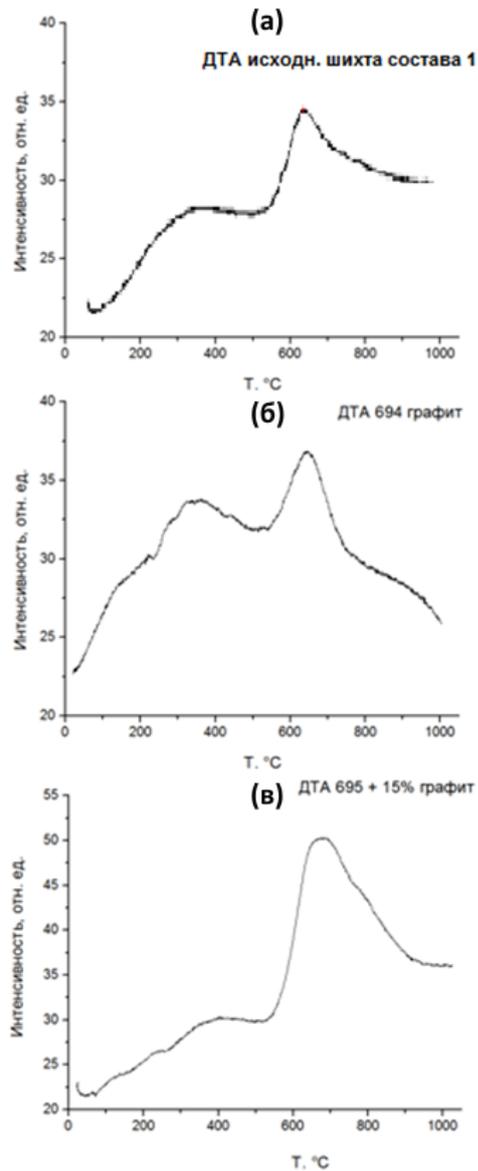
1, 5, 6, 7 – составы (см. таблицу 13)

Рисунок 29 – Дифрактограммы поверхности образцов графита с покрытиями составов 1, 5, 6 и 7 (таблица 13) (термообработка при 1000–1300 + 1300 °С 15 мин)

На всех дифрактограммах (рисунок 29) на малых углах четко видно гало, свидетельствующее об образовании стеклообразующего расплава. Наиболее ярко это выражено у состава 7, что свидетельствует о большей остеклованности поверхности у данного образца. Кроме этого, присутствуют две исходные фазы –

кремний и борид циркония, и ещё несколько фаз – диоксид циркония, силикат циркония и α -кристобалит.

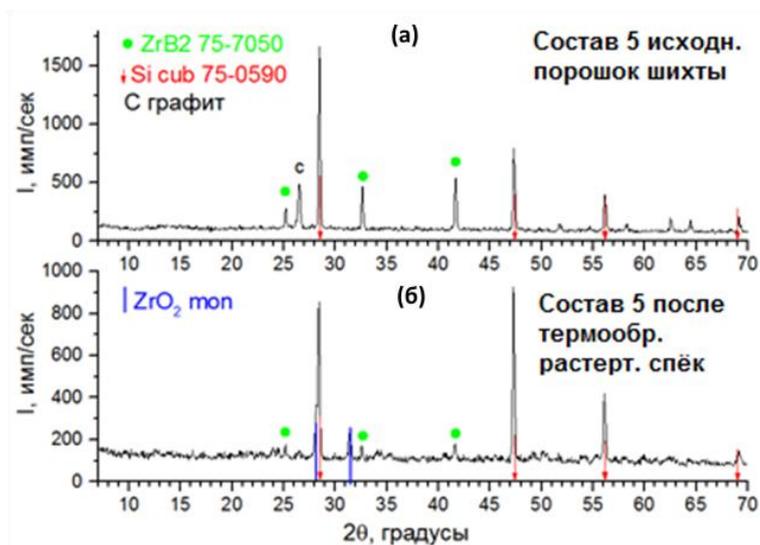
Термограммы порошкообразной смеси исходных компонентов представлены на рисунке 30.



а – порошкообразная смесь исходных компонентов состава 1; б – порошок графита; в – порошок состава 5 (в) (таблица 13)

Рисунок 30 – Термограммы

Окисление графита происходит при 550–560 °С, а окисление диборида циркония начинается уже при 580 °С и продолжается до 650 °С (рисунок 30). На Рисунке 30 (а) видно два пика, что свидетельствует о двух фазах графита. Кроме того в левой части, есть пик 620–780 °С.



а – до термообработки; б после термообработки при 20–1000 °С

Рисунок 31 – Дифрактограммы порошка состава 5 (таблица 13)

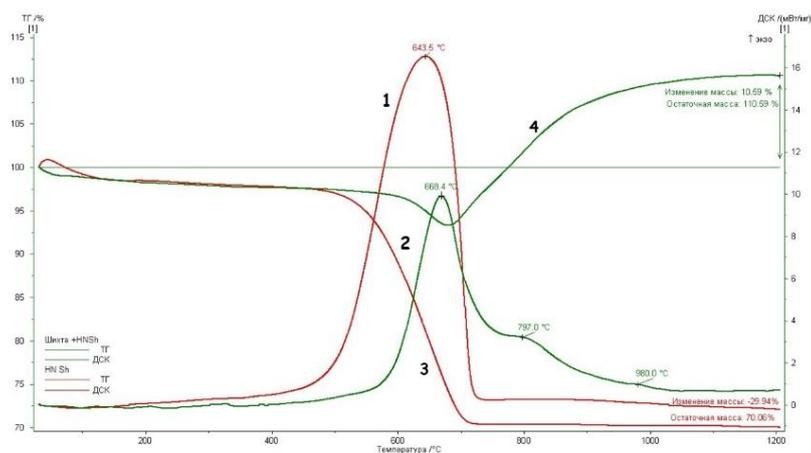
Проведение РФА продуктов окисления порошков после термообработки до 1000 °С показало наличие исходных компонентов – кремния и диборида циркония (рисунок 31). Основываясь на данных РФА и литературных [135] данных, можно предположить протекание следующих реакций:



По данным ДТА, приведенным в работе [43] (рисунок 30), порошка графита и порошка состава 5 находится при температуре 650 °С, окисление графита совпадает с окислением ZrB₂. РФА показал, что графит не обнаружен после термообработки при температуре 1000 °С. Кроме исходных компонентов был обнаружен моноклинный диоксид циркония, который образуется в ходе окисления ZrB₂.

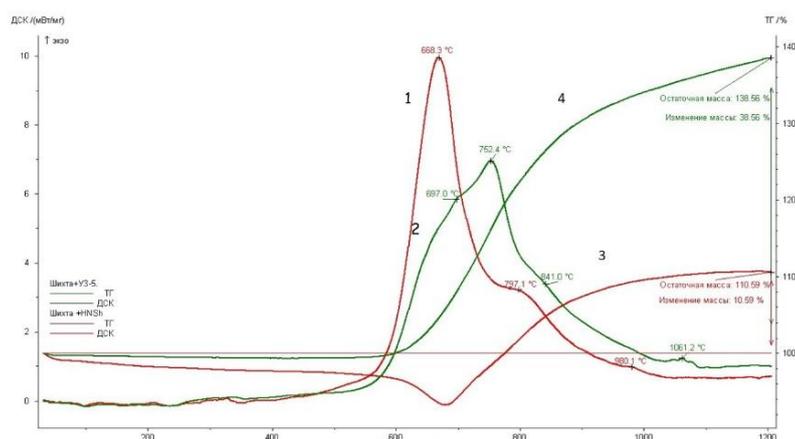
Взаимодействие шунгитового наноуглерода с шихтой при термообработке иллюстрируют результаты синхронного термического анализа (рисунок 32, 33).

На кривой ДСК композиции (рисунок 32, кривая 2) можно отметить несколько максимумов (668, 797, 980 °С). Наложение термограммы гибридного наполнителя (кривая 1) позволяет соотнести максимум 668 °С с горением шунгитового углерода. Завершение процесса горения при 718 °С сопровождается подъемом на кривой ТГ (кривая 3) и увеличением массы композиции на 10,5 %, связанным с образованием новых оксидных фаз.



1, 3 – шунгит (гибридный наполнитель); 2, 4 – композиция $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ с добавкой шунгита, термообработанная при 1200 °С

Рисунок 32 – Термограммы

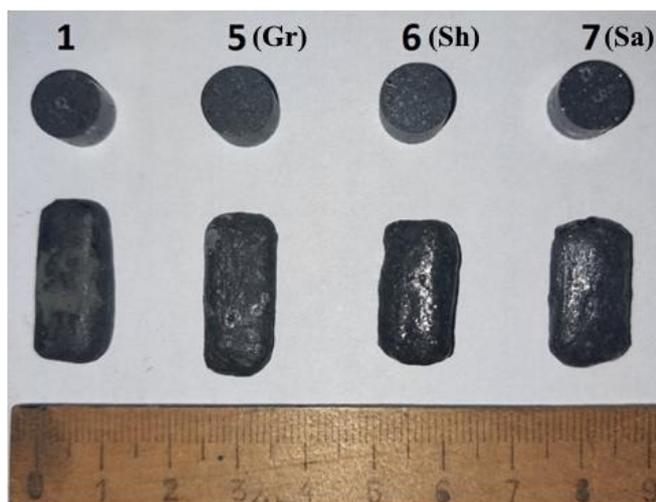


1, 3 – композиция $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ с добавками шунгита (гибридного наполнителя); 2, 4 3 – шунгитовый углерод, термообработанные при 1200 °С

Рисунок 33 – Термограммы

Максимумы на кривых ДСК композиций после термообработки при 1200 °С (рисунок 33) наблюдаются как с гибридным наполнителем (кривая 1), так и с шунгитовым углеродом (кривая 2). В процессе обработки происходит выделение и упорядочение структурных элементов шунгитового углерода на контакте с зернами смеси (максимумы при 697, 751 и плечо при 840 °С). При завершении процесса наблюдается увеличение массы композиции на 38,6 %. В образовании новых фаз в композиции на основе Si–B₄C–ZrB₂ участвует лишь третья часть шунгитового углерода.

Внешний вид компактных образцов (верхний ряд) и образцов графита с покрытиями составов представлен на рисунке 34.

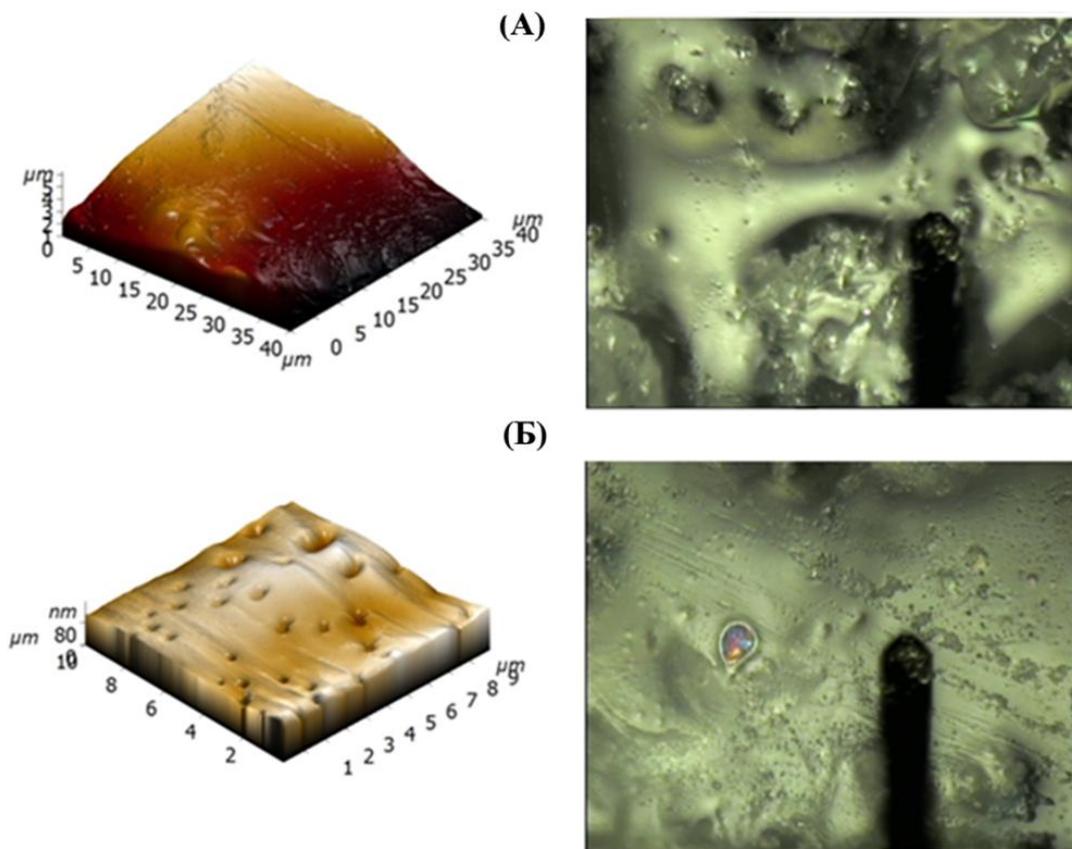


1, 5, 6 и 7 составы (см. таблицу 13), образцы после термообработки при температурном режиме 1000–1300 °С+1300 °С 15 мин

Рисунок 34 – Внешний вид компактных образцов (верхний ряд) и образцов графита с покрытиями

Как видно из рисунка 34, поверхность компактных образцов и образцов графита с покрытиями имеют тёмно-серый цвет с блеском, что свидетельствует о наличии стеклофазы на их поверхности.

АСМ и оптические изображения поверхности покрытий представлены на рисунке 35.



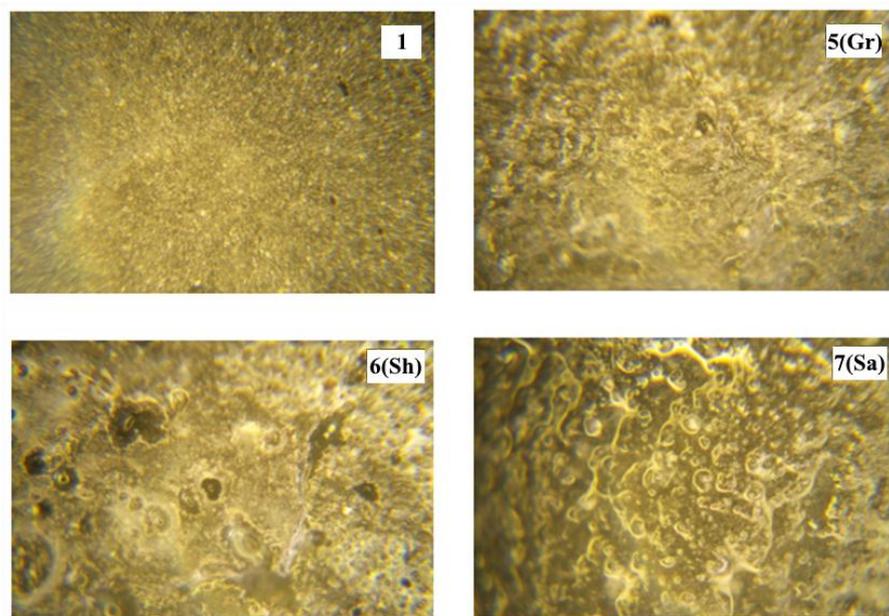
А – верхняя часть покрытия, Б – нижняя часть покрытия

Рисунок 35 – АСМ–изображение (слева) и оптическое изображение (справа) поверхности покрытия исходного состава на графите ширина кантилевера 35 мкм.

Термообработка при 1000–1300+ 1300 °С 15 мин.

Результаты исследования на АСМ показали, что поверхность образцов неоднородная – формируются, как гладкие остеклованные участки, так и участки на которых отчетливо видны отдельные кристаллы. Белые пузыри на поверхности – следы выхода газообразных продуктов (рисунок 35).

На рисунке 36 представлены фотографии микроструктуры образцов.



1 – образец без добавок; 5–7 – образцы с углеродными добавками составов 5, 6 и 7 (таблица 13)

Рисунок 36 – Микроструктура образцов без добавок (1) и с углеродными добавками составов 5, 6 и 7 (таблица 13), увеличение $130\times$. Термообработка при $1000\text{--}1300 + 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 15 мин

Наибольшую остеклованность показывает образец состава 7 с добавкой 15 % сажи. На его поверхности видно большее количество остеклованных участков в сравнении с другими образцами. Микроструктура составов с углеродными добавками отличается от структуры поверхности образцов без добавок большей неоднородностью, связанной с улетучиванием газообразных продуктов при термообработке.

Выводы по главе: на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной углеродсодержащими материалами (графитом, шунгитовым углеродом и ацетиленовой сажой), при термообработке $1000\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе получены композиты и покрытия с остеклованной поверхностью тёмно-серого цвета.

Материалы могут быть использованы в аэрокосмической, химической, металлургической отрасли, атомной энергетике и в электронике.

Глава 6. Механические свойства композиции Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной Al₂O₃ или ZrO₂

По [49] введение модификаторов способствует улучшению механических свойств материалов.

Исходные составы образцов представлены в таблице 14. Образцы размером 5×5×50 мм формовали при давлении 100 МПа. В качестве связующего вещества использовали 2 % водный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Термообработку проводили в электрической печи в воздушной атмосфере по температурному режиму 20–1000–1300 °С + 1300 °С 15 мин. (Время нагрева печи 2,5 часа в интервале 1000–1300 °С). После обжига были получены гладкие тёмно-серые частично остеклованные образцы.

Верхний стекловидный слой образцов толщиной 0,5 мм сошлифовывали. Физические и механические свойства определяли на образцах со шлифованной поверхностью.

Таблица 14 – Исходный состав исследованных композиций

№ состава	Содержание компонентов, % мас.				
	Si	ZrB ₂	B ₄ C	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
1	70,0	20	10,0	–	–
2(Al)	59,5	17	8,5	15	–
3(Zr)	59,5	17	8,5	–	15

Измерение модуля упругости ($E_{упр}$) проводили с помощью определения резонансных колебаний на установке «ЗВУК-130». По измеренным резонансным частотам подсчитывали упругие характеристики материалов.

Предел прочности при изгибе определяли на разрывной машине «ShimadzuAG-300 кНх». Наибольший уровень прочности на изгиб показан на образцах состава 3, в котором содержится 15 % мас. частиц Al₂O₃ (таблица 15).

Таблица 15 – Физико-механические свойства образцов составов 1, 2 и 3 (таблица 14) (средние значения из пяти определений)

Номер состава	Плотность ρ , $\pm 0,02, \text{г/см}^3$	Модуль упругости $E_{\text{упр}}, \pm 2$ ГПа	Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}, \pm 0,7$, МПа	Критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{\text{IC}} \pm 0,05$, МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$	Твёрдость по Виккерсу $HV \pm 0,1$, ГПа
1	1,878	31,75	35,7	2,81	12,5
2(Al)	1,941	34,42	50,78	4,45	13,7
3(Zr)	1,926	36,72	45,23	4,23	13,3

Из данных таблицы 15 видно, что больший (+15 %) модуль упругости обнаруживается у образцов с добавками оксидов. Это было подтверждено пятью параллельными опытами. Результаты серий опытов по определению физико-механических свойств материалов на основе системы Si–B₄C–ZrB₂ модифицированной Al₂O₃ или ZrO₂ представлены в нескольких работах [151–153]. По данным представленным в таблице 15 получен патент [154]

Важной характеристикой композиционных материалов является трещиностойкость, которую оценивали исходя из вычисления значений критического коэффициента интенсивности напряжений. Для керамики системы Si–B₄C–ZrB₂ характерно повышение значения K_{IC} для составов 2 и 3, вследствие снижения количества исходного кремния (таблица 15). В процессе термообработки формируются материалы с многокомпонентной структурой. Данная структура будет более эффективной при оценке стойкости к распространению трещин [155].

В поликристаллических материалах чаще всего наблюдается интеркристаллитный механизм разрушения (трещина распространяется вдоль зёрен, огибая их, увеличивая путь своего движения и повышая, тем самым, значение K_{IC}).

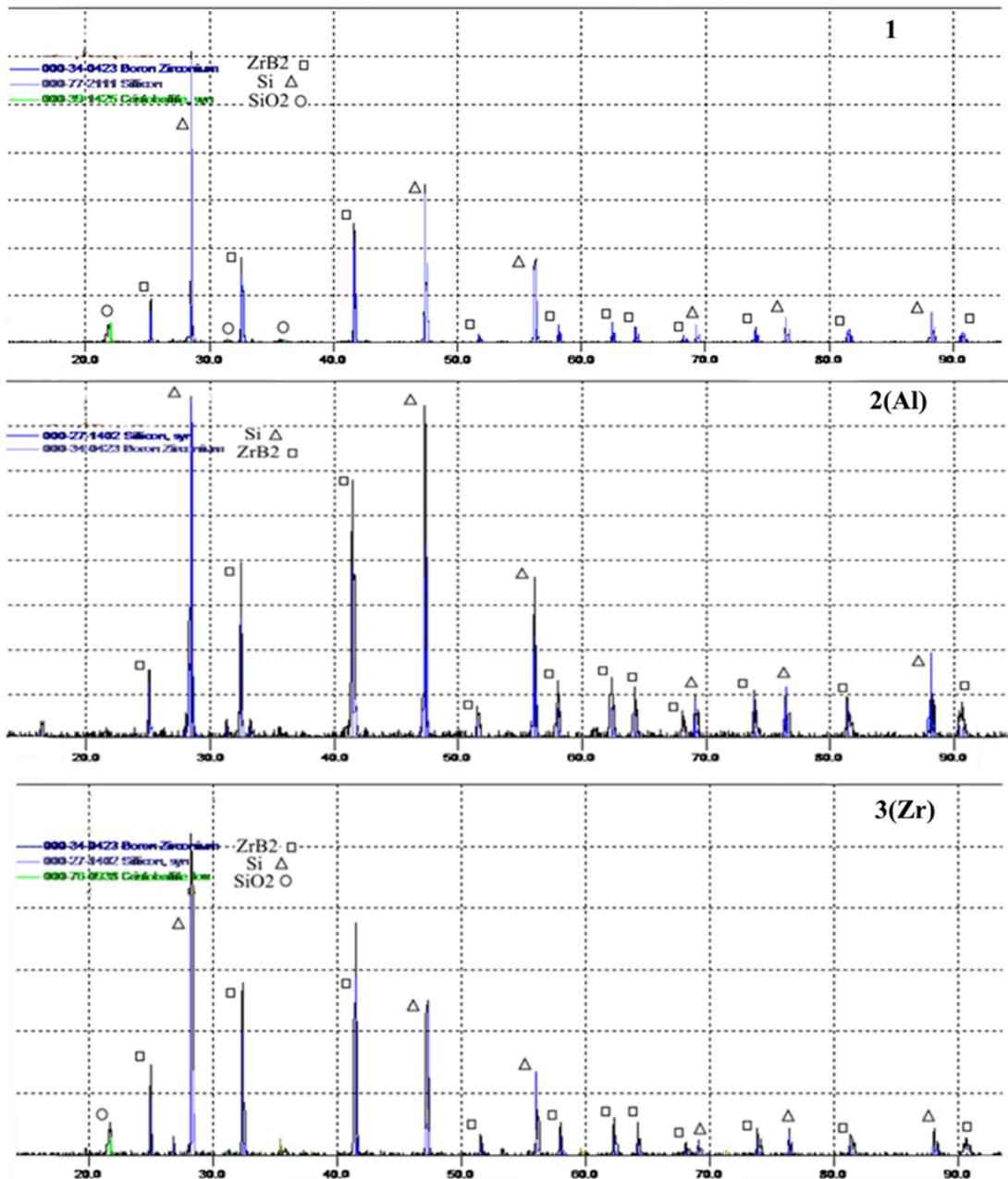
Твёрдость материалов системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ определяется аддитивным вкладом твёрдостей, входящих в них фаз. Твёрдость по Виккерсу уменьшается при увеличении содержания Si в исходном составе образцов (таблица 15). Низкое значение твёрдости образца состава 3 объясняется образованием после синтеза вместо супертвёрдых зерен B_4C и ZrB_2 фаз их твёрдых растворов в кремнии, имеющих значительно более меньшую твёрдость.

РФА поверхности образцов проводили после термообработки на воздухе по указанному режиму и последующего сошлифовывания поверхности на глубину 0,5 мм.

На рентгенограммах всех образцов фиксируются две исходные фазы – борид циркония и кремния, в образцах составов 1 и 2 фиксируется α -кристобалит (таблица 16 и рисунок 37). До сошлифовывания на поверхности фиксируется, кроме исходных фаз, диоксид циркония. Оксидный слой сошлифовывается и выявляется микроструктура нижележащего слоя. Карбид бора на поверхности не обнаруживается.

Таблица 16 – Результаты РФА поверхности шлифованных компактных образцов после термообработки

Образец состава №	Кристаллические фазы на поверхности образцов
1	Si, ZrB_2 , α -кристобалит
2	Si, ZrB_2
3	Si, ZrB_2 , α -кристобалит



1–3 – составы (см. таблицу 14)

Рисунок 37 – Рентгенограммы образцов составов 1–3 после термообработки при температуре 20–1000–1300 °С + 1300 °С 15 мин.

Исследование микроструктуры поверхности образцов после шлифовки и полировки проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе МЕИПТЕСНО–IM7200. Измерение среднего размера зерна и пор проводили при анализе микроструктуры материала с помощью программы Thixomet. Средний размер частиц для материала состава 3–15,8 мкм, средний размер пор – 166 мкм, (рисунок 37) согласно данным работы [35].

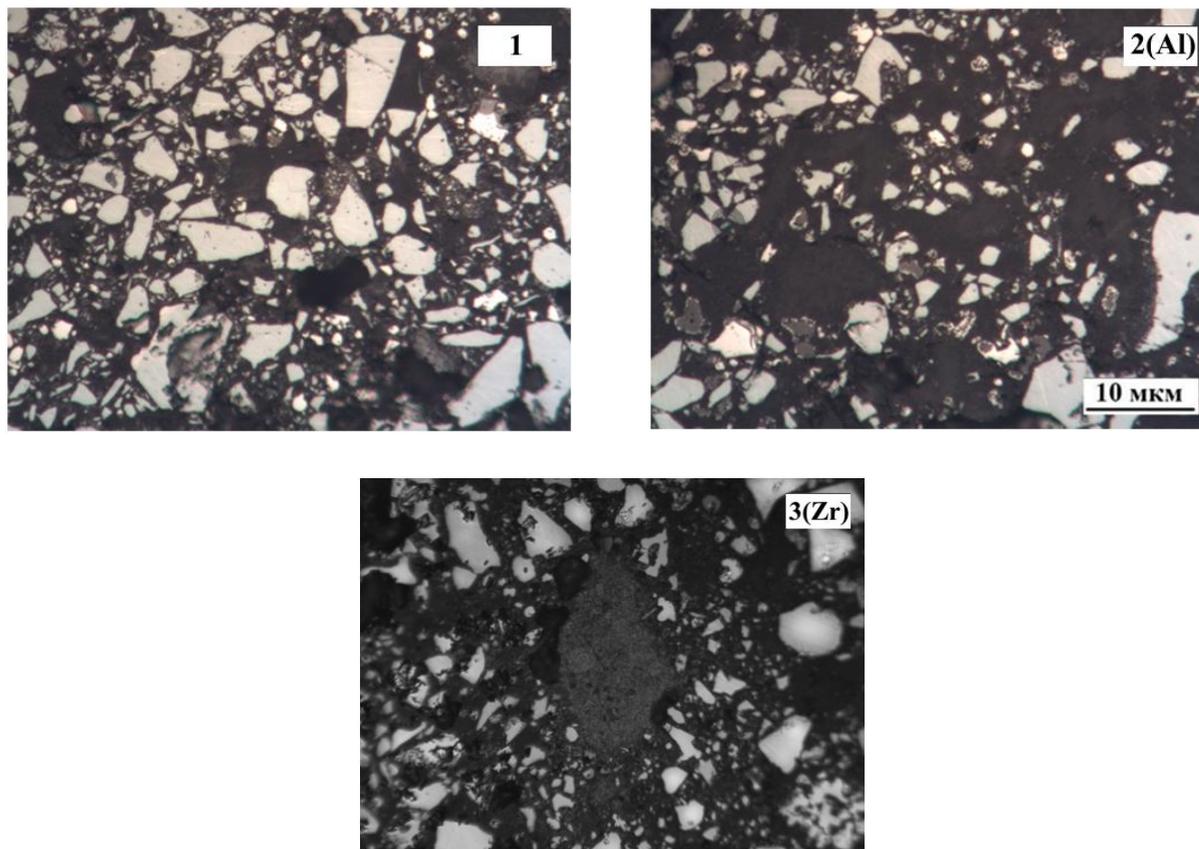


Рисунок 38 – Микроструктура образцов составов 1, 2(Al) и 3(Zr)

Как видно из рисунка 38, микроструктура образцов всех составов гетерогенна – в стекломатрице распределены кристаллические частицы исходных компонентов и продуктов их окисления. Микроструктуру образцов на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ также определяли в работе [156], где получены аналогичные результаты: на поверхности образцов видны кристаллические частицы и стеклообразующий расплав.

Выводы по главе: на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной наноразмерными частицами Al_2O_3 и ZrO_2 , при термической обработке при 1000–1300 °С на воздухе получены образцы с остеклованной поверхностью тёмно-серого цвета.

Полученный градиентный материал, состоящий из неокисленных исходных частиц и поверхностного оксидного слоя, в результате введения оксидных модификаторов показывает улучшение механических свойств – модуля упругости и прочности на изгиб. Покрытие, полученное на основании данного подхода,

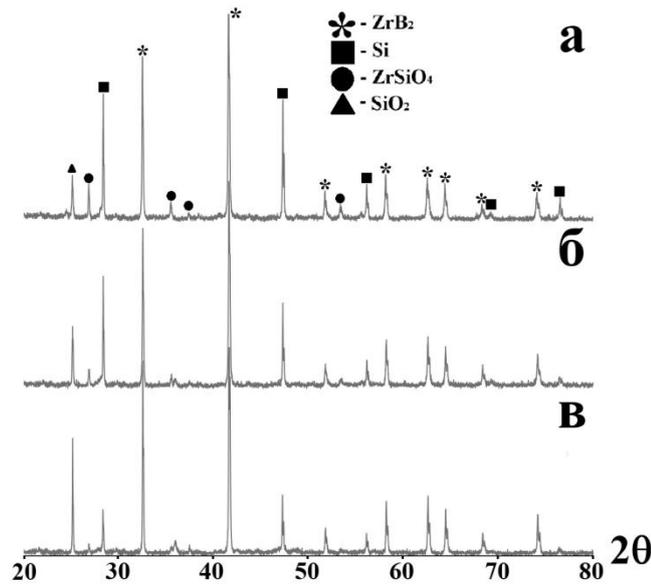
может быть использовано в химической, металлургической и аэрокосмической отрасли. Кроме того, материал может использоваться для защиты оксидной керамики от эрозионного воздействия, а также для придания ей тёмной окраски.

Глава 7. Механические свойства композиции ZrB_2-Si

В работе использовали коммерчески доступные порошки ZrB_2 ($d_{0,5}=22$ мкм) и технического Si ($d=20-80$ мкм). Компоненты 30, 50 и 70 мас. % ZrB_2 , остальное Si, перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч., шихтовые смеси пластифицировали 2 % водным раствором полиэтиленгликоля и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 100 мкм. Из гранулированной шихтовой смеси при давлении 100 МПа формовали образцы размером $15 \times 15 \times 5$ мм для физико-механических испытаний. Термообработку образцов осуществляли в электрической печи в воздушной атмосфере при температуре 1400 °С в течение 2 ч. Верхний стекловидный слой образцов толщиной 0,5 мм сошлифовывали, и рентгенофазовый анализ проводили с их внутренней поверхности. Физические и механические свойства определяли на образцах со шлифованной поверхностью.

Одним из условий спекания материалов ZrB_2-Si является хорошая смачиваемость частиц диборида циркония кремниевым расплавом (угол смачивания составляет $5-10^\circ$), при которой силы поверхностного натяжения облегчают перестройку частиц и уплотнение материала. Рост зёрен и формирование структуры композиционного материала осуществляются по механизму растворения-перекристаллизации («Оствальдовского укрупнения») [157].

Согласно РФА, спечённые материалы системы ZrB_2-Si включают фазы диборида циркония, кремния, оксида кремния и ортосиликата циркония ($ZrSiO_4$) (рисунок 39). Согласно результатам количественного анализа (таблица 22), при спекании материалов с высоким исходным содержанием ZrB_2 количество фазы $ZrSiO_4$ уменьшается, а фазы SiO_2 возрастает, что подтверждается при изучении интенсивности пиков на дифрактограммах (рисунок 45).



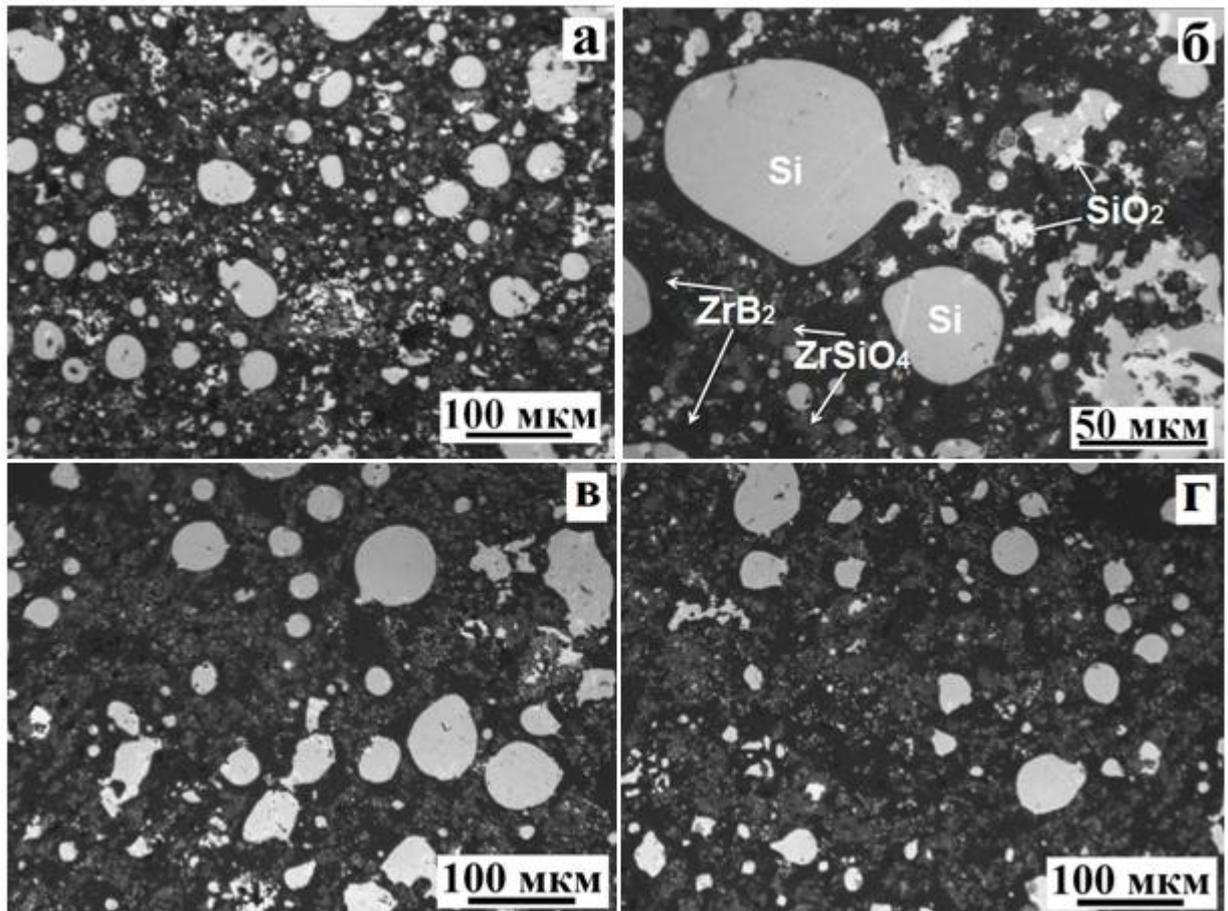
а – 30 мас. %; б – 50 мас. %; в – 70 мас. % ZrB_2 в системе ZrB_2-Si

Рисунок 39 – Результаты РФА композиционных материалов системы ZrB_2-Si после термообработки при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. на воздухе

Таблица м 17 – Результаты количественного анализа кристаллических фаз материалов системы ZrB_2-Si после термообработки при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. на воздухе

Номер состава	Исходный состав		Содержание компонентов в образцах, после термообработки			
	Si	ZrB_2	Si	ZrB_2	SiO_2	$ZrSiO_4$
1	70	30	64,28	25,95	2,80	6,97
2	50	50	39,96	46,64	8,91	4,49
3	30	70	21,91	65,65	11,02	1,42

Микроструктура ZrB_2-Si материалов (рисунок 40) наглядно демонстрирует низкую пористость образцов. Чёрным цветом показаны зерна ZrB_2 , круглые, светло серые области соответствуют кремнию, на поверхности которого в результате окисления формируется фаза SiO_2 (белого цвета). Диборид циркония и кремний взаимодействуют с кислородом при спекании в воздушной атмосфере с образованием силиката циркония (тёмно-серого цвета, рисунок 40, г).



а, б – состав 1; в – состав 2; г – состав 3

Рисунок 40 – Микроструктура материалов системы ZrB_2-Si . Увеличение $200\times$ (а, в, г); $500\times$ (б)

Высокая плотность материалов (96,6–98,8 % от теоретической) свидетельствует о полноте прохождения процесса спекания. Важным параметром при формировании композиционных материалов, негативно влияющим на механические свойства, является пористость (таблица 18). При добавлении большего количества кремния пористость материала уменьшается до 1,2 % (для материала состава 3).

В процессе термообработки при 1400 °С в воздушной атмосфере на поверхности образцов возникает пленка из борокремнезёмного стеклообразующего расплава, сформированного в результате окисления кремния и диборида циркония, которая защищает материал от последующего окисления. Для механических испытаний композиционных материалов системы ZrB_2-Si поверхность образцов шлифовали на глубину 300 мкм. Присутствие на дифрактограммах SiO_2

(рисунок 39) свидетельствует о глубине проникновения стекловидной фазы в объем материала при окислении.

Таблица 18 – Свойства материалов системы ZrB_2-Si [158]

Номер состава	Плотность $\rho \pm 0,02,$ г/см ³	Пористость $P \pm 0,1, \%$	Модуль упругости $E \pm 8, \text{ ГПа}$	Критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{1C} \pm 0,04,$ МПа·м ^{1/2}	Твёрдость по Виккерсу $HV \pm 0,1,$ ГПа
1 Si70	3,42	1,2	209	3,51	11,6
2 Si50	4,15	1,5	252	4,43	13,7
3 Si30	4,80	3,4	311	4,18	15,6

На величину модуля упругости материалов влияет наличие дефектов (микротрещин, пор и др.). Также огромное влияние оказывает полифракционный состав материала (наличие двух или более компонентов, как правило характеризующихся более низким значением модуля упругости), например, кремний имеет меньшее значение E , следовательно, при возрастании его содержания в исходном составе до 70 мас. %, модуль упругости материала системы ZrB_2-Si уменьшаются (таблица 18).

Важной характеристикой композиционных материалов является трещиностойкость, которую оценивали исходя из вычисления значений критического коэффициента интенсивности напряжений. Для керамики системы ZrB_2-Si характерны высокие значения K_{1C} , вследствие получения плотного материала (таблица 18). Введение кремния, выступающего как цементирующая фаза, повышает механические характеристики, однако при его высоком содержании (состав 3), материалы становятся более хрупкими, значение их K_{1C} снижается (таблица 19). На

рисунке 47 представлена фотография микроструктуры материала 70 мас. % ZrB_2 + 30 мас. % Si (состав 1), с отпечатком индентора (пирамиды Виккерса). Наглядно видно, что полифракционный состав материала позволяет ослаблять интенсивность распространения трещин. Отпечаток индентора (рисунок 41) затронул следующие фазы материала – ZrB_2 , Si и $ZrSiO_4$. Из-за высокой хрупкости кремния при вдавливании индентора произошло разрушение Si (из нижнего угла отпечатка пирамиды Виккерса). Между тем, выйдя за границы кремниевой фазы, трещина продолжила свое движение. Исходящая из верхнего правого угла пирамиды Виккерса трещина гасит свою интенсивность, двигаясь сквозь фазы ZrB_2 и $ZrSiO_4$ (рисунок 41).

В поликристаллических материалах чаще всего наблюдается интеркристаллитный механизм разрушения (трещина распространяется вдоль зёрен, огибая их, увеличивая путь своего движения и повышая, тем самым, значение K_{1C}). Такая модель разрушения называется «отклонение трещины» [159].

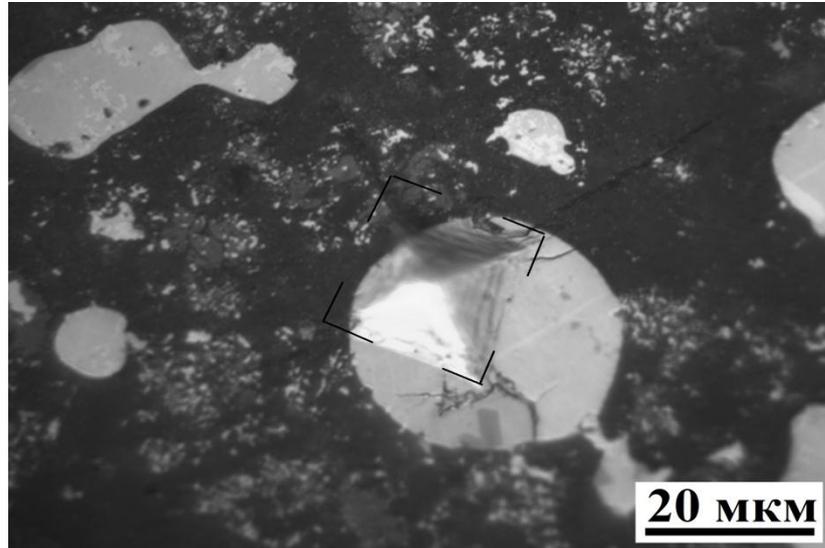


Рисунок 41 – Отпечаток пирамиды Виккерса при исследовании твёрдости и определении критического коэффициента интенсивности напряжений материала состава 1

Твёрдость материалов системы ZrB_2-Si определяется аддитивным вкладом твёрдостей, входящих в них фаз (ZrB_2 , Si , SiO_2 , $ZrSiO_4$). Твёрдость по Виккерсу при увеличении содержания Si в составе материала, уменьшается. Максимальные значения механических свойств получены на материале состава 1 (с малым содержанием кремния): $E=311 \pm 8$ ГПа; $K_{1C}=4,18 \pm 0,04$ МПа·м^{1/2} и $HV=15,6 \pm 0,1$ ГПа (таблица 18) [160].

Исходя из полученных ранее данных по жаростойкости материалов системы ZrB_2-Si , из оценки возможности их работы в воздушной среде при температуре до 1400 °С, можно рекомендовать полученные композиционные материалы для высокотемпературного применения, например, в качестве защитных покрытий на графитовые изделия.

Выводы по главе: спеканием в воздушной атмосфере при температуре 1400 °С в течение 2 ч., получены плотные материалы на основе системы ZrB_2-Si , обладающие высоким уровнем механических свойств (материалы с исходным количеством ZrB_2 – 70, Si – 30 мас. %): $E=311\pm 8$ ГПа; $K_{1C}=4,18\pm 0,04$ МПа·м^{1/2} и $HV=15,6\pm 0,1$ ГПа. При спекании на поверхности образцов возникает пленка из боркремнезёмного стеклообразующего расплава, препятствующего дальнейшему окислению вглубь материалов, что позволяет использовать их для высокотемпературного применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной наноразмерными частицами Al_2O_3 и ZrO_2 , а также углеродсодержащими материалами при термообработке при 1000–1300 °С по шликерно-обжиговой энергосберегающей технологии получены жаростойкие и эрозионностойкие защитные покрытия на графите и ВГК. Для всех образцов характерно наличие градиента по составу. На поверхности находится слой боросиликатного стеклообразующего расплава. Подповерхностный слой состоит из неокисленных и частично окисленных исходных компонентов. Слой, прилегающий к подложке, представляет собой неокисленные исходные компоненты. Введение модифицирующих добавок сохраняет прочное сцепление покрытий с подложками, термостойкость покрытия и позволяет уменьшить количество дорогих компонентов.

2. Определена морфология поверхности покрытий на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ и установлена их гетерогенная микроструктура. Наряду со стеклообразующим расплавом на основе SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 фиксируются $t\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$, а также ZrSiO_4 . Исследование на АСМ показало, что поверхность образцов неоднородная: существуют как гладкие участки, так и те, на которых отчетливо видны отдельные кристаллы. Установлено, что введение волокон оксида алюминия и графита повышает твёрдость синтезируемого покрытия на 15 %.

3. При испытании графита с покрытиями на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ в ряде случаев наблюдалось выгорание, связанное с образованием незначительных трещин. Ввиду наличия стеклообразующего расплава трещины залечивались. Независимо от подложки привес покрытия при 1300 °С не превышал 20 мг/см².

4. При модификации исходного состава термообработанного по температурному режиму 1000–1300 °С на воздухе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ углеродными материалами (графитом, шунгитовым углеродом и ацетиленовой сажей), получены композиты и покрытия с остеклованной поверхностью тёмно-серого

цвета. Полученный материал, состоит из нескольких разных по составу слоёв: поверхностного частично остеклованного оксидного слоя и неокисленных исходных частиц в подповерхностном слое. В результате введения углеродсодержащих модификаторов наблюдается улучшение остеклованности поверхности.

5. Спеканием в воздушной атмосфере при температуре 1400 °С в течение 2 ч. получены плотные материалы на основе системы ZrB_2-Si , обладающие высоким уровнем механических свойств: $E=311\pm 8$ ГПа; $K_{1C}=4,18\pm 0,04$ МПа·м^{1/2} и $HV=15,6\pm 0,1$ ГПа. При спекании на поверхности образцов возникает пленка из боркремнезёмного стеклообразующего расплава, препятствующего дальнейшему окислению вглубь материалов.

6. Полученный градиентный материал, состоящий из неокисленных исходных частиц и поверхностного оксидного слоя, в результате введения оксидных модификаторов показывает улучшение механических свойств – модуля упругости и прочности на изгиб. Наибольший уровень прочности на изгиб достигнут на образцах, содержащих 15 мас. % частиц Al_2O_3 или ZrO_2 . Кроме этого у компактных образцов с данными модификаторами наблюдается повышение значения K_{1C} , вследствие снижения количества исходного кремния, который является наименее твёрдой фазой.

7. Покрытие, полученное на основании данного подхода, может использоваться в химической, аэрокосмической и металлургической отрасли. Кроме того, материал может быть использован для защиты оксидной керамики от эрозионного воздействия и придания ей тёмной окраски.

Определения, обозначения и сокращения

АСМ – атомно-силовой микроскоп

Без доб. – образцы графита с покрытием, не содержащим модифицирующих добавок

Влкн. – наноразмерные частицы Al_2O_3

ГМЗ – *графит* малозольный

ДТА – дифференциально-термический анализ

К – градус Кельвина

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

Кантилевер – устоявшееся название наиболее распространенной в сканирующей атомно-силовой микроскопии конструкции микромеханического зонда

ПДК – предельно допустимая концентрация

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровый электронный микроскоп

Шихта (нем. Schicht) – смесь материалов в определенных пропорциях, идущая в плавку в печь

Шликер – водная суспензия исходных порошкообразных компонентов покрытия

m_0 – исходная масса образца в граммах до термообработки

m_{15} (m_{30} , m_{60} ...) – масса образца в граммах, после определенного времени (мин) в печи

Термостойкость – способность материала выдерживать резкую смену температур без растрескивания

Жаростойкость – стойкость материала к окислению в воздушной среде при нагревании

Список литературы:

1. Баньковская, И.Б. Вклад Александра Алексеевича Аппена в физическую химию высокотемпературных покрытий / И.Б. Баньковская, М.В. Сазонова // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 1. – С. 154-158.
2. ИХС РАН – 80 лет. Исторические очерки / под общей ред. Акад. В.Я. Шевченко.– Санкт-Петербург : «Арт–Экспресс», 2016. – 236 с. ISBN: 978-5-4391-0197-9.
3. Жуков, И.А. Физико–химические основы технологии металломатричных композитов на основе алюминия и магния с добавками наноразмерных неметаллических частиц : специальность 05.16.09 «Материаловедение (химическая технология)» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Жуков Илья Александрович ; Томский государственный университет. – Томск, 2022. – 261 с.
4. Баньковская, И.Б. Высокотемпературные стеклокерамические защитные покрытия для неметаллических материалов / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов. – Санкт-Петербург : ВВМ, 2022. – 118 с. – ISBN: 978-5-9651-1420-7.
5. Огнеупоры и их применение: пер. с япон./ Под редакцией Я.М. Инамуры. – Москва : Металлургия, 1984. – 448 с.
6. Батиенков, Р.В. Высокотемпературные композиционные материалы с металлической матрицей (обзор) / Р.В. Батиенков, Н.П. Бурковская, А.Н. Большакова, А.А. Худнев // Труды ВИАМ. – 2020. – № 6–7 (89). – С. 45-61.
7. Arai, Y. Carbon fiber reinforced ultra–high temperature ceramic matrix composites: A review / Y. Arai, R. Inoue, K. Goto, Y. Kogo // Ceramics International. – 2019. – № 45. – Issue 12. – P. 14481-14489.
8. Kablov, E.N. Glass and ceramics based high–temperature composite materials for use in aviation technology / E.N. Kablov, D.V. Grashchenkov, N.V. Isaeva, S.S. Solntsev // Glass Ceram. – 2012. – № 69. – P. 109-112.

9. Баньковская, И.Б. Композиты и покрытия со стекловидной матрицей. / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов // XIX Менделеевский съезд: Сборник тезисов : в 2 томах. Т. 2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. Волгоград, 2011. – С.165

10. Шилова, О. А. Силикатные наноразмерные пленки, получаемые золь–гель методом, для пленарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров / А.О. Шилова // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31. – №. 2. – С. 270-293.

11. Коловертнов, Д.В. Жаростойкие материалы на основе ZrB_2 с добавками SiO_2 , SiC и Si_3N_4 / Д.В. Коловертнов, И.Б. Баньковская // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – №. S6. – С. 931-933.

12. Баньковская, И.Б. Реакционный синтез газонепроницаемых покрытий на основе системы борид циркония–нитрид кремния для защиты углеродных материалов / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов, А.П. Саликова, И.А. Васильева, Н.О. Гончукова, С.Л. Ратушняк // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – №. 6. – С. 755-767.

13. Баньковская, И.Б. Процессы окисления стеклокерамических композиций на основе борида титана / И.Б. Баньковская // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – №. 1. – С. 111-118.

14. Баньковская, И.Б. Создание нового поколения высокотемпературных стеклокерамических композиций и покрытий и исследование их физико–химических свойств: специальность 02.00.04 : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Баньковская Инна Борисовна ; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН). – Санкт-Петербург, 2006. – 332 с.

15. Коловертнов, Д.В. Процессы окисления стеклокерамических композиций на основе борида циркония и кремнийсодержащих соединений: специальность 02.00.04 : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук /

Коловертнов Дмитрий Валерьевич ; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН). – Санкт-Петербург, 2012. – 150 с.

16. Баньковская, И.Б. Процессы окисления композиций Si-B-ZrB_2 в интервале температур 1000—1300 °С / И.Б. Баньковская, И.А. Васильева, Д.В. Коловертнов // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – №. 3. – С. 409-416.

17. Баньковская, И.Б. Получение и исследование композитов в системе $\text{ZrB}_2\text{-Si}$ / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов, Л. П. Ефименко // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – №. 2. – С. 250-258.

18. Баньковская, И.Б. Влияние природы связующих на температуру формирования стеклокерамических покрытий на основе Si-B-ZrB_2 для защиты графита / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов, М.В.Сазонова // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – №. 1. – С. 70-74.

19. Баньковская, И.Б. Влияние термообработки на фазовый состав поверхности покрытий на основе Si-B-ZrB_2 , модифицированных волокнами ZrO_2 / И.Б. Баньковская, И.Г. Полякова, Д.В. Коловертнов, Т.М. Ульянова // Физика и химия стекла. – 2017. – Т.43. – № 2. – С. 216- 221.

20. Баньковская, И.Б. Влияние режима термообработки на состав и структуру композитов системы $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – №. 5. – С. 816-828.

21. Баньковская, И.Б. Влияние температурно–временных условий на фазовый состав стеклокерамических покрытий, модифицированных диоксидом циркония / И.Б. Баньковская, И.Г. Полякова, Д.В. Коловертнов // Неорганическая химия– фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов. – 2016. – С. 14-16.

22. Баньковская, И.Б. Влияние активных модификаторов на структуру и свойства стеклокерамического покрытия на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ / И.Б. Баньковская, А.Н. Коновалов, Т.М Ульянова, Н.П. Крутько, Д.В. Коловертнов //

Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума : в 2 частях : Часть 2, под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – С. 233-236.

23. Баньковская, И.Б. Развитие работ по созданию покрытий для защиты углеродных материалов при высоких температурах (обзор по работам ИХС РАН) / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43. – №. 2. – С. 156-171.

24. Баньковская, И.Б. Керамические покрытия для углеродных материалов / И.Б. Баньковская, Г.Н. Горбатова, М.В. Сазонова, В.Н. Филипович // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т.70. – № 11. – С. 1907-1909.

25. Саликова, А.П. Процессы окисления композиции борид циркония–нитрид кремния в интервале температур 1100–1300° С на воздухе / А.П. Саликова, И. Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов, В.П. Попов // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – №. 2. – С. 280-288.

26. Коловертнов, Д.В. Термогравиметрическое изучение окисления композиции ZrB_2-SiO_2 в температурном интервале 800–1300 °С / Д.В. Коловертнов, И.Б. Баньковская, Н.С. Юрицын // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – №. 4. – С. 599-610.

27. Патент № 2471751 Российская Федерация, МПК С04В 35/38 (2006.01). Способ получения защитного покрытия и состав шихты для защитного покрытия : № 2011129440/03 : заявл. 06.07.2011 : опубл. 10.01. 2013 / Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Васильева И.А. – 8 с.

28. Патент РФ № 2613397 Российская Федерация, МПК С04В 35/38 (2006.01). Способ изготовления защитного покрытия : № 2015151961 : заявл. 03.12.2015 : опубл. 16.03.2017 / Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Сазонова М.В. – 1 с.

29. Патент РФ № 2613645 Российская Федерация, МПК С04В 35/38 (2006.01). Способ изготовления защитного покрытия и шихта для его осуществления : №2015151959 : заявл. 03.12.2015 : опубл. 21.03.2017 / Баньковская И.Б., Ефименко Л.П., Коловертнов Д.В., Сазонова М.В. – 1 с.

30. Баньковская, И.Б. Влияние оксида алюминия на жаростойкость покрытий на основе борида циркония / И.Б. Баньковская, М.В. Сазонова, Д.В. Коловертнов // Физика и химия стекла – 2016. – Т. 42. – №. 1. – С. 86-92.

31. Баньковская, И.Б. Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции кремний–карбид бора – борид циркония – оксид алюминия / И.Б. Баньковская, А.Н. Николаев, Д.В. Коловертнов, И.Г. Полякова // Физика и химия стекла. – 2018. – Т.44. – №. 5. – С. 509-515.

32. Николаев, А.Н. Исследование морфологии и твёрдости покрытий на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, К.Э. Пугачёв, Д.В. Коловертнов // Физика и химия стекла. – 2019. – Т.45. – №. 2. – С. 196-200.

33. Баньковская, И.Б. Влияние добавок диоксида циркония на жаростойкость покрытий на основе бор- и кремнийсодержащих соединений / И.Б. Баньковская, А.Н. Николаев, Д.В. Коловертнов, Т.М. Ульянова // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – №. 6 ПРИЛОЖЕНИЕ. – С. 41-43.

34. Николаев, А.Н. Синтез и исследование свойств жаростойких покрытий на основе композиции кремний – карбид бора – диборид циркония – диоксид циркония / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов // Физика и химия стекла. – 2020. – Т.46. – №. 6. – С. 649-657.

35. Николаев, А.Н. Влияние наноразмерных частиц оксидов циркония и алюминия на свойства материалов на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, С.Н. Перевислов // Новые огнеупоры. – 2020. – № 8. – С. 18-22.

36. Romine, J.C. New high-temperature ceramic fiber / J.C. Romine // Ceram. Eng. And Sci. Proc – 1987. – Т. 8. – №. 7-8. – P. 755-765.

37. Каблов, Е.Н. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов/ Е.Н. Каблов, Б.В. Щетанов, Ю.А. Ивахненко, Ю.А. Балинова // Труды ВИАМ: электрон. науч.–технич. журн. – 2013. – №2. – Ст.05. – URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 25.12.2022).

38. Dong, W. Fabrication by stereolithography of fiber–reinforced fused silica composites with reduced crack and improved mechanical properties / W. Dong, H. Ma, R. Liu, S. Li, C. Bao, S. Song // *Ceramics International*. – 2021. – Т. 47. – №. 17. – P. 24121-24129.

39. Xiao, K. Influence of fiber coating thickness on microstructure and mechanical properties of carbon fiber–reinforced zirconium diboride based composite / K. Xiao, Q. Guo, Z. Liu, S. Zhao, Y. Zhao // *Ceramic International*. – 2014. – Vol. 40. – P. 1539-1544.

40. Ульянова, Т.М. Оксидные наноструктурные модификаторы для керамических и полимерных композитов / Т.М. Ульянова, П.А. Витязь, Н.П. Крутько, Л.В. Титова, Л.В. Овсеенко // III Международная конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия, Украина, Беларусь» : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2012. – 141 с.

41. Ulyanova, T.M. Nanoparticle formation in the synthesis of nanostructured fibers and powders of refractory oxides / T.M. Ulyanova, N.P. Krut'ko // *International Journal of Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 3. – N 1. – P. 47-56.

42. Красовский, А.Н. Ближний порядок и фрактальная кластерная структура агрегатов микрочастиц титаната бария в композите на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта / А.Н. Красовский, Д.В. Новиков, Е.С. Васина, П. В. Матвейчикова, М. М. Сычев, Н. Н. Рожкова // *Физика твёрдого тела*. – 2015. – Т 57. – №. 12. – С. 2479-2484.

43. Николаев, А.Н. Композиты и покрытия на основе стеклообразующей системы Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной углеродсодержащими материалами / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, Н.Н. Рожкова // *Новые огнеупоры*. – 2021. – №8.– С.50-56.

44. Peng, F. Oxidation resistance of fully dense ZrB₂ with SiC, TaB₂ and TaSi₂ additives / F. Peng, R.F. Speyer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91. – P. 1489–1494.

45. Lü, Z. ZrB₂-SiC laminated ceramic composites / Z. Lü, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Huang, // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32. – P. 1435-1439.
46. Tatarko, P. Influence of rare-earth oxide additives on the oxidation resistance of Si₃N₄-SiC nanocomposites / P. Tatarko, M. Kašiarová, J. Dusza, P. Šajgalík // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – Т. 33. – №. 12. – P. 2259–2268.
47. Баньковская, И.Б. Нанотехнология капсулирования борида циркония при формировании жаростойких покрытий / И.Б. Баньковская, М.П Сёмов, А.Е. Лапшин, Т.Г. Костырева // *Физика и химия стекла*. – 2005. – Т. 31. – № 4. – С. 581-588.
48. Каблов, Е. Н. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Ю. А Ивахненко., Ю. А.Балинова // *Труды ВИАМ*. 2013. №2. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-armiruyuschie-vysokotemperaturnye-volokna-dlya-metallicheskih-i-keramicheskikh-kompozitsionnyh-materialov> (дата обращения: 25.12.2022). Текст: электронный.
49. . Кац, С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / С.М. Кац. – Москва : *Металлургия*, 1981. – 232 с.
50. Фалькевич, Э.С. Технология полупроводникового кремния / Э.С. Фалькевич – Москва : *Металлургия*, 1992. – 408 с.
51. Liu, D.S. Properties of silicon-added, iron-based, slag-free, self-shielded flux-cored wire / D.S. Liu, P. Liu Wei // *Weld J*. – 2015. – Т. 94. – P. 351-357.
52. Dorner, D. Overview of microstructure and microtexture development in grain-oriented silicon steel / D. Dorner, S. Zaefferer, L. Lahn, D. Raabe // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Т. 304. – №. 2. – P. 183-186.
53. Рохов, Е.Д. Мир Кремния / Е.Д. Рохов – Москва : *Химия*, 1990. – 152 с.
54. ГОСТ 5744–85 Материалы шлифовальные из карбида бора. Технические условия. Дата введения 1987.01.01. – Текст: электронный. // *Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов* : [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200016843> (дата обращения: 25.12.2022).

55. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов – Москва : Атомиздат, 1975. – 376 с.
56. Андриевский, Р.А. Микро-и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – №. 6. – С. 549-559.
57. Бибик, И.С. Применение карбида бора в стержнях системы управления и защиты инновационных реакторов на быстрых нейтронах / И.С. Бибик, А.И. Вальцева // Энерго–и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Международная научно-практической конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященная памяти профессора Данилова Н. И. (1945–2015) – Даниловские чтения : Сборник тезисов. Екатеринбург, 2017. – С. 687-691.
58. Гринберг, Е.М. Metallovedenie borosoderzhashchikh konstruktsionnykh staley / Е.М. Гринберг. – Москва : МИСИС, 1997. – 198 с.
59. Nsmelov, D. D. Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / D.D. Nsmelov, S.N. Perevislov // Glass and Ceramics. – 2015. – Т. 71. – №. 9–10. – P. 313-319.
60. Хасанов, А.О. Разработка составов и технологии спарк–плазменного спекания керамических материалов, композитов на основе микро–и нанопорошков B_4C : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Хасанов Алексей Олегович ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск., 2015. – 201 с.
61. Табаров, Ф.С. Получение и свойства волокнистых углеродных материалов для электродов суперконденсаторов : специальность 05.16.09 Материаловедение (металлургия) : диссертация на соискание степени кандидата технических наук / Табаров Фаррух Саддиевич ; Национальный исследовательский технологический университет МИСИС. – Москва, 2019. – 115 с.

62. Кислый, П.С. Карбид Бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Бондарук, Б.Л. Грабчук. – Киев : Наук. Думка, 1988. – 216 с.

63. Елютин, В.П. Высокотемпературные материалы : в 2 томах : Том I. Получение и физико–химические свойства высокотемпературных материалов / В.П. Елютин, В.И. Костиков, Б.С. Лысов [и др.] – Москва : Металлургия, 1973. – 464 с.

64. Войтович, Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики / Р.Ф. Войтович. – Киев : Наук. Думка, 1971. – 220 с.

65. Скрипняк, Е.Г. Керамические нанокompозиты на основе диборида циркония / Е.Г. Скрипняк, Д.В. Лобанов, В.В. Скрипняк, А.С. Яньюшкин, В.А. Скрипняк, Д.А. Рычков // Системы. Методы. Технологии. – № 2(10). – С. 95-98.

66. Житнюк, С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) / С.В. Житнюк // Труды ВИАМ. – 2018. – №8. – С. 81-88.

67. Косолапова, Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений – Москва : Металлургия, 1986. – 928 с.

68. Киянский В. В. Изучение поведения электродов с мембранами на основе соединений циркония / В.В. Киянский., Б.К. Нигметова // Международная конференция «Физико–химический анализ жидкофазных систем». – Саратов : Изд.гос. ун–та., 2003. – 103 с.

69. Предприятие ООО "Русский металл": официальный сайт. – Санкт-Петербург. – URL: <https://rumett.ru/useful/materialy-dlya-proizvodstva-rezhuschih-instrumentov> (дата обращения: 21.03.22). Текст: электронный.

70. Саркисов, А.А. Основы теории и эксплуатации судовых ядерных реакторов / А.А. Саркисов, Л.Б. Гусев, Р.И. Калинин, Под общ. ред. акад. РАН А.А. Саркисова. – Москва : Наука, 2008. – 397 с. — ISBN 978-5-02-036955-9.

71. Иванов, Е.А. Расчетное исследование возможности применения выгорающих поглотителей в ядерных реакторах на быстрых нейтронах КЯЭУ/ Е.А. Иванов, В.А. Тарасов, И.И. Гуров. – Обнинск, 1996. – 21 с.

72. Аппен, А.А. Химия стекла / А.А Аппен. Ленинград : Химия, 1970. – 352 с.

73. Мартаков, И.С. Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Мартаков Илья Сергеевич ; ИХ Коми ИЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2017. – 133 с.

74. Махова, Т.М. Нановолокна как сорбенты для концентрирования органических токсикантов из водных сред / Т.М. Махова, С.Ю. Доронин // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 53. – №. 3. – С. 55-66.

75. Матвеев, А.Т. Получение нановолокон методом электроформования : учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» / А.Т. Матвеев, И.М. Афанасов. – Москва : МГУ, 2010. – 83 с.

76. Балкевич В. Л. Техническая керамика: Учеб. пособие для вузов. – 2ое изд., перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1984. – 256 с.

77. Абызов, А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Ч. 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 / А.М. Абызов // Новые огнеупоры. – 2019. – №. 1. – С. 16-23.

78. Кашеев, И.Д. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие / И.Д. Кашеев, К.К. Стрелков, П.С. Мамыкин. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с. – ISBN 978-5-89594-146-1.

79. Schulz, U. Microstructure of ZrO_2 thermal barrier coatings applied by EB-PVD / U. Schulz, M.Schmücker // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Т. 276. – №. 1–2. – P. 1-8.

80. Ковалевский, В. В. Структурное состояние шунгитового углерода / В.В. Ковалевский // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39. – № 1. – С. 31-35.

81. Khavari–Khorasani, G. The nature of Karelian shungite / G. Khavari–Khorasani, D.G. Murchison // Chemical Geology. – 1979. – Т. 26. – №. 1–2. – P. 165-182.

82. Kwiecinska, B. Physical properties of shungite / B. Kwiecinska, S. Pusz, M. Krzesinska, B. Pilawa // International journal of coal geology. – 2007. – Т. 71. – №. 4. – P. 455-461.

83. Рожков, С.С. Полимерные композиционные материалы с наноразмерным-шунгитовым наполнителем / С.С. Рожков, Н.Г. Панов // Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии : Материалы XXIII молодежной науч.школы-конф., посвящ. памяти чл.-корр. АН СССР К. О. Кратца. Петрозаводск, 2012. – С. 48-51.

84. Николаев, А.Н. Композиты и покрытия на основе стеклообразующей системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной углеродсодержащими материалами / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, Н.Н. Рожкова // Новые огнеупоры – 2021. – №7. – С. 50-56.

85. Патент № 2448899 Российская Федерация, МПК C01B 31/00 (2006.01), C09C 1/44 (2006.01). Способ переработки шунгита : заявл. 05.08.10 : опубл. 27.04.12 / Рожков С. С., Рожкова Н.Н. – 6 с.

86. Губин, С.П. Графен и родственные наноформы углерода / С.П. Губин, С.В. Ткачев. – 3-е изд. – Москва : URSS, Ленанд, 2014. – 101 с.

87. ГОСТ 7885–86 Углерод технический для производства резины. Технические условия : Дата введения 1988–01–01. – Текст: электронный. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200009139> (дата обращения 25.12.2022)

88. Уббелоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис. – Москва : Мир, 1965. – 256 с.

89. Chung, D.L.L. Graphite Review / D.L.L. Chung // J. of Mater. Sci. – 2002. – № 37. – P. 1475-1489.

90. Сорокина, Н.Е. Интеркалированные соединения графита с кислотами: синтез, свойства, применение : специальность 02.00.01 «Неорганическая химия» автореферат диссертации на соискание степени доктора химических наук / Сорокина Наталья Евгеньевна ; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2007. – 25 с.

91. Тарабанов, А.С. Силицированный графит / А.С. Тарабанов, В.И.Костиков. – Москва : Metallurgia, 1977. – 208 с.

92. Мармер, Э.Н. Углеграфитовые материалы: Справочник/ Э.Н. Мармер. – Москва : Metallurgy, 1967. – 320 с.

93. Змий, В.И. Жаростойкие комплексные покрытия на углеродных материалах / В.И. Змий, С.Г. Руденький, В.В. Кунченко, Е.В. Тимофеева, Ю.В. Кунченко, Р.В. Ажажа // Вопросы атомной науки и техники. – 2014. – №2 (90). – С. 158-161.

94. Аскербеков, С.К. Исследования высокотемпературной коррозии SiC покрытия на графите / С.К. Аскербеков, Е.В. Чихрай, Ю.В. Понкратов, Н.Н. Никитенков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 6. – С. 98-108.

95. ГОСТ 17022–81 Государственный стандарт Союза ССР графит Типы, марки и общие технические требования. Дата введения 1982–01–01. – Текст: электронный. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : [сайт] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200024004> (дата обращения: 24.10.2022)

96. Ангелевич, М.М. Углеродистые графитированные изделия : справочник / М.М. Ангелевич, В.П. Соседов. – Москва : Metallurgizdat, 1962. – С. 11.

97. Грудницкий, О.М. Пути снижения удельного расхода графитированных электродов на электродуговых сталеплавильных печах / О.М. Грудницкий, Р.А–Р. Исхаков, В.К. Коробов // Литье и металлургия. – 2011. – №1 (59). – С. 100–101.

98. Патент № 833864 СССР, МКИ³С04В 35/54, С04В 41/04, С04В 41/06. Способ защиты графита от окисления : №277455/29-33 : заявл. 01.06.1979: опубл. 30.05.1981 / Шафоренко М.К., Швец В.И. – 2 с.

99. Патент № 2252191 Российская Федерация, МПК С01В 31/02 (2000.01), С04В 35/52 (2000.01). Способ защиты углеграфитового материала от окисления : № 2004107240/15 : заявл. 12.03.2004 : опубл. 20.05.2005 / Елисеев Ю.С. , Поклад В.А., Шутов А.Н. , Васильев Ю.Н. ,Санкин А.Е. – 6 с.

100. Патент № 1331846 СССР, МКИ С04В 41/06. Состав для покрытия / Баньковская И.Б., Сазонова М.В., Антонова Е.А./ № 3914063. Заявл. 21.06.85. За-рег. 22.04.87. Опубл. 23.08.87. Эрозионностойкие покрытие. – 6 с.

101. А.С. № 1759816 СССР, МКИ³ С04В 35/14. Состав для получения эрозиянностойкого покрытия : 4825227/33 :заявл. 15.05.1990 : опубл. 07.09.1992 / Баньковская И.Б., Сазонова М.В., Мазур Ю.В., Епифановский И.С., Тихонова И.Л., Бондатий Е.И. – 2 с.
102. Патент РФ № 2138466, МПК С04В 41/86 (1995.01) . Состав для защитного покрытия : № 98110121 : заявл. 26.05.98 : опубл. 27.09.99 / Баньковская И.Б., Горбатова Г.Н., Сазонова М.В. – 5 с.
103. Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов. – Москва : Металлургия, 1980. – 495 с.
104. Графит крупно и среднезернистый ГМЗ, ЗОПГ, ППГ. –URL: <https://grafit-garant.ru/grafit/grafit-gmz-zopg-ppg/> (дата обращения 19.09.2022) . – Текст: электронный.
105. Корундовая керамика. – URL: https://dic.academic.ru/dic.nsf/es/79565/КОРУНДОВАЯ_КЕРАМИКА (дата обращения 19.09.2022). – Текст: электронный.
106. Свойства корундовой керамики и преимущества над другими комплекующими. – URL: <https://www.polikor.net/blog/svojstva-korundovoj-keramiki-i-preimushchestva-nad-drugimi-komplektuyushchimi.html> (Дата обращения 17.07.2022) . – Текст: электронный.
107. Эспе, В. Технология электровакуумных материалов Т. 2 Силикатные материалы. / В. Эспе. – Москва : Энергия, 1968. – 448 с.
108. Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения : учебное пособие / Ю.П. Удалов, А.М. Германский, В.А. Жабре, В.Г. Казаков, С.А. Молчанов, Э.Я. Соловейчик. – Санкт-Петербург : Янус, 2001. – 428 с. ISBN 5-9276-0009-3.
109. Баньковская, И.Б. Процессы окисления композиции Кремний–бор–борид циркония в интервале температур 1000–1300 °С / И.Б. Баньковская, И.А. Васильева, Д.В. Коловертнов // Физ. и хим. стекла. – 2012. – Т. 38. – №3. – С. 409–416.

110. Фазовый анализ. – URL:<http://xrd.spbu.ru/research/phase-analysis/> (дата обращения 19.07.2022) . – Текст: электронный.
111. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – 2 издание, дополненное и переработанное. – Москва : МГУ, 1976. – 232с.
112. ISO 1522– 2006 "Paints and varnishes –Pendulum damping test". – URL: <https://www.iso.org/standard/39404.html> (дата обращения 22.07.2022). – Текст: электронный.
113. ГОСТ Р 52166–2003 (ИСО 1522:1998) "Материалы лакокрасочные. Метод определения твёрдости покрытия по маятниковому прибору" Общие технические условия. Дата введения 2010–01–01. – Текст: электронный. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200069422> (дата обращения: 25.12.2022).
114. ГОСТ Р 5233–2021 (ISO 1522: 2006, NEQ) "Материалы лакокрасочные. Метод определения твёрдости покрытия по маятниковому прибору". Дата введения 2022–03–01. – Текст: электронный. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200181452> (дата обращения: 25.12.2022).
115. Справочник конструктора–машиностроителя : в 3 т. Т. 1. / под ред. И. Н. Жестковой . – 8–е изд., перераб. и доп.– Москва : Машиностроение, 2001. – 864 с., ил.
116. Звук–130 Резонансный измерительный прибор неразрушающего акустического контроля качества малогабаритных изделий . – URL: <http://ndtest.ru/zvukc.shtml> (Дата обращения 21.07.2022). –Текст: электронный.
117. ГОСТ 8462–85 «Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе». Дата введения 1985–07–01. – Текст: электронный. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/901700489> (дата обращения: 25.12.2022)

118. Универсальные испытательные разрывные машины серии AG–Xplus . – URL:<https://www.shimadzu.ru/ag-xplus-series> (Дата обращения 23.07.2022). – Текст: электронный
119. ГОСТ 2999–75 «Металлы и сплавы. Метод измерения твёрдости по Виккерсу». Дата введения 1976–07–01. – Текст: электронный. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200004651> (дата обращения: 25.12.2022)
120. Микроскопы технические ПМТ–3М. – URL: <http://www.lomo.ru/production/grazhdanskogo-naznacheniya/mikroskopy/mikroskopy-tekhnicheskie/pmt-3m/> (Дата обращения 27.07.2022) . – Текст: электронный.
121. Чертов, А.Г. Единицы физических величин / А.Г. Чертов. – Москва : Высшая школа, 1977. – 287 с.
122. Батавин, В.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур / В.В. Батавин, Ю.А. Концевой, Ю.Ф. Федорович. – Москва : Радио и связь, 1985. – 264 с., ил.
123. ГОСТ 6433.2–71 «Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении». Дата введения 1972–07–01. – Текст: электронный. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200011887> (дата обращения: 24.10.2019)
124. Атомно–силовой микроскоп NTEGRA II. – URL: <https://www.ntmdt-si.ru/products/atomic-force-microscopes/ntegra-ii> (дата обращения 27.07.2022) . – Текст: электронный.
125. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Джой, Э. Лифшин [и др.] – Москва : МИР, 1984. – 303 с.
126. Аналитический сканирующий электронный микроскоп. Tescan Vega. – URL:<https://tescan.ru/product/skaniruyushchie-elektronnye-mikroskopy/tescan-vega/> (Дата обращения 29.07.2022) . – Текст: электронный.

127. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полуниин [и др.] – Москва : Техносфера, 2009. – 206 с. – ISBN: 9785948362007.
128. ГОСТ 9391–80. «Сплавы твёрдые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры. Дата введения 1983–01–01. – Текст: электронный. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200010115> (дата обращения: 25.12.2022)
129. ГОСТ 24409–80. «Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний». Дата введения 01.01.82. – Текст: электронный. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200011905> (дата обращения: 25.12.2022). – Текст: электронный.
130. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Барре. – Москва : Мир. 1976. – 399 с.
131. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. – Москва : Мир. 1972 – 554 с.
132. Браун, М. Реакции твёрдых тел / М. Браун, Д. Делимор, А. Галвей. – Москва : Мир. 1983 – 359 с.
133. Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – Москва : Химия, 1974 – 224 с.
134. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Р.Ш. Абиев, Е.Е. Бибик, Е.А. Власов [и др.] – Санкт-Петербург : АНО НПО «Профессионал», 2004 – 838с. – ISBN: 5-98371-016-8.
135. Орданьян, С.С. Лабораторный практикум по керметам : Учеб. пособие / С.С. Орданьян, С.С. Семенов, И.Б. Пантелеев. – Ленинград : ЛТИ им. Ленсовета., 1987. – 85 с.

136. Баньковская, И.Б. Кинетический анализ жаростойкости композиций $ZrB_2 - SiC$ / И.Б. Баньковская, В.А. Жабрев // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31. – С. 650-661.
137. Ihsan, V. Thermochemical data of pure substances / V. Ihsan. – 3-rd edition. – Weinheim : VCH, 1995. – 2003 p. – ISBN: 978-3-527-61982-5.
138. Попок, В.Н. Исследование параметров окисления порошков металлов и неметаллов в среде воздуха / В.Н. Попок // МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ. – 2010. – №. 8. – С. 105.
139. Плющ, А.О. Влияние допирования углеродных нанотрубок бором на электрические и электромагнитные свойства фосфатных композитных материалов / А.О. Плющ, А.А. Сокол, К.Н. Лапко, П.П. Кужир, С.А. Максименко, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб // Вестник БГУ. Серия 1. Физика. Математика. Информатика. — 2014. — № 3. — С. 40-46.
140. Николаев, А.Н. Изучение свойств жаростойкого покрытия на основе композиции $Si-B_4C-ZrB_2$ с добавлением волокон Al_2O_3 / А.Н. Николаев, Д.В. Коловертнов, И.Б. Баньковская // Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России (INNO-TECH 2016) : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2016. – С. 82-82.
141. Николаев, А.Н. Исследование термостойкости и морфологии поверхности покрытий на основе композиции $Si-B_4C-ZrB_2$, модифицированной волокнами Al_2O_3 и графитом / А.Н. Николаев // XVI Молодежная научная конференция ИХС РАН : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2017. – С. 29-31.
142. Николаев, А.Н. Исследование структуры поверхности покрытий на основе композиции $Si-B_4C-ZrB_2$ / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, К.Э. Пугачев, Д.В. Коловертнов // «XXVII Российская конференция «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов» : Сборник тезисов. Черноголовка, 2018. – Т. 2. – С. 158-160.

143. Николаев, А.Н. Исследование свойств композиционных материалов состава $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ включающих волокна ZrO_2 и Al_2O_3 / А.Н.Николаев, С.Н Первислов, И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов // Четвёртый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» : Сборник тезисов. Москва, 2018. – С. 542-545.

144. Баньковская И.Б. Формирование стекловидной матрицы в композиционных материалах / Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Николаев А.Н. // Конференция «Стекло: наука и практика» : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2017. – С. 115-116.

145. Баньковская, И.Б. Формирование стекловидной матрицы на основе систем Si-B-ZrB_2 и $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ / И.Б. Баньковская, А.Н. Николаев, Д.В. Коловертнов // Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика (GLASSP2021)» : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2021. – С. 69-70.

146. Коловертнов, Д.В. Электросопротивление композиций и покрытий на основе бор- и кремнийсодержащих соединений в интервале температур 20 – 1000 °С / Д.В. Коловертнов, И.Б. Баньковская, А.Н. Николаев // Физика и химия стекла – 2020. – Т. 46. – №4. – С.1-5.

147. Николаев, А.Н. Жаростойкие покрытия для неметаллических материалов, модифицированные волокнами диоксида циркония / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов // XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2019. – С. 137-138.

148. Баньковская, И.Б. Фазовый состав и морфология поверхности фуллеренсодержащих стеклокерамических покрытий / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов, К.Э. Пугачёв, А.Н. Николаев // XI Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» : Сборник тезисов. Минск, 2019. – С. 16-21.

149. Николаев, А.Н. Исследование жаростойкости покрытий на основе стеклообразующей матрицы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ с добавками углеродсодержащих мате-

риалов / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская // XVII Молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика РАН М.М. Шульца : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2019. – С. 94.

150. Николаев, А.Н. Влияние углеродных добавок на жаростойкость материалов на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, Н.Н. Рожкова // X Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» : Сборник тезисов. Сыктывкар, 2020. – С. 50-51.

151. Николаев, А.Н. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе кремния и борсодержащих соединений, модифицированных оксидными волокнами / А.Н.Николаев, И.Б. Баньковская, С.Н. Перевислов, Д.В. Коловертнов // XVII Всероссийская молодёжная научная конференция с элементами научной школы – Функциональные материалы: синтез, свойства, применение, посвящённая 110-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Н.А.Торопова : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2018 – С. 40-41.

152. Николаев, А.Н. Исследование жаростойкости и механических свойств материалов на основе систем $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ и Si-B-ZrB_2 с добавками оксидов алюминия и циркония / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, С.Н. Перевислов, Д.В. Коловертнов // XIX молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные материалы синтез, свойства, применение» : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2020 – С. 224-225

153. Николаев, А.Н. Исследование механических свойств композиционных материалов состава $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, включающих волокна ZrO_2 и Al_2O_3 / А.Н. Николаев, С.Н. Перевислов, И.Б. Баньковская // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием Новые материалы и перспективные технологии : Сборник тезисов. Москва, 2020 – С.198-199.

154. Патент № 2778741 Российская Федерация, МПК С04В 41/87 (2006.01), С04В 35/58 (2006.01). Способ приготовления шихты для получения температуроустойчивых материалов и покрытий на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$:

№ 2021137100 : заявл. 14.12.2021 : опубл. 24.08.2022 / Баньковская И.Б., Николаев А.Н., Коловертнов Д.В. – 6 с.

155. Perevislov, S. N. Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials / S.N. Perevislov // *Refract. Ind. Ceram.* – 2019. – Vol. 60. – № 3. – P. 168-173.

156. Perevislov, S.N. Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives / S.N. Perevislov, A.S. Lysenkov, D.D. Titov, M.V. Tomkovich, K.A. Kim, M.G. Frolova, Yu.F. Kargin, I.S. Mel'nikova // *Glass and Ceramics.* – 2019. – Vol. 75, № 9/10. – P. 400-407.

157. Николаев, А.Н. Изучение микроструктуры и фазового состава стекло-керамической системы Si-B₄C-ZrB₂/ Николаев А. Н., Степичев Е.С., Баньковская И.Б // VII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» : Сборник тезисов. Ростов-на-Дону, 2022. – С. 691-693.

158. Перевислов, С.Н. Изучение физико-механических характеристик композиционного материала ZrB₂-Si / С.Н. Перевислов, И.Б. Баньковская, А.Н. Николаев, Д.В. Коловертнов // XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2019. – С. 141-143.

159. Kim, J. Y. R-curve behaviour and microstructure of liquid-phase sintered α -SiC / J. Y. Kim, H. G. An, Y. W. Kim, M. Mitomo // *J. Mater. Sci.* – 2000. – Vol. 35, № 15. – P. 3693-3697.

160. Перевислов, С.Н. Физико-механические характеристики композиционных материалов в системе ZrB₂-Si/ С.Н. Перевислов, И.Б. Баньковская, А.Н. Николаев, Д.В. Коловертнов // Новые огнеупоры – 2020. – №6. – С. 22-29.