

На правах рукописи



Овсиенко Алексей Игоревич

УДАРОПРОЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ БОРА И КРЕМНИЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
кандидат технических наук,
Румянцев В.И.

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» и в ООО «Вириал» (Санкт-Петербург)

Научный руководитель: **Румянцев Владимир Игоревич**, кандидат технических наук

Официальные оппоненты: **Герашенков Дмитрий Анатольевич**, доктор технических наук, федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», начальник лаборатории

Разумов Николай Геннадьевич, доктор технических наук, доцент, федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор

Ведущая организация **Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт материалов имени Д.И. Менделеева»**

Защита состоится 11 декабря 2024 года в 16.00 на заседании диссертационного совета 24.2.383.02, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/502>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

Актуальность темы исследования. Карбид бора (B_4C) занимает особое место в группе высокотвердых тугоплавких неметаллических материалов, обладая уникальным сочетанием свойств, таких как большая твердость, малая плотность, большой модуль упругости, коррозионная стойкость, способность поглощать нейтроны. Благодаря такому сочетанию свойств карбид бора является одним из наиболее перспективных материалов для применения в атомной энергетике, износостойких деталях, а также для создания эффективных систем бронезащиты. Расширение областей применения конструкционной керамики на базе B_4C требует оптимизации всех процессов керамической технологии, которые способствуют получению керамики с планируемой структурой и свойствами, обеспечивающими её надежное практическое применение.

Ранее технология керамики на основе B_4C осуществлялась применением горячего прессования, но этот способ весьма затратный и ограничен в габаритах и форме получаемых изделий. В настоящее время на стадии активного развития находится способ реакционного спекания изделий из карбида кремния (РКК) и карбида бора (РКБ). Полученный композиционный керамический материал на основе карбида бора характеризуется малой плотностью и содержит фазы кремния (Si), карбида кремния (SiC), сложного карбида на основе карбида бора ($B_{4-x}Si_yC$) и карбида бора (B_4C). По сравнению с горячепрессованным карбидом бора РКБ имеет меньшую твердость и износостойкость, но при этом обладает значительно более низкой ценой и другими преимуществами, связанными с технологией реакционного спекания. Основной проблемой является подавление реакции кремния с карбидом бора, приводящей к снижению доли B_4C , росту содержания твердого раствора $B_{12}(C,Si,B)_3$ и β - SiC , увеличению размера частиц β - SiC , что снижает уровень физико-механических и баллистических свойств конечного материала. Реализация различных технологических параметров (исходный состав, дисперсность, легирование пропитывающего расплава кремния) позволит нивелировать данные факторы.

Степень ее разработанности. Разработки в области создания керамики из РКБ ведутся достаточно давно и начаты почти одновременно с получением реакционноспеканного карбида кремния (РКК). В работах многих исследователей описаны процессы взаимодействия между карбидом бора и расплавом кремния, объяснены механизмы образования оболочки на частицах карбида бора, состоящей из твердого раствора $B_{4-x}Si_yC$, проведены исследования, устанавливающие связь между отдельными параметрами технологии получения РКБ и характеристиками, в том числе динамическими, получаемых керамик броневое назначения. Несмотря на большой массив исследований, приведенный в вышеперечисленных работах, в них отсутствует экспериментальные данные баллистических испытаний бронезащитных элементов из РКБ, что не позволяет определить взаимосвязь между параметрами керамики (структура, свойства) и ее баллистическими характеристиками.

Поэтому представляло интерес рассмотреть возможность создания ударопрочных композиционных материалов на основе системы $B_4C-SiC-B_{4-x}Si_yC-Si$, полученных способами горячего прессования и реакционного спекания при различных значениях технологических параметров.

Цели и задачи. Целью данной работы является исследование взаимодействия и разработка технологии ударопрочных композиционных материалов на основе систем с участием карбидов бора и кремния.

Задачи исследования:

– теоретическое обобщение научно-исследовательских работ в области материаловедения керамических функциональных материалов на основе карбидов бора и кремния,

полученных разными методами, анализ взаимодействия компонентов в процессе реакционного спекания композитов $B_4C-SiC-Si$;

- экспериментальное опробование различных методов получения композиционных материалов на основе карбидов бора и кремния;
- исследование и анализ структуры полученных композиционных материалов;
- исследование физико-механических, баллистических и функциональных характеристик спеченных композиционных материалов.

Научная новизна. Теоретически обоснованы параметры технологии и экспериментально реализованы методы получения композиционных материалов на основе карбидов кремния и бора.

На основе проведенных исследований экспериментально подтверждено влияние температуры силицирования и дисперсности исходных компонентов на протекание процесса реакционного спекания керамики на основе карбида бора. Показано, что введение в исходную шихтовую смесь технического углерода и добавки карбида бора (до 5 мас. %) в расплав кремния приводит в процессе реакционного спекания к подавлению реакции между частицами карбида бора и расплавом кремния, и повышению прочности, трещиностойкости и броневой стойкости.

Изделия из РКБ показали перспективность их применения в конструкциях атомных реакторов, доказана их низкая степень деградации при воздействии радиации и стойкость к растрескиванию при высоком уровне степени захвата быстрых нейтронов.

Научная новизна работы подтверждается получением патента Российской Федерации № 2621241 «Наноструктурированный композиционный материал на основе карбида бора и способ его получения».

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработанные в диссертационном исследовании материалы на основе карбидов бора и кремния обладают комплексом физико-механических свойств, который позволяет рекомендовать их для изготовления образцов для работы в условиях высокоскоростных динамических нагрузок. Определены научно-обоснованные параметры технологии броневой керамики, что позволило организовать ее производство в ООО «Вириал».

Проведенные испытания композиционных керамических материалов с использованием карбида кремния и карбида бора позволяют рекомендовать их для конструирования облегченных броневых структур.

Методология и методы исследования. Обработка результатов экспериментов проводилась в соответствии с ГОСТ Р 8.736-2011. Для определения комплекса физико-механических свойств использовали методики по ГОСТ (подготовка шлифов – ГОСТ 9391–80, плотность спеченных материалов – ГОСТ 20018–74, предел прочности при изгибе – ГОСТ 20019-74, твердость по Виккерсу – с использованием твердомера Falcon-508 (твердость по Виккерсу) и ПМТ-3 (микротвердость) по ГОСТ 9450-76. Модуль упругости определяли динамическим методом на приборе «Звук–130» по ГОСТ 25095-82. Определение коэффициента интенсивности критических напряжений (коэффициента трещиностойкости K_{Ic}) проводили по методике № 09/0100302-2010/2012 (сертифицировано РосНАНО, метрологический центр) при индентировании пирамидой Виккерса материалов в процессе измерения твердости. Структура материала изучалась с использованием материаловедческого микроскопа Leica-DM-2500-M с автоматическим анализатором изображения «ВидеоТест-Структура 5.2», сканирующих (растровых) электронных микроскопов JSM 6460, JSM 7001F в комплексе с рентгеновским микроанализатором EDAX, модель FP 2012/12. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре «Дрон-4». Определение баллистических характеристик керамик проводили параллельно

по двум методикам – первая, аналогичная оценке глубины проникновения DoP (depth of penetration) в Санкт-Петербурге на испытательном стенде «Ржевский полигон», вторая – на исследовательской базе РЦИ СИЗ ОАО ИИ Стали» по определению безразмерного параметра задержки проникания элементов снаряда в материал ($n_{пр}$).

Положения, выносимые на защиту.

1. Способ очистки исходных порошков карбида кремния, позволивший существенно улучшить физико-механические и баллистические характеристики образцов керамики из РКК.

2. Методы получения образцов бронекерамики на основе реакционноспеченного карбида бора, обладающие новизной и технической реализуемостью.

3. Результаты экспериментов по определению структуры, комплекса физико-механических и баллистических свойств композиционных материалов на основе карбида бора.

4. Фазаобразование в процессе реакционного спекания керамики $B_4C-SiC-Si(Al)$.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность экспериментальных результатов и сделанных на их основе выводов подтверждается согласующимися между собой данными, полученными различными и независимыми современными физико-химическими методами анализа. Сформулированные в работе выводы научно обоснованы и соответствуют современным научным представлениям.

Результаты диссертационной работы представлены II Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», 2010 г. (г. Киев); научной конференции «Традиции и инновации», посвященной годовщине образования Санкт-Петербургского государственного института (технического университета), 2013, 2016, 2017 гг. (г. Санкт-Петербург); XX Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», 2013, 2016 гг. (г. Обнинск); научно-технической конференции молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ», 2014, 2015, 2017-2019 гг. (г. Санкт-Петербург); 11-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», 2014 г. (г. Минск); XIV Международной конференции молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», 2015 г. (г. Санкт-Петербург); Международной научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», 2015, 2017, 2019 гг. (г. Ялта); European Materials Research Society Fall Meeting, Symposium ZU, Symposium D, 2016, 2017 гг. (Электронный ресурс); научно-практическом Симпозиуме «Актуальные проблемы проектирования, изготовления и испытания средств бронезащиты», 2016 г. (г. Ялта); Научно-практической конференции «Актуальные вопросы применения композитных материалов в военной технике и народном хозяйстве», 2018 г. (г. Ялта); XVIII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы разработки и применения бронезащитных и конструкционных композитных материалов», 2021 г. (г. Ялта); XX Всероссийской конференции «Диагностика высокотемпературной плазмы», 2023 г. (г. Сочи); Международной Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (ICRAF-2024), 2024 г. (г. Звенигород).

По результатам исследований, изложенных в диссертации, опубликовано 41 печатная работа, в том числе 12 научных статей, из них 3 статьи в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus, Springer) и 2 статьи в

рецензируемых журналах по списку ВАК РФ, 27 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях, 1 патент РФ, 1 учебное пособие.

Основное содержание работы

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор научно-технической литературы, содержащей сведения о свойствах и способах получения карбида бора, получении керамики на основе карбида бора, включая способы консолидации. Изучено современное состояние и тенденции развития керамической брони в мире, способы оценки баллистической эффективности бронекерамики, приведены характеристики бронекерамики от различных производителей.

Во второй главе приведено описание оборудования и материалов, используемых в научном исследовании. Описаны методики анализа структурных и функциональных характеристик, свойств изготовленных образцов.

В третьей главе диссертационной работы приведены результаты изготовления и исследований материалов на основе реакционноспеченного карбида кремния.

Основным преимуществом керамической брони на основе карбида кремния, помимо высокой твердости и прочности на сжатие, является существенно меньшая плотность на единицу площади по сравнению с металлической броней из специальных видов стали, благодаря чему экономия веса бронезащиты может достигать 50% и более.

Предпочтение на сегодняшний день отдается материалам на основе реакционноспеченного карбида кремния (РКК), которые, помимо существенно меньшей стоимости, по сравнению с горячепрессованным или спеченным карбидом кремния обладает меньшей хрупкостью, что обеспечивают улучшенную защиту от многократных попаданий, в отличие от других видов SiC-керамики. Кроме того, технология получения РКК позволяет изготавливать сложнопрофильные изделия большой площади.

Для исследования влияния примесей углерода в исходном порошке карбида кремния производства ОАО «Волжский абразивный завод» (ВАЗ) на физико-механические характеристики РКК было приготовлено несколько составов с неочищенными и очищенными порошками (1 – смесь частиц SiC, производства «Saint Gobain» (SG), дополнительно измельченных в струйных мельницах и отличающихся сферической формой; 2 – смесь частиц SiC осколочной формы, производства «ВАЗ»; 3 – смесь частиц SiC осколочной формы очищенных от примесей углерода, производства «ВАЗ»;.), а также состав с порошками производства «SG» – для сравнения (4 – смесь мелкозернистых частиц SiC, производства «SG»; 5 – смесь частиц SiC осколочной формы производства «SG»). Карбид кремния производства «SG» отличается наличием меньшего количества примесей. Во все исходные составы добавлялся сажевый пигмент, имеющий удельную поверхность порядка 100 м²/г.

Физико-механические характеристики образцов керамики различных составов (табл. 1) приблизительно одинаковые, за исключением состава 2.

Низкий уровень предела прочности образцов состава 2 связан с наличием в структуре материала крупных частиц, состоящих из свободного углерода в оболочке из карбида кремния, которые являются концентраторами напряжений в керамике и приводят к ее преждевременному разрушению при приложении нагрузки.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики спеченных образцов РКК в зависимости от исходного состава

Состав	Кажущаяся плотность образца, г/см ³	Предел прочности на изгиб, МПа	Модуль упругости, ГПа
1	3,086±0,006	330±10	407±4
2	3,076±0,006	240±8	396±4
3	3,077±0,006	310±10	402±4
4	3,073±0,006	370±10	404±5
5	3,073±0,006	360±10	394±8

Модуль упругости и плотность у всех материалов сопоставимы, несмотря на то, что структуры материалов отличаются как по зерновому составу (состав 4), так и по наличию дефектов (состав 2), т. е. являются структурно нечувствительными. Таким образом, параметры плотности и модуля упругости не могут быть приняты как единственные отбраковочные признаки для образцов бронезащитных элементов.

Баллистические испытания промышленно выпускаемых и опытных составов из РКК проведены на образцах с габаритными размерами 50×50×9 мм. В ходе исследований баллистических характеристик использовались две методики отстрела, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты баллистических испытаний бронезащитных элементов из РКК в зависимости от исходного состава SiC-порошка

Состав	«Ржевский полигон»			«НИИ Стали»	
	Выборка, шт.	Среднее количество пробитых слоев алюминия, шт.	Среднее значение глубины вмятины на последнем листе, мм	Выборка, шт.	Среднее время задержки проникновения пули в керамику (n_{np})
1	8	0,75±0,3	8,47±0,22	5	16,1±0,2
2	8	1,3±0,3	9,06±0,22	5	13,8±0,2
3	8	0,75±0,3	8,70±0,22	5	16,4±0,2
4	8	0,9±0,3	8,30±0,22	5	16,3±0,2
5	8	0,55±0,3	8,30±0,22	5	17,0±0,2

По полученным результатам испытаний можно сделать следующие выводы:

1. Обе методики баллистических испытаний показали сопоставимые результаты.
2. Бронематериал, полученный из исходного отечественного сырья производства «ВАЗ», дал худший результат по пробитию. Таким образом, наличие включений свободного углерода снижает бронестойкость керамики, несмотря на довольно высокие физико-механические свойства.
3. Организация процесса очистки исходных порошков карбида кремния производства «ВАЗ» от примесей свободного углерода позволила существенно улучшить баллистические характеристики образцов керамики.
4. Не выявлено влияние размера и формы частиц исходного SiC на баллистические свойства бронезащиты.

Проведенные на испытательном стенде «Ржевский полигон» баллистические испытания керамических плит размером 200×200×30 мм и 100×100×30 мм, изготовленных из очищенного порошка производства ВАЗ и подслоем алюминиевого листа толщиной 40 мм, показали влияние размерного фактора бронезлемента из РКК. Обстрел бронезлемента, закрепленного на стапеле, проводился из баллистического ствола (калибр 14,5 мм) с расстояния 15 м. После проведения выстрела выявлено разрушение керамических пластин, при этом под плитками 100×100×30 мм выявлено незначительное разрушение поверхности алюминия глубиной 7-8 мм и без деформации внутренней поверхности алюминия. Тогда как под плитками 200×200×30 мм никакого разрушения и деформации алюминиевого листа не зафиксировано.

В результате на производственной базе ООО «Вириал» освоен промышленный выпуск всех востребованных российскими заказчиками бронезлемента из реакционноспеченного карбида кремния: шары, цельебсы, плоские и радиусные плитки различной формы, а также профильные элементы размером до 200 мм и толщиной до 50 мм согласно ТУ 1915-025-23042805-2012.

В работе проведена сравнительная оценка технологий изделий из композиционных порошковых материалов на основе карбида кремния для применения в триботехнических узлах и прогноз развития требований к эксплуатационным и физико-механическим характеристикам триботехнических порошковых материалов.

С целью определения особенностей производства порошковых материалов на основе карбида кремния был проведен анализ следующих способов производства: реакционное спекание, свободное твердофазное спекание, свободное жидкофазное спекание. В табл. 3 приведены физико-механические свойства и микроструктура керамических материалов из карбида кремния, полученных с использованием различных методов спекания, в сравнении со свойствами зарубежных аналогов – германских компаний CeramTek и H.C. Starck Ceramics GmbH & Co. Следует отметить, что физико-механические свойства керамики из карбида кремния, полученной в ООО «Вириал» для изделий триботехнического назначения, находятся на уровне свойств известных мировых аналогов.

Таблица 3 – Физико-механические свойства и микроструктура SiC-керамики, спеченной различными методами

Свойство	Вид спекания					
	Реакционное спекание		Свободное спекание			
			твердофазное		жидкофазное	
	ООО «Вириал»	Rocar® SiC (CeramTek)	ООО «Вириал»	Starceram S (HC Starck)	ООО «Вириал»	Starceram LP (HC Starck)
Плотность, г/см ³	3,08	3,07	3,15	>3,1	3,23	3,28
Прочность при изгибе, МПа	390	340	400	395	525	380
Твердость HV, ГПа	26	–	26	25	24	22
Трещиностойкость, МПа/м ²	3,5	4,0	3,5	3,0	4,5	4,5
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	160	120	110	100	80	80
Коэффициент термического расширения. 10 ⁻⁶ /К	3,5	3,4	4,3	5,0	5,3	4,0

С использованием твердофазного спекания получается однофазный материал, что определяет его высокие физико-механические характеристики и высокую химическую стойкость, в том числе и в щелочных средах. Жидкофазное спекание предусматривает в исходном порошке значительное количество оксидных добавок, которые приводят к снижению коррозионной стойкости, особенно в щелочных средах.

В четвертой главе диссертационной работы приведены результаты исследований технологии и свойств керамических композиционных материалов на основе карбида бора.

Главной задачей при получении РКБ является подавление реакции между частицами карбида бора и расплавом кремния на стадии силицирования (пропитки кремнием). В данном исследовании это предполагается достигнуть за счет:

- снижения температуры силицирования и времени изотермической выдержки;
- введения добавки карбида бора (до 5 мас. %) в расплав кремния;
- введение технического углерода в исходную шихтовую смесь.

Исходный зерновой состав частиц карбида бора подбирался таким образом, чтобы содержание карбида бора в отпрессованной заготовке было максимальным. Для этого использовались порошки карбида бора марки F150 – основная фракция 75-106 мкм, шлифпорошки карбида бора марок M40 и M5 с размером основной фракции 28-40 и 3-5 мкм. Для запланированных исследований на основе вышеупомянутых порошков карбида бора были приготовлены различные смеси порошков (см. табл. 4). В состав 2 добавлялся технический углерод с удельной поверхностью порядка 100 м²/г. При смешении наноразмерные частицы технического углерода равномерно распределяются по поверхности зерен карбида бора, что при взаимодействии с расплавом кремния способствует формированию в микроструктуре наноразмерных зерен вторичного карбида кремния.

Таблица 4 – Исходные составы исходных для получения керамик на основе РКБ

Состав	Исходные компоненты			
	Карбид бора			Технический углерод
	F150	M40	M5	
1	60,0	15,0	25,0	–
2	54,0	13,5	22,5	10,0

Из приготовленных составов одноосным прессованием при давлении 40 МПа формовались образцы заготовок бронезащитных элементов (плитки 50×50×10 мм). В качестве связующего использовалась фенольная смола, которая также служила дополнительным источником углерода.

Полученные заготовки после сушки подвергались силицированию в графитовой печи сопротивления в вакууме. Силицирование, с целью оценки влияния температуры на конечные параметры керамики, проводили в течение 60 минут при температурах 1450 °С, 1550 °С, 1650 °С. После силицирования образцы подвергались пескоструйной обработке и затем определялись плотность, упругие свойства, прочность при изгибе, фазовый состав, параметры трещиностойкости и микроструктура.

Все образцы, судя по данным РФА, состояли из четырех фаз: исходный В₄С, твердый раствор В₁₂(С, Si, В)₃, β-SiC и остаточный Si (рис. 1).

В отличие от физико-механических свойств, структура конечной керамики (морфология и распределение этих фаз) чувствительна как к изменению состава исходной шихты, так и к росту температуры силицирования. Объемное количество исходных зерен В₄С с увеличением температуры уменьшается, а объем твердого раствора В₁₂(С, Si, В)₃ за-

кономерно растет. Образование кристаллов β -SiC происходит как за счет введенного технического углерода, так и за счет выделяющегося углерода при образовании на поверхности зерен B_4C твердого раствора $B_{12}(C,Si,B)_3$, что заметно по существенному «разъеданию» зерен крупной фракции карбида бора у состава 1.

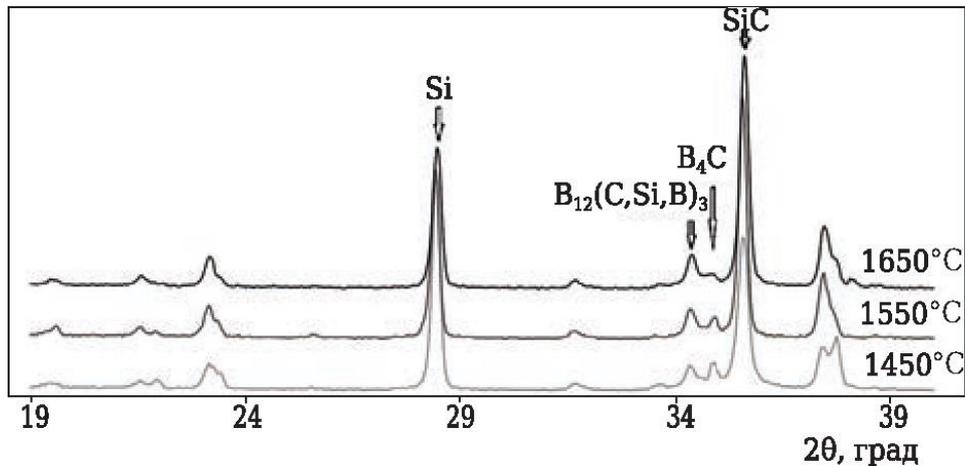


Рис. 1 – Дифрактограммы образцов РКБ спеченных при разных температурах

В отличие от физико-механических свойств, структура конечной керамики (морфология и распределение этих фаз) чувствительна как к изменению состава исходной шихты, так и к росту температуры силицирования. Объемное количество исходных зерен B_4C с увеличением температуры уменьшается, а объем твердого раствора $B_{12}(C,Si,B)_3$ закономерно растет. Образование кристаллов β -SiC происходит как за счет введенного технического углерода, так и за счет выделяющегося углерода при образовании на поверхности зерен B_4C твердого раствора $B_{12}(C,Si,B)_3$, что заметно по существенному «разъеданию» зерен крупной фракции карбида бора у состава 1.

Следует отметить вид и локализацию образующегося β -SiC: при низких температурах в виде наноразмерных кристаллов, армирующих кремниевую матрицу при высоких температурах в виде отдельных пластинчатых зерен (рис. 2). Образованные зерна β -SiC растут с увеличением температуры силицирования и достигают $d \sim 100$ мкм и более, нарушая равномерность структуры материала.

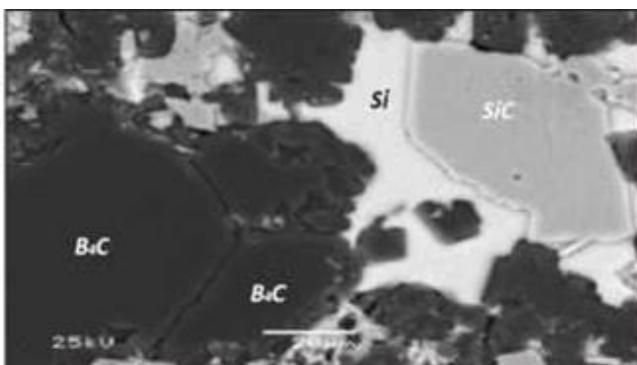


Рис. 2 – Структуры РКБ, зерна β -SiC при температурах 1550-1650 °С (отдельные пластинчатые зерна)

Все элементы структуры в большей или меньшей степени реализуются, синтезированные как при 1450 °С, так и при 1650 °С. Зерна крупной фракции B_4C состава 1 более «разъеданы» и не имеют четкой огранки в сравнении с зернами крупной фракции B_4C состава 2 с введенным техническим углеродом. Объемное содержание образовавшегося вторичного карбида кремния у состава 1 существенно меньше, чем у состава 2, что объясняет низкую плотность состава 1.

Физико-механические свойства образцов керамических материалов одного состава при различных температурах меняются незначительно, несмотря на то, что структуры

материалов отличаются. Плотность и модуль упругости с введением технического углерода возрастают (табл. 5). Результаты баллистических испытаний исследуемых материалов по двум методикам представлены в табл. 6.

Таблица 5 – Физико-механические свойства керамик на основе РКБ

Состав	Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа
1	1450	2,55-2,57	370-380	260-290
1	1550	2,55-2,57	360-370	260-270
1	1650	2,55-2,57	360-370	250-260
2	1450	2,63-2,65	415-425	260-300
2	1550	2,63-2,65	400-410	250-280
2	1650	2,63-2,65	390-405	240-270

Таблица 6 – Результаты баллистических испытаний бронезащитных элементов из РКБ

Состав	Температура спекания, °С	«НИИ Стали»		«Ржевский полигон»		
		Выборка, шт.	Среднее время задержки проникновения пули в керамику ($n_{пр}$)	Выборка, шт.	Среднее количество пробитых слоев алюминия, шт.	Среднее значение глубины вмятины на последнем листе, мм
1	1450	5	13,6±0,2	8	2,12±0,3	9,13±0,22
1	1550	5	12,7±0,2	8	2,27±0,3	9,31±0,22
1	1650	5	11,2±0,2	8	2,34±0,3	9,40±0,22
2	1450	5	18,2±0,2	8	0,83±0,3	7,25±0,22
2	1550	5	17,5±0,2	8	1,00±0,3	7,54±0,22
2	1650	5	16,1±0,2	8	1,78±0,3	8,56±0,22

По полученным результатам испытаний можно сделать следующие выводы:

- несмотря на довольно высокий уровень физико-механических свойств, состав 1 продемонстрировал худший результат по безразмерному времени задержки проникновения пули в керамику. При этом, обе методики баллистических испытаний керамик состава 2 показали сопоставимые результаты;

- установлено, что добавление технического углерода в состав шихты для получения реакционноспеченного карбида бора повышает уровень баллистических свойств материала, который становится альтернативой горячепрессованному карбиду бора, обладая всеми преимуществами реакционного спекания. Кроме того, установлен факт снижения уровня баллистических свойств при повышении температуры силицирования.

Серия экспериментов посвящена анализу фазового состава, свойств и показателей структуры образцов РКБ, полученных с использованием различных технологических параметров и исходных составов. Основной задачей при подборе составов исходных порошков являлась оценка влияния следующих факторов:

- плотности прессовок, т. е. доли свободного Si в конечном материале;
- размера частиц порошков В₄С;
- отсутствия или наличия в составе исходной смеси различного количества технического углерода.

Экспериментальные составы приведены в табл. 7, 8.

Составы полидисперсных смесей подбирались таким образом, чтобы после стадии формования образцы имели низкую пористость заготовки с целью минимизации содержания структурно-свободного кремния после стадии РС. Используемый технический углерод имел развитую удельную поверхность около 100 м²/г, а подобранные условия смешения обеспечивали равномерное распределение частиц углерода по поверхности зерен В₄С.

Таблица 7 – Составы исходных композиций, мас. %

Состав	В ₄ С			Технический углерод
	F150	F280	F1200	
1	-	-	93,0	7,0
2	93,0	-	-	7,0
3	61,5	15,5	26,0	-
4	54,0	14,0	22,0	7,0
5	51,0	13,0	21,0	15,0
6	-	60,0	33,0	7,0
7	-	65,0	35,0	-

Таблица 8 – Дисперсность порошков В₄С

Марка	Размер основной фракции, мкм
F150	75-106
F280	36,5-44,5
F1200	3,0-4,5

Реакционное спекание сформованных образцов осуществляли в вакууме при 1450, 1550 и 1650 °С. Пропитку осуществляли чистым расплавом Si и с добавкой 5 % мас. В₄С с целью снижения

взаимодействия между исходными частицами В₄С и расплавом Si. На полученных образцах исследовали структуру, фазовый состав и физико-механические характеристики.

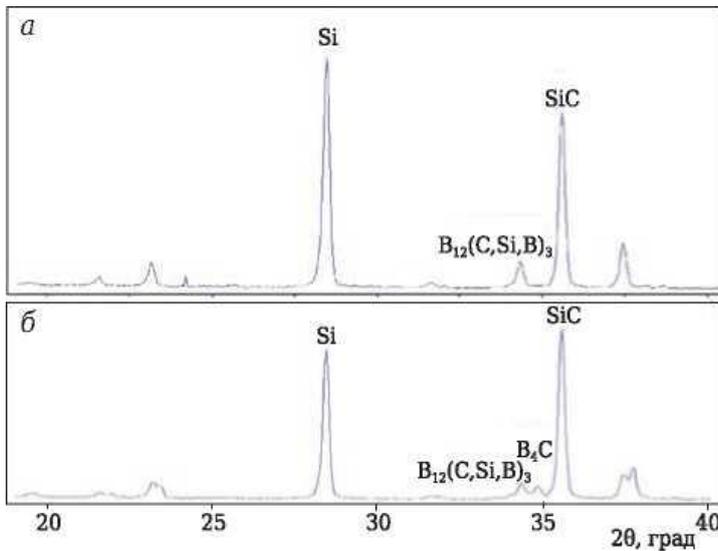
В результате реакции В₄С с расплавом Si образуется твердый раствор В₁₂(C,Si,B)₃ и выделяется углерод, который при дальнейшей реакции с расплавом Si преобразуется в частицы β-SiC. В результате конечный материал состоял из 4 фаз: исходный В₄С, твердый раствор В₁₂(C,Si,B)₃, β-SiC и остаточный Si. С ростом температуры РС реакции взаимодействия с расплавом Si усиливаются, что приводит к снижению содержания В₄С, увеличению содержания β-SiC, твердого раствора В₁₂(C,Si,B)₃ и Si в конечном материале.

Результаты РФА анализа образцов РКБ составов 1 и 2, полученных при 1550 °С, показали, что размер исходных частиц В₄С также влияет на фазовый состав конечного материала. Частицы В₄С фракции F1200 полностью растворялись в расплаве Si с образованием твердого раствора В₁₂(C,Si,B)₃, в то время как частицы фракции F150 реагировали с расплавом Si лишь частично, образуя на поверхности частиц В₄С оболочку из твердого раствора В₁₂(C,Si,B)₃, которая препятствовала дальнейшей реакции между В₄С и Si (рис. 3). С увеличением температуры РС наблюдается перекристаллизация и рост частиц β-SiC, размер которых может превышать 100 мкм, что подтверждают результаты СЕМ-анализа и микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4).

С ростом температуры РС, как и в случае с частицами в форме многогранников, наблюдается рост размера частиц β-SiC пластинчатой формы при температуре РС 1450 °С. При 1550 °С на поверхности частиц карбида бора видны хорошо сформированные частицы β-SiC пластинчатой формы. В структуре образцов РКБ, полученных при 1650 °С, также зафиксированы частицы β-SiC в форме многогранников размером ~50 мкм, которые могли образоваться как за счет перекристаллизации частиц β-SiC пластинчатой формы, так и за счет реакции расплава кремния с углеродом, который получается при пиролизе бакелитового лака, вводимого в качестве связующего на стадии формования образцов.

Источник углерода в составе исходной смеси не только влияет на морфологию зерен частиц β-SiC, но и препятствует растворению В₄С в расплаве Si. При растворении В₄С в

расплаве Si (в первую очередь растворяются наиболее мелкие частицы) в момент достижения перенасыщения раствора на поверхности крупных частиц исходного B_4C осаждаются частицы твердого раствора $B_{12}(C,Si,B)_3$, образуя структуру ядро-оболочка (рис.5, а).



а – состав 1; б – состав 2

Рис. 3 – Дифрактограммы образцов, полученных при температуре РС 1550 °С

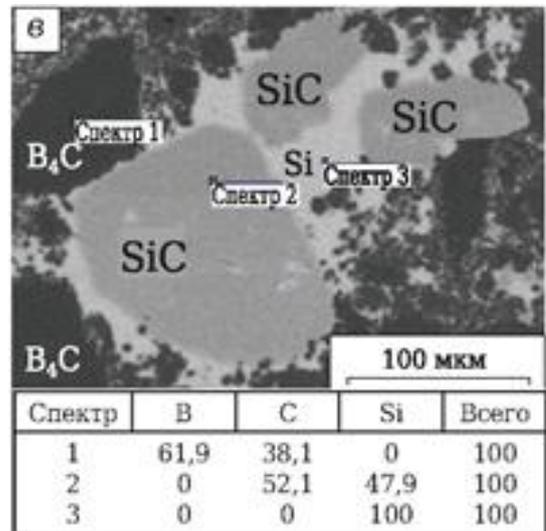
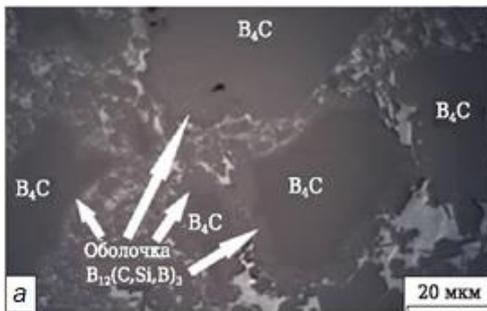


Рис. 4 – Микроструктура образца состава 4 после РС при температуре 1650 °С



а – состав 3, на зернах B_4C видна структура ядро – оболочка;
б – состав 4, зерна B_4C без структуры ядро – оболочка

Рис. 5 – Микроструктура образцов после РС при 1550 °С

Подавление данной реакции (введение в исходную смесь источника углерода, снижение температуры РС, введение в расплав Si источника бора) приводит к минимизации толщины образующейся на поверхности частиц B_4C оболочки из твердого раствора или к ее отсутствию (рисунок 5, б).

Следует отметить, что использование в составе исходной смеси источника углерода с развитой удельной поверхностью, введение в расплав Si 5 % B_4C , а также низкая температура РС позволяют сохранить в структуре конечного материала исходные мелкозернистые частицы B_4C и получить частицы β -SiC в виде наноразмерных кристаллов, армирующих кремниевую матрицу (рис. б), позволяя получить достаточно высокий уровень физико-механических характеристик для данного типа керамик (табл. 9).

Исследование физико-механических свойств показало влияние ряда параметров на свойства образцов. Значения плотности ρ и модуля упругости E зависят от соотношения SiC, B_4C и Si в конечном материале.

Таблица 9 – Физико-механические свойства образцов РКБ, температура РС 1450 °С

Параметр	Значение
Плотность, г/см ³	2,63-2,66
Микротвердость, ГПа	38-42
Прочность при изгибе, МПа	300-350
Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	3,0-4,0
Модуль упругости, ГПа	400-410

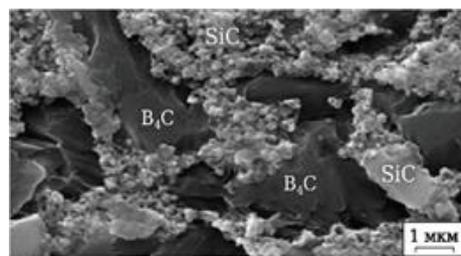


Рис. 6 – Микроструктура образцов состава 4 после травления, температура РС 1450 °С

Отметим, что на ρ и E влияет только фазовый состав материала. На твердость HV главным образом влияет количество Si в материале, как наименее твердой фазы, с увеличением доли которой HV снижается. Подробные исследования трещиностойкости в рамках данной работы не проводились. Для образцов составов 4 и 6, полученных при различных температурах РС, K_{IC} составил 3,9-4,2 МПа·м^{1/2}. Высокий уровень K_{IC} РКБ в сравнении с другими керамическими материалами на основе B₄C и SiC объясняется наличием структурных напряжений, которые вызваны различием ТКЛР B₄C ($5,7 \cdot 10^{-6}/K$), SiC ($3,9 \cdot 10^{-6}/K$) и Si ($3,1 \cdot 10^{-6}/K$), что приводит к объемному сжатию включений кремниевой фазы, повышению плотности дислокаций и повышению пластичности Si.

Исследование $\sigma_{изг}$ образцов показало, что количество свободного кремния и морфология частиц β -SiC незначительно влияют на прочность, значения $\sigma_{изг}$ оказались сопоставимы для образцов, содержащих в исходной смеси технический углерод, и образцов аналогичного состава, но без технического углерода. Значение $\sigma_{изг}$ главным образом зависит от размера частиц B₄C и SiC. Данную закономерность можно объяснить тем, что увеличение размера частиц приводит к увеличению размера дефектов на границах зерен, размер которых соизмерим с зерном керамики.

Проведенные исследования положены в основу серийного производства на базе ООО «Вириал» опытных партий броневых элементов из реакционноспеченного карбида бора в соответствии с разработанными ТУ 3988–026–23042805. Опытная партия броневых керамических образцов прошла успешные испытания на исследовательской базе ЗАО «НПО Специальные Материалы».

По результатам работ получен патент РФ на изобретение № 2621241.

Эволюция ударных волн в горячепрессованных керамиках B₄C и SiC.

Во многих областях промышленности изделия из высокотвердой керамики используются в условиях, сопряженных с интенсивными ударными воздействиями микросекундной длительности, например, при использовании в качестве броневой защиты. Исследования эволюции волны сжатия по мере ее распространения в металлах и сплавах обычно демонстрируют затухание упругих предвестников ударных волн, анализ которого дает сведения о начальной скорости релаксации напряжений и соответствующей скорости пластической деформации.

В данном разделе работы для выявления особенностей высокоскоростного деформирования при упругопластическом переходе проведены измерения эволюции волны ударного сжатия в горячепрессованных керамиках карбида бора и карбида кремния в диапазоне толщин образца от 0,5 до 8 мм.

В качестве метода получения образцов был выбран метод горячего прессования, который, в отличие от метода реакционного спекания, позволяет получать однофазные материалы. Горячее прессование субмикронных порошков карбида бора и карбида кремния осуществлялось в графитовых пресс-формах при температуре 2050 °С и давлении 35 МПа в среде аргона на горячем прессе HP-W-125-FCT. Физико-механические свойства представлены в табл. 10.

Таблица 10 – Физико-механические свойства исследованных материалов

Параметр		B ₄ C	SiC
Плотность, ρ , г/см ³		2,52 ± 0,01	3,16 ± 0,01
Твердость, HV^5 , ГПа		38,4 ± 0,3	22,4 ± 0,3
Микротвердость, $H\mu^{200}$, ГПа		41,3 ± 2,4	22,6 ± 2,6
Трещиностойкость, K_{IC} , МПа·м ^{1/2}		2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1
Модуль упругости, E , ГПа		458 ± 4	449 ± 3
Прочность при изгибе, $\sigma_{изг.}$, МПа		460 ± 30	420 ± 30
Размер пор, мкм	Средний	2,19 ± 0,04	2,29 ± 0,04
	Максимальный	12,67 ± 0,07	8,51 ± 0,07

Микроструктуры горячепрессованных материалов после травления характеризуются присутствием зерен как изометрической, так и многогранной формы со средним размером частиц 5 мкм (рис. 7).

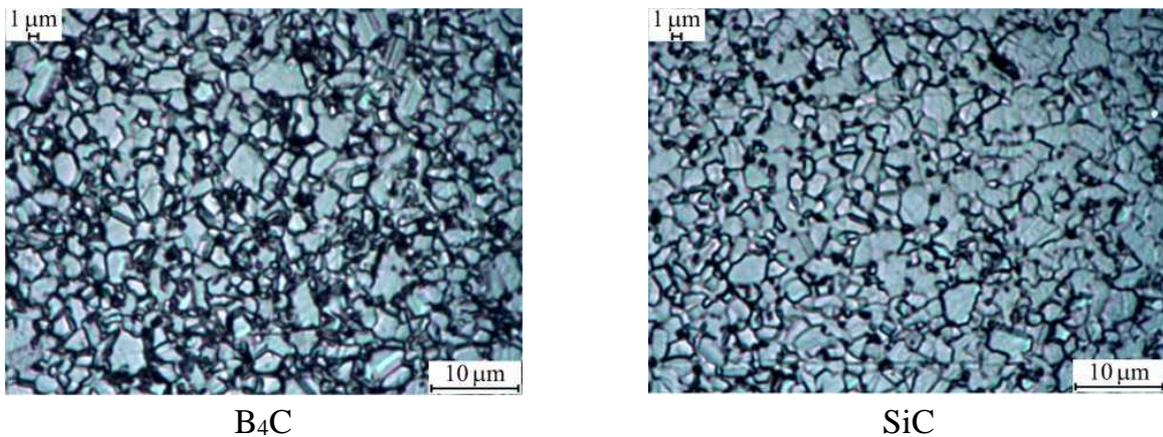


Рис. 7 – Микроструктуры материалов после травления

Исходные образцы B₄C и SiC представляли собой плоскопараллельные пластины номинальной толщиной 8, 4, 2, 1 и 0,5 мм, общая пористость для B₄C не превышает 0,6 %, для SiC – 0,3 %. Нагружение образцов керамики B₄C осуществлялось ударом алюминиевой пластины толщиной 10 мм или 2 мм, разогнанной до скорости 2,6 км/с или 1,8 км/с соответственно, с применением взрывных устройств. Образцы керамики SiC нагружались алюминиевым ударником толщиной 10 мм со скоростью 2,6 км/с. Во всех экспериментах нагружение проводилось через алюминиевый экран толщиной 2 мм для отсекаания воздушной волны, образующейся перед летящим ударником. Профили скорости контактной поверхности $u_p(t)$ между образцом и водяным окном, либо окном из монокристаллического фторида лития регистрировались с помощью лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR, имеющего временное разрешение ~ 1 нс. Измеренные

профили скорости контактной поверхности $u_p(t)$ образцов керамики горячепрессованного SiC на границе с водяным окном при ударе алюминиевой пластиной толщиной 10 мм показаны на рис. 8, для образцов

Измерения эволюции профилей скорости контактной поверхности в образцах горячепрессованных керамик В₄С и карбида кремния толщиной от 0,5 до 8 мм показали затухание упругого предвестника в карбиде бора и незначительный аномальный рост упругого предвестника с увеличением толщины у SiC.

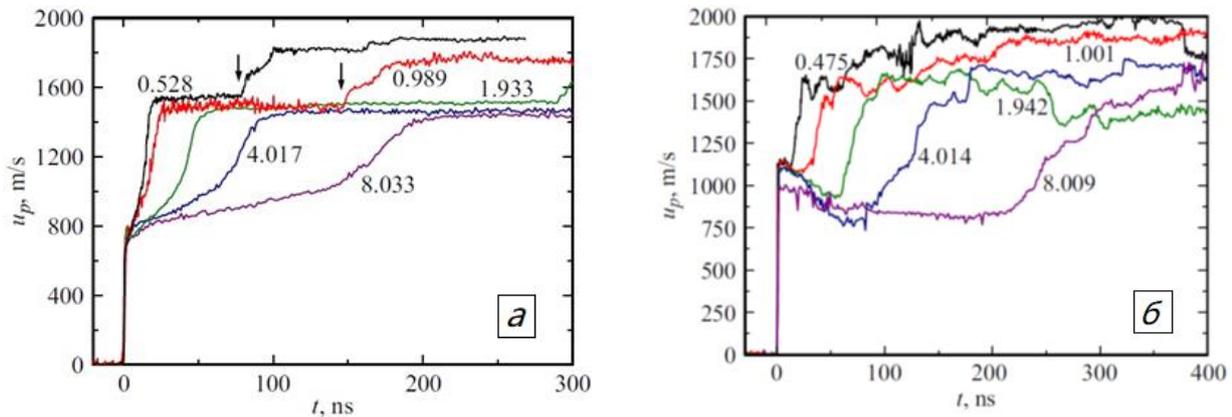


Рис. 8 – Профили скорости контактной поверхности образцов керамики SiC (а) и образцов керамики В₄С (б). Цифрами указаны толщины образцов в мм. Стрелками указан момент выхода на контактную поверхность переотраженной волны сжатия

Керамика на основе В₄С демонстрирует признаки релаксации напряжений за фронтом упругого предвестника, тогда как у керамики SiC признаков релаксации напряжений за фронтом упругого предвестника не обнаружено, а нарастание параметров за фронтом упругой волны сжатия связано, очевидно, с деформационным упрочнением. Анализ волновых профилей показал, что при превышении динамического предела упругости керамика SiC сохраняет свою внутреннюю структуру неповрежденной, а керамика В₄С растрескивается. Измеренные значения динамического предела упругости (σ_{HEL}) у образцов толщиной 8 мм SiC составили $15 \pm 0,1$ ГПа, для В₄С $17,2 \pm 1,3$ ГПа; эти величины с учетом плотности керамики хорошо согласуются с известными литературными данными.

Работа выполнена по проекту госзадания № 0089-2014-0016, и в рамках Программы Президиума РАН «Конденсированное вещество и плазма при высоких плотностях энергии» в рамках научного направления «Быстрые физико-химические превращения и разрушение твердых тел и жидкостей».

Карбидоборная керамика для радиационной защиты.

Перспектива применения карбида бора в качестве поглотителя для стержней системы управления и защиты (СУЗ) в реакторах на быстрых нейтронах обусловлена его способностью активно захватывать нейтроны, удовлетворительной радиационной стойкостью, технической доступностью, хорошей изученностью его свойств.

В рамках данной работы для требуемого снижения потока нейтронов в диагностических портах-заглушках строящегося во Франции экспериментального термоядерного реактора ITER (Международный экспериментальный термоядерный реактор), расположенных в вакуумной камере, исследована возможность применения керамики на основе спеченного В₄С. Этот материал имеет низкую плотность и высокое сечение взаимодействия нейтронами. Керамика на основе спеченного В₄С подвергалась длительному

нейтронному облучению для изучения деградации механических свойств и демонстрации сопротивления растрескиванию. Выполнены расчеты газовыделения из диагностических портов ITER с керамической нейтронной защитой; подготовлена и согласована с организацией ITER спецификация (ITER-D-457ТВН) на керамику В₄С. К керамике предъявляются очень жесткие требования: скорость газовыделения ограничена на уровне $1 \cdot 10^{-8}$ Па·м³·с⁻¹·м⁻² для водорода при 100 °С. Получены результаты долгосрочных испытаний на дегазацию больших объемов керамики, которую планируется использовать в диагностических портах ИТЭР. Скорость дегазации керамики из В₄С, производимой ООО «Вириал», соответствует требованиям ITER Vacuum Handbook и спецификации ITER-D-457ТВН. Для экваториального порта № 11, верхних портов № 02, 07 и 08 реактора ITER выбрана спеченная керамика производства ООО «Вириал». Согласовано техническое задание и запущено серийное производство керамики, включая процессы очистки керамики производителем в соответствии с требованиями ITER. При жестком ограничении на массу порт-плаггов и требуемого уровня радиационной защиты, керамика В₄С имеет преимущество благодаря низкой плотности и эффективному поглощению как быстрых, так и медленных нейтронов.

Проведенные эксперименты по активации керамики из В₄С быстрыми нейтронами показали быстрое снижение остаточной радиоактивности и отсутствие опасных примесей. Были проведены активационные тесты керамики с использованием как медленных, так и быстрых нейтронов, которые генерировались на тандем-ускорителе для бор-нейтронозахватной терапии рака в ИЯФ СО РАН. Также керамика была подвергнута длительному воздействию быстрых нейтронов с флюенсом 10^{14} нейтронов/см² для изучения деградации механических свойств и демонстрации устойчивости к растрескиванию.

По результатам тестов сделан вывод о удовлетворении спеченной керамики карбида бора всех требований ITER, согласована спецификация на изготовление данной керамики и начато её серийное производство на ООО «Вириал».

В пятой главе настоящего диссертационного исследования изучены особенности фазообразования в процессе реакционного спекания композитов В₄С-SiC-Si(Al).

Методы реакционного спекания основаны на возможности пропитывать прессовки из порошков SiC-C, В₄С, В₄С-C, В₄С- SiC или В₄С-SiC-C расплавом кремния, а также методы пропитки пористых заготовок из порошка В₄С и смеси В₄С-SiC расплавом Al и Al совместно с Si. При взаимодействии В₄С с расплавами Si и Al вероятно протекание сложных процессов, сопровождающихся образованием новых фаз.

Анализ фазовых равновесий и свойств кристаллических фаз в объеме системы Al-B-C-Si представляет важную для практики задачу, так как является необходимым условием для рационального планирования и проектирования свойств, структуры и состава реакционноспеченных композитов В₄С/Si (рис. 9, разрез I), В₄С-SiC/Si (рис. 9, разрез I'), В₄С/Al (рис. 9, разрез II), В₄С-SiC/Al (рис. 9, разрез II'), В₄С/Al-Si (рис. 9, разрез III) и В₄С-SiC/Al-Si (рис. 9, разрез III').

Фазы в системе В-С-Si

В соответствии со строением системы В-С-Si (рис. 9), В₄С сосуществует с углеродом, SiC и силицидами бора: изоструктурным карбиду бора SiB₃, а также SiB₆ и SiB_n, где $n \approx 23-36$. Диаграмма состояния системы В-С-Si характеризуется наличием следующих фаз: В₄С (В₁₃С₂), В₁₂(В,С,Si)₃, α -SiC (6H), β -SiC (3C), SiB₃ (SiB_{2,89}), SiB₆ и SiB_n ($n \approx 23$).

Температура процесса пропитки (1450-1800 °С) может существенно превышать температуру плавления кремния, равную 1414 °С. Это связано с необходимостью снижения вязкости расплава Si и улучшения смачивания В₄С и С для облегчения капиллярной пропитки. Точка В₄С + С на треугольнике концентраций (рис. 10) и в тетраэдре Al-B-C-Si (рис. 9) соответствует условному исходному составу пропитываемой заготовки. Разрез Si-(В₄С+С) (рис. 9 и 10, разрез I') пересекает область трехфазного равновесия В₄С-SiC-SiB₃, что предопределяет появление в образце новых фаз в зависимости от количества введенного расплава Si.

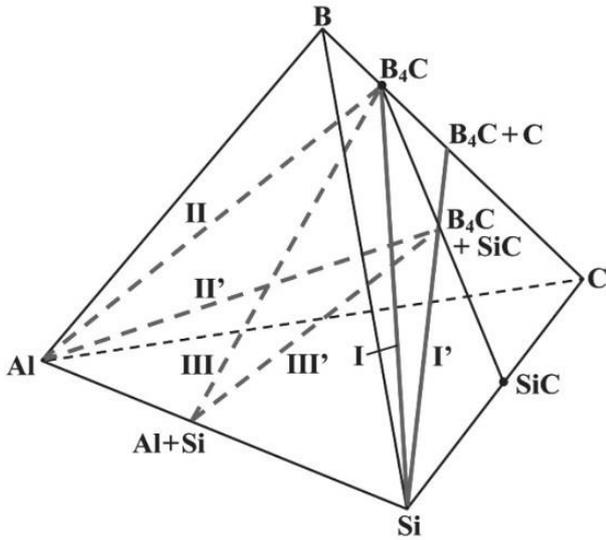


Рис. 9 – Разрезы «исходный состав прессовки – пропитывающий расплав» в системе Al-B-C-Si

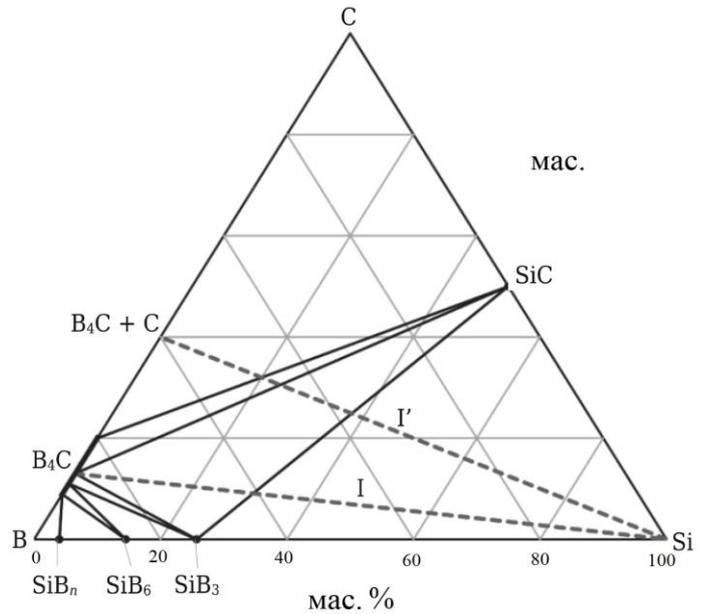
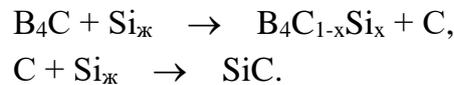


Рис. 10 – Треугольник концентраций B-C-Si с выделенными разрезами Si-B₄С и Si-(В₄С + С)

На фазовой диаграмме в пределах области В₄С-SiC-SiB₃ (SiB₆, SiB_n) протекают сложные реакции взаимодействия Si_ж с В₄С и С. Образуется SiC при взаимодействии введенных С и Si; В₄С взаимодействует с расплавом Si с образованием твердого раствора В₄С_{1-x}Si_x и выделением С, который является основой для возникновения вторичного высокодисперсного SiC:



В реальных условиях исходные составы содержат свободный С (см. рисунок 9 и 10, разрез I' Si – В₄С+С), и равновесие в системе при заданных условиях (дисперсности SiC и температуре пропитки) не достигается, так как часть введенного Si остается в свободном состоянии и содержит примеси В и С. Кристаллизуясь в порах, остаточный Si негативно влияет на физико-механические свойства материала, снижая его твердость и трещиностойкость.

Фазы в системе В-С-Al

Диаграмма состояния системы В-С-Al имеет более сложное строение и характеризуется наличием следующих фаз: AlB₂, α-AlB₁₂, Al₄C₃, Al₃BC₃ (τ₄, «Al₈B₄C₇»), Al₃BC (τ₅), Al_{2,1}B_{5,1}C₈ (τ₁), AlB₄₀C₄ (τ₂) и Al₃B₄₈C₂ (τ₃).

В реальных условиях реакционное спекание при температурах ниже 1100 °С практически невозможно вследствие высокого значения угла смачивания В₄С расплавом Al.

В связи с этим пропитку проводят при 1200 °С, что обуславливает появление в составе конечного материала как низкотемпературных, так и более тугоплавких фаз. Присутствие в структуре фазы Al_4C_3 приводит к разрушению материала под действием влаги воздуха вследствие гидролиза этого карбида.

Фазы в системах Al-B-Si и Al-C-Si

В системе Al-B-Si подтверждено существование только одного тройного соединения Al_3SiB_{48} , изоструктурного высокотемпературной модификации фазы $Al_{13}B_{48}C_2$. В системе Al-C-Si существуют пять тройных фаз: Al_4SiC_4 , $Al_4Si_2C_5$, Al_8SiC_7 , $Al_4Si_3C_6$ и $Al_4Si_4C_7$.

В бинарной системе Al-Si при концентрации кремния $12,2 \pm 0,1$ ат. % расплав появляется при 577 °С за счет эвтектического взаимодействия, что ниже температуры плавления Al. Конечный фазовый состав реакционноспеченного материала $B_4C/Al-Si$ включает следующие основные фазы: B_4C , SiC, $Al_8B_4C_7$ (Al_3BC_3), AlB₁₂, Al, AlB₂, Si. Нежелательная фаза Al_4C_3 полностью отсутствует в рентгеновских спектрах при использовании 40 % избытка Si в начальном расплаве.

Ряд стабильных двойных и тройных фаз в системе Al-B-C-Si обладает интересным сочетанием высоких значений твердости с низкой плотностью. В зависимости от конкретного фазового состава и структуры реакционноспеченного B_4C можно в определенных пределах регулировать его важнейшие характеристики: твердость, трещиностойкость, предел прочности, модуль упругости, подверженность гидролизу на воздухе, стойкость к окислению при высоких температурах и др. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17- 03-00863-А.

Заключение

1. На основе анализа научно-технической и патентной литературы установлены и обобщены современные достижения в области создания и изучения керамических материалов на основе карбидов бора и кремния, взаимодействия компонентов в процессе реакционного спекания композитов в системе $B_4C-SiC-Si$.

2. Анализ взаимодействия компонентов в системе $B_4C-SiC-Si(Al)$ позволил установить процессы фазообразования при пропитке пористых заготовок расплавом кремния и их влияние на структурообразование и свойства изучаемых керамических материалов. Заметное влияние на процессы структуро- и фазообразования оказывает вид источника углерода: свободный C или C из состава B_4C .

3. В результате проведенных исследований на производственной базе ООО «Вириал» освоен промышленный выпуск изделий из реакционноспеченного карбида кремния широкой номенклатуры согласно ТУ 1915-025-23042805-2012. Суммарный выпуск изделий из РКК в 2023 году составил 40 т при технологических возможностях выпуска 100 т в год.

4. Проведенные эксперименты показали негативное влияния примесей углерода в карбиде кремния. В связи с этим отработана методика очистки отечественного карбида кремния, основанная на контролируемом окислении и планируется расширить имеющуюся линию по очистке исходных порошков карбида кремния до отдельного производства мощностью до 100 т в год.

5. Анализ фазового состава, свойств и параметров структуры образцов РКБ, полученных с применением различных технологических параметров и составов исходных смесей показал их влияние на физико-механические свойства и процессы структуро- и фазообразования в материале. Подавление реакции между B_4C и расплавом Si достигнуто за счет использования в составе исходной смеси источника углерода и введения в расплав

кремния источника бора. Установлено, что повышение температуры силицирования приводит к снижению уровня баллистических свойств, в то время как добавление технического углерода в состав реакционноспеченного карбида бора улучшает баллистические свойства материала, который является альтернативой горячепрессованному карбиду бора, обладая всеми преимуществами керамики, получаемой реакционным спеканием.

6. Активационные тесты спеченной керамики карбида бора с использованием как медленных, так и быстрых нейтронов, на тандем-ускорителе для бор-нейтронозахватной терапии рака в ИЯФ СО РАН и испытания по длительному воздействию быстрых нейтронов с флюенсом 10^{14} нейтронов/см² для изучения деградации механических свойств и демонстрации устойчивости к растрескиванию позволили сделать вывод об удовлетворении испытанных материалов всем требованиям ИТЭР, согласована спецификация на изготовление данной керамики и начато её серийное производство.

7. Изучение и анализ структуры разработанных керамических материалов на основе реакционноспеченного карбида бора показал их перспективность для изготовления элементов бронеодежды с высоким уровнем защиты от ударного воздействия. Исследование физико-механических, баллистических и функциональных характеристик позволило научно обосновать параметры технологии и на основе полученных результатов организовать в соответствии с ТУ 3988–026–23042805 промышленный выпуск ударопрочных изделий в объеме 40 т в год с перспективой роста объемов до 100 т в год. Опытная партия броневых керамических образцов из реакционно-спеченного карбида бора прошла успешные испытания на исследовательской базе ЗАО «НПО Специальные Материалы». По результатам работ получен патент РФ на изобретение № 2621241.

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи

1. Орданьян, С.С. Физико-механические свойства материалов в системе $\text{LaB}_6\text{-SiC-W}_4\text{C-TiB}_2\text{-W}_2\text{B}_5$ / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, А.И. Овсиенко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 3. – С. 3-8. (Перечень ВАК)

2. Триботехнические композиционные порошковые материалы на основе карбида кремния и карбида вольфрама и их применение / С.А. Вашарин, Л.Н. Кочерга, Д.В. Федоров, А.И. Овсиенко // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы – 11-й Междунар. научн.-техн. конф. (Минск, Беларусь, 28-30 мая 2014 г.) – Минск : Беларуская навука, 2014. – С. 53-56.

3. Реакционноспеченный карбид бора: структура, свойства и перспективы применения в качестве броневой керамики / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян [и др.] // Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов: Сб. трудов научного семинара – Санкт-Петербург : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – 244 с. – С. 84-93.

4. Опыт производства броневой керамики из реакционноспеченного карбида кремния / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, Р.Л. Сапронов [и др.] // Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов: Сб. трудов научного семинара – Санкт-Петербург : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – С. 94-105.

5. Перспективы применения реакционноспеченного карбида бора в качестве броневой керамики / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, И.А. Беспалов, Н.М. Сильников // Вопросы оборонной техники. – 2015. – Сер. 16, Вып. 7-8 (85-86). – С. 95-101. (Перечень ВАК)

6. Овсиенко, А.И. Наноструктурированный композиционный материал на основе карбида бора / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина: НАНО-2016: материалы V Междунар. науч.

конф., Минск, 22-25 нояб. 2016 г. / ред. совет: П.А. Витязь и др. – Минск : Беларуская навука, 2016. – С. 242-245.

7. Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Ovsienko A.I. Phase formation during reactive sintering of the $B_4C-SiC-Si(Al)$ composite (review) // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2018. – Vol. 58, Is. 6. – p. 666-672. (**Web of Science, Scopus**)

8. Получение высокоплотной керамики на основе реакционноспеченного карбида кремния методом горячего литья под давлением / А.И. Овсиенко, К.С. Шнуренко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: Материалы 13-й Международной научно-технической конференции (Минск, 16-18 мая 2018 г.) / НАН Беларуси "Институт порошковой металлургии". – Минск: "Беларуская навука", 2018. – С. 239-242.

9. Savinykh A.S. Evolution of Shock Waves in Hot-Pressed Ceramics of Boron Carbide and Silicon Carbide / A.S. Savinykh, I.A. Cherepanov, A.I. Ovsienko [et al.] // *Technical Physics*. – 2018. – Vol. 63, Is.12. – p. 1755-1761. (**Web of Science, Scopus**)

10. Ovsienko, A.I. Ceramics based on reactively sintered boron carbide / A.I. Ovsienko, V.I. Rummyantsev, S.S. Ordan'yan // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – Vol. 59, Is. 5. – p. 507-513. (**Web of Science, Scopus**)

11. Овсиенко, А.И. Броневая керамика для средств защиты / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев // Сб. трудов XIX всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы разработки бронезащитных и конструкционных композитных материалов» (Ялта, 5-9 сентября 2022 г.). – Ялта : Армоком, 2022. – С. 54-56.

12. Овсиенко, А.И. Наноструктурированная керамика на основе карбида бора / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // Сб. статей II Всероссийской научно-технической конференции «Состояние и перспективы развития современной науки по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы»» / ФГАУ «Военный инновационный технополис «ЭРА», Анапа, 12 ноября 2020 г. – 275 с. – С. 27-32.

Тезисы конференций

1. Орданьян, С.С. Многокомпонентная эвтектическая система $SiC-B_4C-LaB_6-TiB_2-W_2B_5$ и композиционные материалы на её основе / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, А.И. Овсиенко // Труды II-й Международной Самсоновской конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». – Киев, 2010. – С. 88.

2. Спекание керамики на основе SiC методом горячего прессования и SPS-спекания / Н.П. Корсунова, А.И. Овсиенко, С.Ю. Бойков, В.В. Козлов // Сб. тезисов IV научн.-техн. конф. молодых ученых " НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2014". – Санкт-Петербург : Издательство СПбГТИ (ТУ), 2014 г. – С. 243.

3. Реакционноспеченный карбид бора и броневая керамика на его основе / А.И. Овсиенко, С.С. Орданьян, И.Н. Манина // XIV Международная конф. молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» 17-19 июня 2015 г. – Сб. тезисов докладов. – Санкт-Петербург : ГНЦ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – С. 71.

4. Производство керамических бронезащитных элементов в ООО «Вириал» – настоящее и перспективы развития / С.В. Агафонов, Р.Л. Сапронов, А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев // Тезисы докладов XIV Международной научн.-практ. конф. "Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты". – 15-18 сентября 2015 г., Ялта, Крым. – С. 40-41.

5. Новые разработки материалов и конструкций керамических бронезащитных элементов в ООО «Вириал» / А.И. Овсиенко, Л.Н. Кочерга, Я.Г. Дятлова, В.И. Румянцев // Тезисы докладов XIV Международной научн.-практ. конф. "Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты". – 15-18 сентября 2015 г. – Ялта : Армоком, 2015. – С. 41-42.

6. Boron Carbide-Based Composite Material / A. Ovsienko, Ya. Diatlova, V. Rumyantsev, S. Ordanyan // Proceeding of European Materials Research Society Fall Meeting–2016, Symposium ZU, Sep 22, 2016, 17.00, ZU.14.4. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.european-mrs.com/advanced-composite-materials-production-testing-applications-emrs#collapse107> (Дата обращения: 13.06.2017).

7. Бронекерамика на основе реакционноспеченных карбидов бора и кремния для создания средств индивидуальной защиты / А.И. Овсиенко, Р.Л. Сапронов, В.И. Румянцев, И.А. Беспалов // Актуальные проблемы проектирования, изготовления и испытания средств бронезащиты: Тезисы докладов научн.-практ. симпозиума (Крым, Ялта, 19-23 сент. 2016 г.). – Ялта, 2016. – С. 16-17.

8. Опыт серийного производства керамических бронезащитных элементов в ООО «Вириал» / С.В. Агафонов, Р.Л. Сапронов, А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев // Тез. докл. XV международной научн.-практ. конф. «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», 4-8 сентября 2017 г. Ялта, Крым, 2017. – С. 48-49.

9. Баллистическая стойкость керамик на основе карбидов бора и кремния / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян [и др.] // Тез. докл. XV международной научн.-практ. конф. «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», 4-8 сентября 2017 г. – Ялта: Армоком, 2017. – С. 52-53.

10. Ovsienko, A. Lightweight Nanostructured Composite Material: Processing, Structure, Properties / A. Ovsienko, V. Rumyantsev, S. Ordanyan // Proceeding of European Materials Research Society Fall Meeting–2017, Symposium D, 2017, Sep 18, 17.30, D.P1.33. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.europeanmrs.com/advanced-composite-materials-new-production-technologies-unique-properties-new-applications-emrs> (Дата обращения: 03.10.2017).

11. Овсиенко, А.И. Легкая бронекерамика и защитные элементы на ее основе / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // Актуальные вопросы применения композитных материалов в военной технике и народном хозяйстве: Сб. тез. докл. в по итогам научн.-практ. конф. (Крым, Ялта, 4-8 сентября 2018 г.). – Ялта : Армоком, 2018 – С. 28-30.

12. Овсиенко, А.И. Керамика для средств бронезащиты / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // XVI Научно-практическая конф. «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты»: Сб. тез. докл. по итогам научн.-практ. конф. (Крым, Ялта, 23-27 сентября 2019 г.). – Ялта : Армоком, 2019. – С. 61-63.

13. Овсиенко, А.И. Лёгкая броневая керамика / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // Сб. трудов XVIII Всероссийской научн.-практ. конф. «Актуальные вопросы разработки и применения бронезащитных и конструкционных композитных материалов» / Республика Крым, 6-10 сентября 2021г. – Ялта : Армоком, 2021. – С. 106-108.

14. Свойства керамики карбида бора, серийно поставляемой в диагностические порты ИТЭР для нейтронной защиты / А.А. Шошин, А.В. Бурдаков, А.И. Овсиенко [и др.]. // Международная Звенигородская конф. по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (ICRAF-2024), Звенигород, 18-22 марта 2024 года. – 278 с. – С. 278-279.

Патент

Патент № 2621241 Российская Федерация, СО4В 35/563 (2006.01), СО4В 35/573 (2006.01), В82У40/ОО (2011.01). Наноструктурированный композиционный материал на основе карбида бора и способ его получения : № 2016107940 : заявл. 02.03.2016 : опубл. 01.06.2017 / Овсиенко А.И., Румянцев В.И., Орданьян С.С., Фищев В.Н. – 13 с.

Учебное пособие

Румянцев, В.И. Реакционноспеченные функциональные материалы: учебное пособие / В.И. Румянцев, А.И. Овсиенко // СПбГТИ(ТУ). – Санкт-Петербург. – 2021. – 103 с.