

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Баньковская Инна Борисовна

Официальные оппоненты: **Жуков Илья Александрович**, доктор технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий лабораторией

Толочко Олег Викторович, доктор технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова"

Защита состоится 24 мая 2023 года в 14.00 часов 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/451>

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 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

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 позволяют 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°C , 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°C и кратковременно до 1800°C , 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 , Si_3N_4 , SiO_2 , SiB_4 , MoSi_2 , TiSi_2 , TaSi_2 , B , B_4C , BN , ZrB_2 , TaB_2 , HfB_2 , TiB_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 , 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 $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$.

Для достижения цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) Синтез компактных образцов системы на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, 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°C . 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, заключающиеся 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 и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 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 РФ «Способ приготовления шихты для получения температуроустойчивых материалов и покрытий на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ ».

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, определена важность и перспективность синтеза и исследования стеклокерамических материалов на основе кремний- и борсодержащих соединений, поставлены цели и задачи исследования.

В **первой главе** обобщены и проанализированы литературные данные по современному состоянию в области получения стеклокерамических композиционных материалов. Приведено обоснование использования и описание исходных компонентов стеклокерамической системы, а также модифицирующих добавок.

Во **второй главе** представлены характеристики используемых материалов и описаны методы исследования. Используемые исходные реагенты: кремний (кр-1, ГОСТ 2169-69, $d \sim 5\text{--}50\text{ мкм}$), карбид бора (осч, ГОСТ 3647-59, $d \sim 5\text{--}30\text{ мкм}$), диборид циркония (ч, ТУ 6-09-03-46-75, $d_{\text{ср}} \sim 5\text{--}40\text{ мкм}$), бор аморфный (Б-99А, ТУ 2112-001-49534204-2003), диоксид циркония ($d \sim 0.071\text{ мкм}$), оксид алюминия ($d \sim 0.071\text{ мкм}$), графит (ГМЗ, ГОСТ 17022-81, $d \sim 5\text{ мкм}$), шунгит (гибридный шунгитовый наполнитель, $d \sim <1\text{ мкм}$), ацетиленовая сажа (Т-900, ГОСТ 7885-86, $d \sim <1\text{ мкм}$).

При выполнении работы применялись следующие методы анализа: термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) – Paulik-Paulik-Erdey Q-1500СМOM, рентгенофазовый (РФА) – RIGAKU SMART LAB 3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр); модуль упругости определяли на установке Звук-130 (резонансный измерительный прибор неразрушающего акустического контроля качества малогабаритных изделий), предел прочности при изгибе устанавливали на разрывной машине Shimadzu AG-300 кНх, определение твёрдости проводили с помощью маятника Персоза (ГОСТ 5233-89), определение твёрдости по Виккерсу и коэффициента трещиностойкости – на микротвердомере PMT-3М (в соответствии с ГОСТ 2999-75), атомно-силовая микроскопия (АСМ) – NTEGRANT-MDT, сканирующая электронная микроскопия – TESCANVEGA3 SBH, анализ микроструктуры – оптический микроскоп MEIJI TECHNO-IM7200, определение среднего размера зерна и пор проводили при анализе микроструктуры материала с помощью программы Thixomet.

В **третьей главе** изучена кинетика окисления и фазовый состав композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной Al_2O_3 , при температурах до $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Проведено сравнение свойств покрытий, нанесенных на разные подложки – графит и керамику, исследовано влияние режима термообработки на свойства покрытий.

Покрытие наносили шликерно-обжиговым методом на графит марки ГМЗ и высокоглинозёмистую керамику (ВГК) пористостью 20 %. Этот метод основан на полном или частичном оплавлении материала покрытия на поверхности подложки.

Составы исследованных композиций представлены в таблице 1. Оптимальная удельная масса покрытия составляла $80\text{--}100\text{ мг/см}^2$. Покрытия формировались на стадии обжига. Обжиг проводили по двум режимам. При первом режиме термообработка проходила при $500\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом $200\text{ }^\circ\text{C}$, время выдержки образцов при каждой температуре составляло 15 минут. После обжига при каждой температуре образцы вынимали из печи и взвешивали, таким образом происходило термоциклирование, и проверялась стойкость покрытия к образованию трещин и отслаиванию. Во втором

режиме температура термообработки составляла 1000, 1200, 1300 °С. Суммарное время термообработки при этом режиме – 90 минут.

Таблица 1 – Составы исследованных композиций (по синтезу)

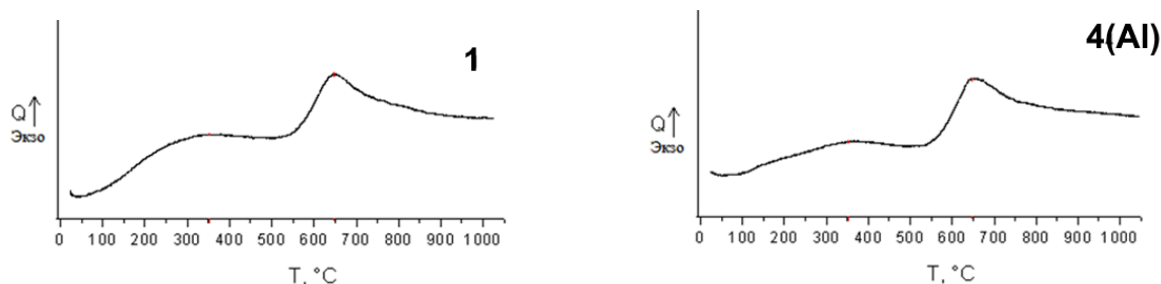
Номер состава	Содержание, мас. %						
	Si	ZrB ₂	B ₄ C	Al ₂ O ₃	t-ZrO ₂	Графит	Шунгит
1	70	20	10	–	–	–	–
2(Al)	66.5	19	9.5	5	–	–	–
3(Al)	63	18	9	10	–	–	–
4(Al)	59.5	17	8.5	15	–	–	–
5(Gr)	66.5	19	9.5	–	–	5	–
6(Zr)	66.5	19	9.5	–	5	–	–
7(Zr)	63	18	9	–	10	–	–
8(Zr)	59.5	17	8.5	–	15	–	–
9(Sh)	66.5	19	9.5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

Исследовали как компактные образцы, так и поверхность покрытий на подложках (графит и ВГК). Компактные образцы исходных компонентов без добавок оксида алюминия нагревали от комнатной температуры до 1300 °С со скоростью 10 град/мин. В таблице 2 представлены результаты термического анализа исходных компонентов и их смеси.

Таблица 2 – Результаты термического анализа исходных компонентов и их смеси после термообработки на воздухе от 20 до 1300 °С за 300 мин.

Исходные компоненты	Прирост массы за время опыта, %	Температура экзотермического эффекта, °С
Si	10	350
B ₄ C	72	550
ZrB ₂	35	690
Si–B ₄ C–ZrB ₂	39	650

Были исследованы составы, приведённые в табл. 1. При проведении эксперимента изучаемые порошки помещались в кварцевые тигли. После термообработки и охлаждения образцов наблюдали две части, отличные друг от друга: верхняя часть представляла собой остеклованный спёк, а нижняя часть – исходный порошкообразный материал, к которому затруднён доступ кислорода из-за наличия спёка.



1, 4 – составы (см. таблицу 1)

Рисунок 1 – Термограммы порошкообразной смеси исходных компонентов составов 1 и 4(Al)

Результаты термического анализа смеси $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, а также смеси с добавкой оксида алюминия представлены на рисунке 1. Окисление кремния начинается при 350°C и сопровождается незначительным экзотермическим эффектом. Образующийся оксид кремния пассивирует поверхность кремния. Экзотермический пик при температуре 650°C , по-видимому, соответствует окислению борида циркония и карбида бора. Как следует из таблицы 2, экзотермические пики карбида бора и борида циркония находятся при температурах, соответственно, 550 и 690°C , в то же время смесь $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ показала максимум ДТА при 650°C .

В таблице 3 представлены рассчитанные значения ΔG для реакций 1–4. Расчёты проводили на основе данных справочника для температур, используемых в эксперименте.

Таблица 3 – Значения ΔG реакций (1)–(4)

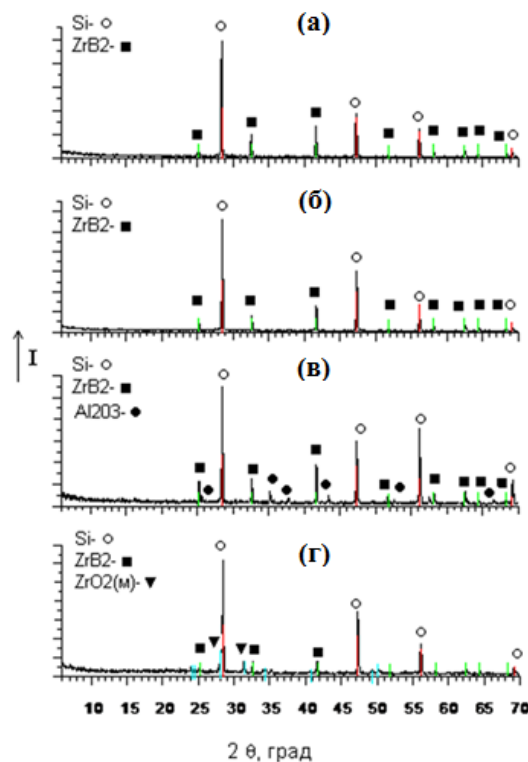
Температура, $^\circ\text{C}$	ΔG , кДж/моль			
	(1)	(2)	(3)	(4)
1027	-678	-1840	-1507	-2,951
1127	-661	-1797	-1469	-1,662
1227	-644	-1886	-1298	-0,14
1327	-627	-1716	-1397	1,204
1427	-610	-1870	-1259	2,802

Исходя из данных таблицы, можно сделать вывод, о том, что все реакции термодинамически вероятны в приведенном температурном интервале.

Основываясь на данных РФА и литературных данных, можно предположить протекание следующих реакций:



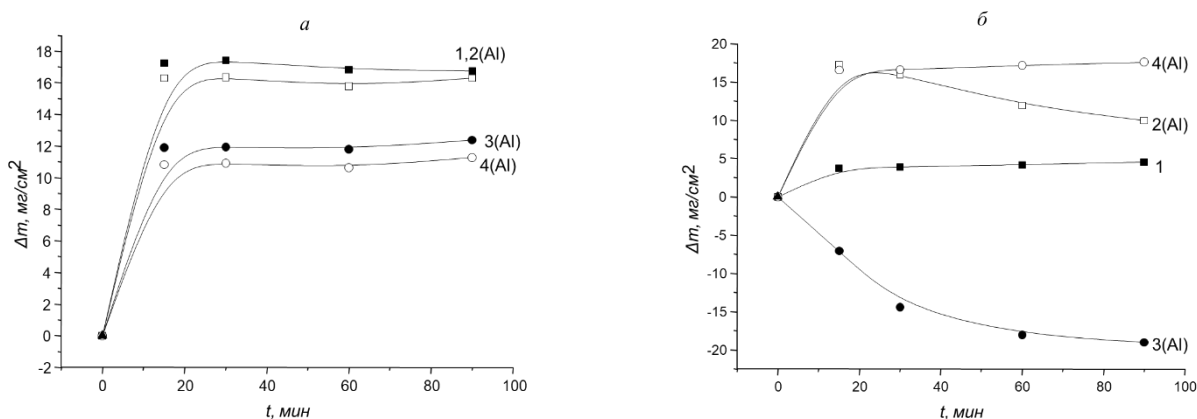
Был исследован фазовый состав термообработанных в кварцевых стаканчиках порошков составов 1 и 4 (таблица 2), которые после выдержки при 1000°C представляли собой градиентный образец, состоящий из двух слоёв – верхний слой спёк и нижний – термообработанная смесь, для сравнения также изучили состав исходной смеси состава 1 без термообработки. В исходной смеси состава 1 и образцах после термообработки при 1000°C нижней части составов 1 и 4 и верхней части – спёка составов 1, 4 (таблица 1). Фазовый состав нижней и верхней части компактного спеченного образца отличается (рисунок 2). На рентгенограммах фиксируется кремний и борид циркония, кроме того обнаружен оксид алюминия. В остеклованных спёках составов 1 и 4 фиксируется, кроме кремния и борида циркония, оксид циркония моноклинной модификации, поскольку свободный доступ кислорода приводит к частичному окислению борида циркония. Оксид алюминия входит в состав стеклообразующего расплава.



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

Рисунок 2 – Дифрактограммы

Составы 1 и 4 были опробованы в качестве покрытий на ВГК и графит, испытаны на воздухе до 1300 °С (рисунок 3).



а – образцы ВГК с покрытиями составов 1–4; б – образцы графита с покрытиями составов 1–4 (таблица 1) термообработка при 1300 °С в течение 90 мин.

Рисунок 3 – Кинетические кривые окисления

Прирост массы в первые 15 минут термообработки связан с окислением карбида бора и борида циркония (рисунок 3). Затем наблюдается постоянство массы при увеличении времени выдержки. Образцы подвергались термоциклированию от комнатной температуры до 1300 °С. Как правило, для всех составов наблюдалось отсутствие трещин на поверхности покрытия, а в тех случаях, где они образовывались, имело место «залечивание» при дальнейшем повышении температуры. Покрытия чёрного цвета имели прочное сцепление с подложкой, высокую термостойкость, обеспечивали отсутствие выгорания графита, прирост массы 5–15 мг/см² за 90 мин. Состав кристаллических фаз на

поверхности покрытий на керамике и графите после термообработки представлен в таблице 4.

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

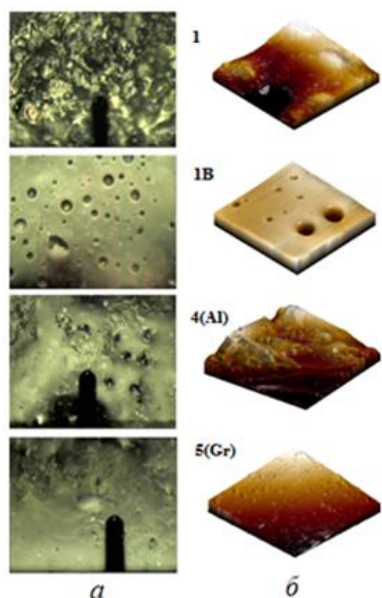
Состав покрытия/подложки	Кристаллические фазы
1/ВГК	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ (м)
1/графит	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ (м)
4/ВГК	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ (м)
4/графит	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ (м), ZrSiO ₄ , SiO ₂ (α-кristобалит)

Как видно из таблицы 4, на поверхности покрытий составов 1, 4 на обеих подложках после термообработки при 1200 °С в течение 90 мин. фиксируются исходные фазы – кремний и борид циркония, а также оксид циркония. На поверхности покрытия состава 4 на графите кроме этих же компонентов фиксируются следы силиката циркония и α-кristобалита.

Во второй части данной главы рассмотрено влияние наноразмерных частиц оксида алюминия и частиц графита на морфологию и твёрдость термообработанной на воздухе поверхности покрытий на основе композиции кремний – карбид бора – борид циркония.

При проведении термогравиметрического анализа образцов графита с покрытиями установлено, что независимо от количества введенного модификатора и его вида обеспечивается защита графита от выгорания, несмотря на термоциклирование.

Максимальный прирост массы наблюдается в промежутке от 500 до 700 °С (в основном за счет окисления ZrB₂), а затем, как правило, имеет место, как уменьшение, так и увеличение прироста массы, связанное с частичным выгоранием графита и дальнейшим «залечиванием» поверхности покрытия. Среднее значение прироста массы образцов графита с покрытиями при температурах 1000–1300 °С составляет 8 мг/см², а для ВГК 14мг/см².



1, 4(Al), 5(Gr) – составы (см. таблицу 1)

а – оптическое изображение; б – АСМ-изображение (30×30 мкм)

* (ширина кантилевера 35 мкм);

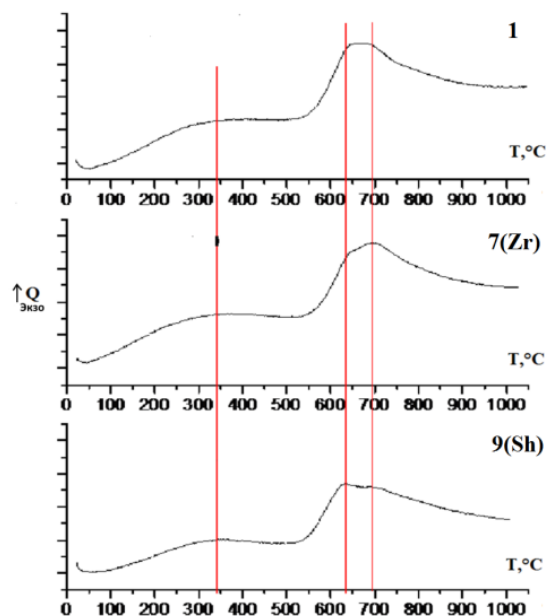
Рисунок 4 – Поверхность покрытий на графите

С помощью АСМ была изучена морфология поверхности покрытий на графите (рисунок 4). Замечена неоднородность поверхности образцов – имеются как остеклованные гладкие участки, так и участки с отдельными кристаллами.

Измеряли твердость трёх графитовых пластинок, покрытых составами: 1, 4(Al) и 5(Gr). (таблица 1). Покрытия на пластинках формировали в печи, разогретой до 1000 °С с дальнейшим нагреванием до 1300 °С и выдержкой 15 мин. при 1300 °С. Размеры пластин без покрытия составляли: 2,5×16,5×60,5 (мм). Толщина основного слоя, подлежащего измерению, равнялась примерно 0,7 мм. Удельная масса покрытия, нанесенного на пластинку, составляла 80–100 мг/см². Покрытия являются достаточно твёрдыми по отношению к эталонной пластине из кварцевого стекла, твёрдость которой равна 1 отн. ед. Состав без модификаторов имеет твердость 0,68, а модифицированный оксидом алюминия либо графитом – 0,81 и 0,76, соответственно. Пластика с покрытием, в состав которого входит 15 % оксида алюминия, либо 5 % графита имеет большую, по сравнению с исходным составом, твёрдость.

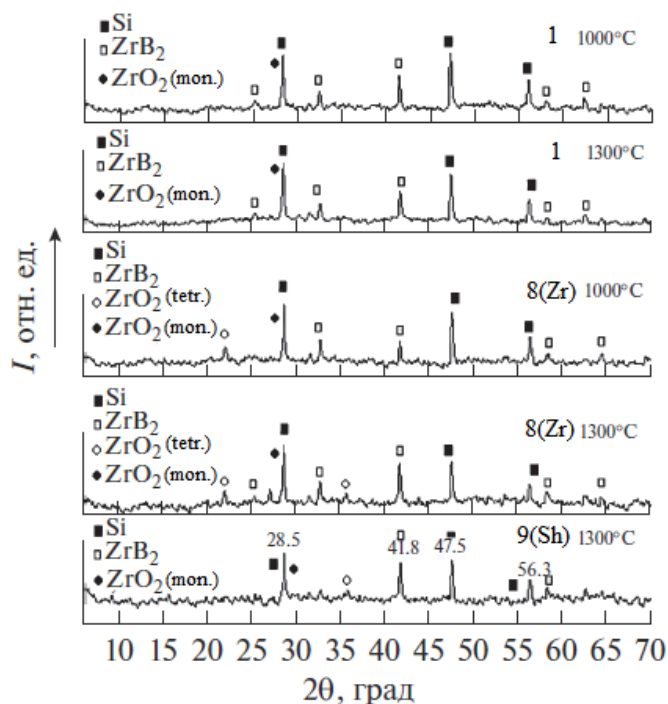
Четвертая глава. В данном разделе изучена жаростойкость покрытий на подложках из ВГК и графита, определён фазовый состав, морфология, твёрдость и электросопротивление покрытий на основе системы Si–B₄C–ZrB₂.

Был использован «щадящий» режим формирования (20–1000, V=100 °C/мин; 1000–1300, V=10 °C/мин).



1, 7, 9 – составы (см. таблицу 1)

Рисунок 5 – Термограммы смесей порошков составов 1, 7(Zr), 9(Sh) (таблица 1)



1, 8, 9 – составы (см. таблицу 1)

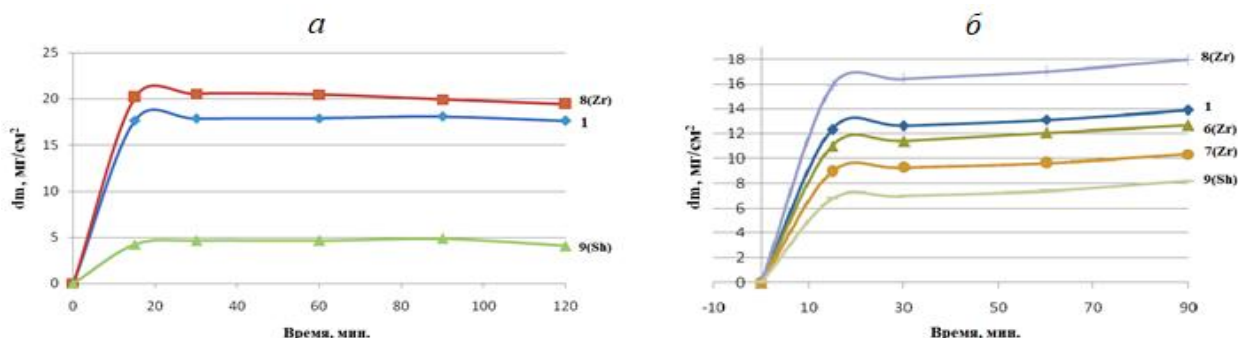
Рисунок 6 – Дифрактограммы поверхности образцов графита с покрытиями, после термообработки при температурах 1000 и 1300 °C в течение 90 мин. (номера составов в таблице 1)

Из термограмм (рисунок 5) видно, что температуры максимальных эффектов, связанных с окислением кремния, составляют 350 °C, а с окислением карбида бора и диборида циркония – 640–690 °C. При введении модифицирующих добавок ход кривой

ДТА существенно не меняется. После проведения ДТА порошкообразных смесей исходного состава, исходного состава с добавлением 15 % диоксида циркония и с добавлением шунгита при нагревании от 20 до 1000 °С установлено наличие трёх экзотермических эффектов (для кремния 350 °С, а для карбида бора и диборида циркония 640–690 °С).

Дифрактограммы состава 1 при 1000 и 1300 °С идентичны. Проведение РФА продуктов окисления порошков после термообработки показало наличие исходных компонентов – кремния и диборида циркония, а также диоксида циркония двух модификаций (рисунок 6).

После термообработки образцы сохраняют величину прироста массы при 1000 °С в течение 120 мин. При увеличении температуры термообработки до 1300 °С данная тенденция сохраняется.



1, 6, 7, 8, 9 – составы (см. таблицу 1)

Рисунок 7 – Изменение массы образцов ВГК с покрытиями при 1000 °С в течение 120 мин. (а) и графита с покрытиями при 1300 °С в течение 90 мин. (б)

Как видно из рисунка 7, прирост массы образцов графита и керамики с покрытиями при температурах 1000–1300 °С составлял в среднем 10 мг/см² для графита и 15 мг/см² для керамики независимо от природы добавки.

При введении частиц диоксида циркония или шунгита образцы приобрели большой блеск, что говорит об образовании стеклофазы на их поверхности, причем, чем выше температура испытания, тем больше блеск. Следует отметить, что шунгит придаёт покрытию более заметный блеск.

Пятая глава посвящена влиянию углеродных модификаторов на свойства стеклокерамической системы Si–B₄C–ZrB₂. Модификаторами являются порошок графита ГМЗ, ацетиленовая сажа и шунгит, взятые в количестве 5–15 мас. % в счёт общей массы шихты. Исходный состав исследованных композиций представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Исходный состав исследованных композиций

Номер 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(Sh)	66,5	19	9,5	–	5	–
4(Sa)	66,5	19	9,5	–	–	5
5(Gr)	59,5	17	8,5	15	–	–
6(Sh)	59,5	17	8,5	–	15	–
7(Sa)	59,5	17	8,5	–	–	15

Если для образцов графита с покрытиями имеет место некоторая убыль массы, то для компактных образцов наблюдается увеличение массы благодаря образованию новых фаз – продуктов окисления. В образцах графита с покрытиями мы имеем результирующую величину убыли массы за счёт выгорания графита наряду с привесом за счёт окисления компонентов покрытия. Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 8), что на малых углах четко видно гало, свидетельствующее об образовании стеклообразующего расплава.

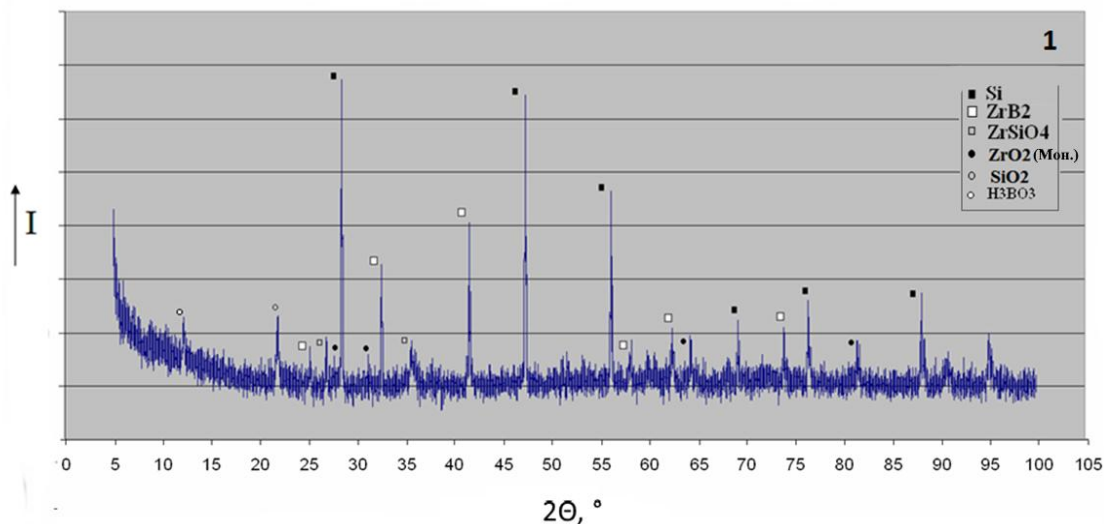
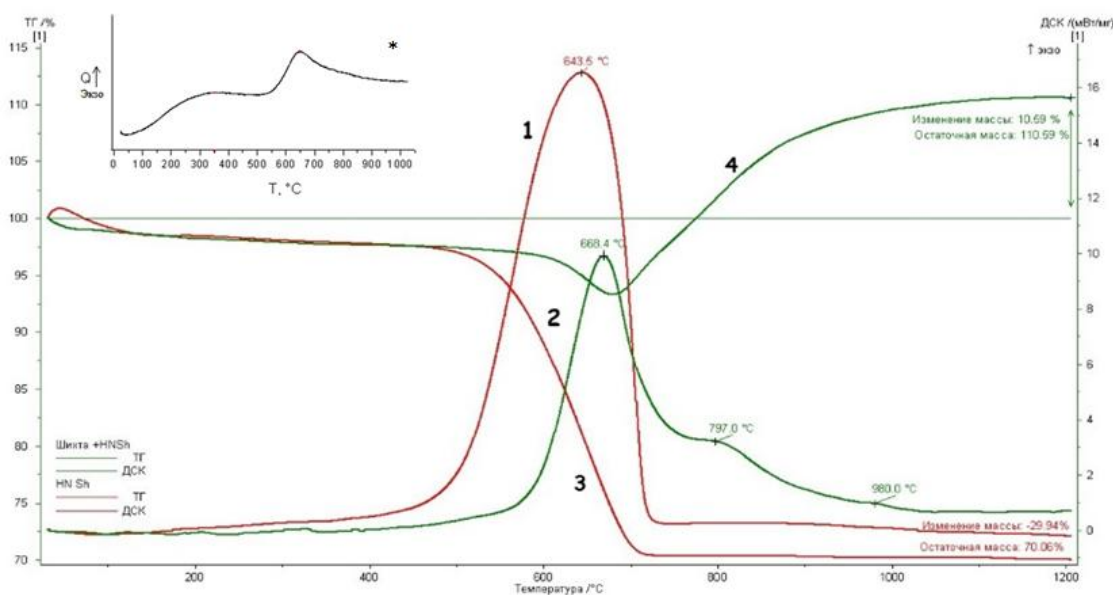


Рисунок 8 – РФА образца графита с покрытием на основе Si-B₄C-ZrB₂ состава 1 (таблица 2). Термообработка 1300 °C

Наиболее ярко это выражено у состава 7 (Sa), 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 (моноклинный), силикат циркония и α-кristобалит.

Взаимодействие шунгита с шихтой при термообработке иллюстрируют результаты термогравиметрического анализа (рисунок 9).



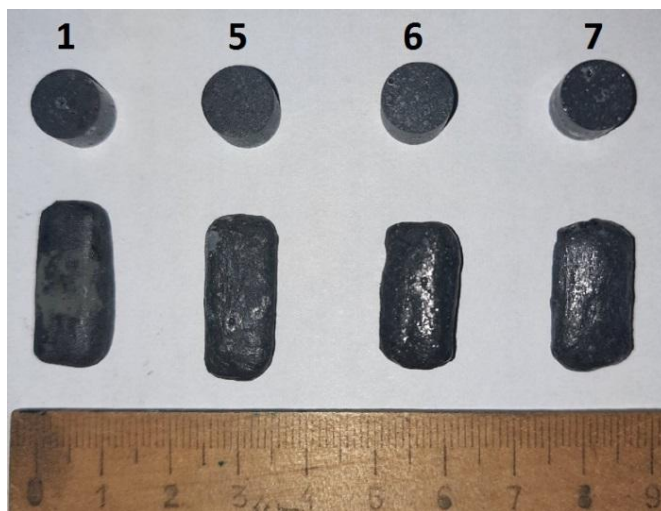
1, 3 – шунгит; 2, 4 – композиция Si-B₄C-ZrB₂ с добавкой шунгита

* – термограмма исходной композиции Si-B₄C-ZrB₂ при окислении до 1000 °C

Рисунок 9 – Термогравиметрический анализ

На кривой ДСК композиции можно отметить несколько максимумов (668, 797, 980 °С). Наложение термограммы шунгита (кривая 1) позволяет соотнести максимум 668 °С с его горением. Завершение процесса горения при 718 °С сопровождается подъемом на кривой ТГ (кривая 4) и увеличением массы композиции на 10,5 %, связанным с образованием новых оксидных фаз.

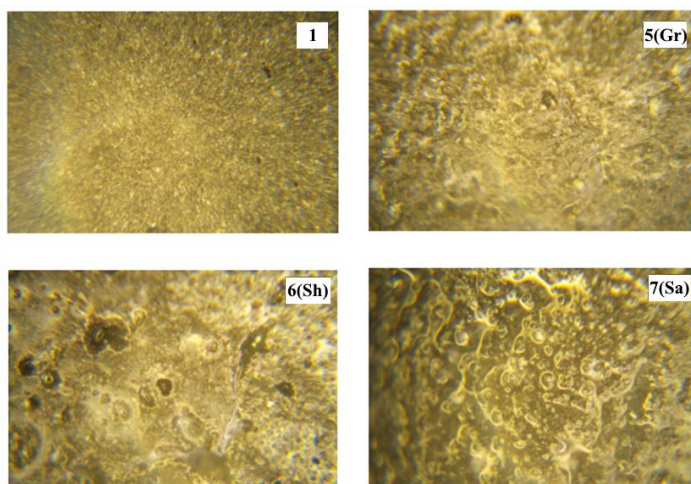
Поверхность компактных образцов и образцов графита с покрытиями имеет тёмно-серый цвет с блеском, что свидетельствует о наличии стеклофазы на их поверхности (рисунок 10).



1, 5, 6, 7 – составы (см. таблицу 6)

Рисунок 10 – Внешний вид компактных образцов (верхний ряд) и образцов графита с покрытиями составов 1, 5(Gr), 6(Sh) и 7(Sa) (таблица 6) после термообработки при 1300 °С 15 мин.

Результаты исследования показали, что поверхность образцов неоднородная – имеются как остеклованные гладкие участки, так и те, на которых отчетливо видны отдельные кристаллы. Белые пузыри на поверхности – следы выхода газообразных продуктов.



1, 5, 6 и 7 – составы (таблица 6), увеличение 130[×]. Термообработка 1300 °С 15 мин
Рисунок 11 – Микроструктура образцов после шлифования 300 мкм

Наибольшую остеклованность показывает образец состава 7 с добавкой 15 % сажи (рисунок 11), 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.

В **шестой главе** приведены результаты изучения влияния частиц ZrO_2 и Al_2O_3 на физико-механические свойства, фазовый состав, а также микроструктуру материалов на основе $Si-B_4C-ZrB_2$.

Исходные составы образцов представлены в таблице 1. Образцы размером $5 \times 5 \times 50$ (мм) формовали при давлении 100 МПа. Термообработку проводили в электрической печи в воздушной атмосфере по температурному режиму $1000-1300\text{ }^{\circ}\text{C} + 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 15 мин. После обжига были получены гладкие тёмно-серые частично остеклованные образцы.

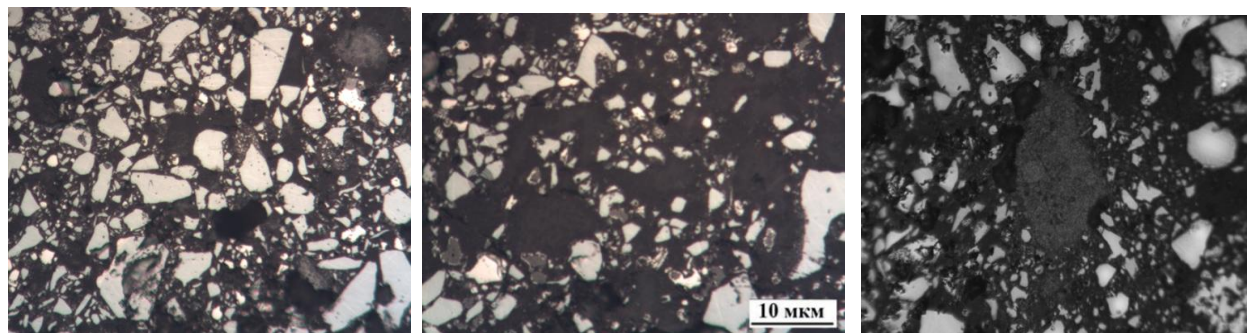
В таблице 7 представлены результаты определения физико-механических свойств образцов составов 1, 4(Al), 8(Zr) (таблица 1). Наибольший уровень прочности на изгиб достигнут на образцах состава 4(Al), содержащем 15 % мас. волокон Al_2O_3 .

Таблица 7 – Физико-механические свойства образцов

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

По сравнению с исходным составом, образцы с добавками частиц оксидов имеют больший модуль упругости. Для составов 4(Al) и 8(Zr) характерно повышение значения K_{IC} , а также твёрдости по Виккерсу вследствие снижения количества исходного кремния.

При определении микроструктуры поверхностный слой шлифовывали на глубину 500 мкм. Изучение микроструктуры поверхности образцов после шлифовки и полировки проводили в отражённом свете на оптическом микроскопе. Микроструктура образцов всех составов гетерогенна – в стекломатрице распределены кристаллические частицы исходных компонентов и продуктов их окисления (рисунок 11).



А

Б

В

А – 1; Б – 4(Al); В – 8(Zr) – составы (см. таблицу 7)

Рисунок 12 – Микроструктура компактных образцов

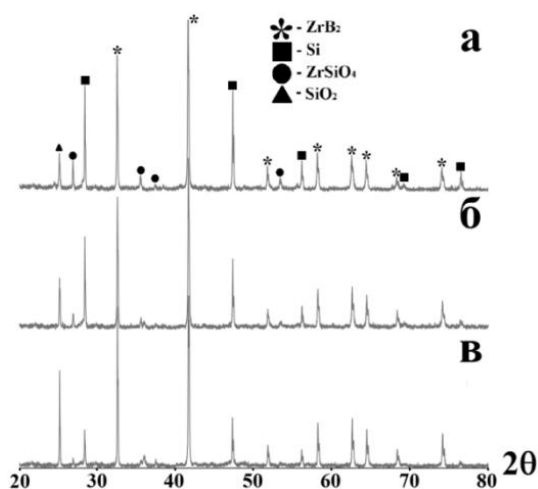
Седьмая глава посвящена определению механических свойств двухкомпонентной системы $Si-ZrB_2$.

Исходные компоненты системы содержали 30–70 мас. % Si, остальное ZrB_2 (таблица 9). Шихту 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 $5 \times 15 \times 15$ (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 500 мкм, сошлифовывали. Рентгенофазовый анализ, физические и механические свойства определяли на образцах с шлифованной поверхностью.

Таблица 8 – Состав кристаллических фаз материалов системы Si– ZrB_2 до и после термообработки при 1400 °С (мас. %)

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

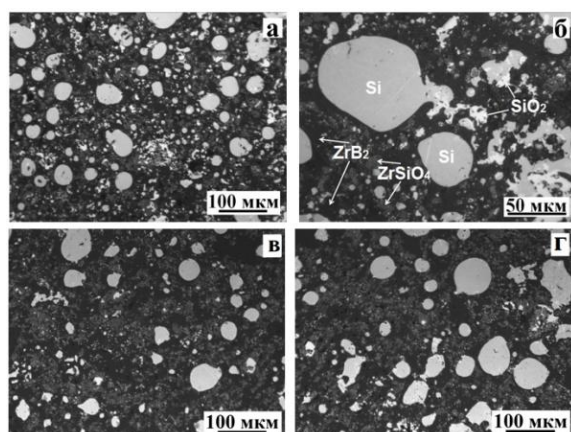
По данным РФА, термообработанные материалы системы Si– ZrB_2 включают фазы кремния, диборида циркония, оксида кремния и силиката циркония (рисунок 13). Согласно результатам количественного анализа (таблица 8), при спекании материалов с высоким исходным содержанием ZrB_2 количество фазы ZrSiO_4 уменьшается, а фазы SiO_2 возрастает.



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

Рисунок 13 – Результаты РФА композиционных материалов системы Si– ZrB_2

Микроструктура материалов на основе Si– ZrB_2 (рисунок 14) демонстрирует низкую пористость образцов. Выявлены зерна кремния, бориды циркония, силиката циркония, а также диоксида кремния (рисунок 14, б).



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

Рисунок 14 – Микроструктура материалов системы Si– ZrB_2

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. Пористость повышается при уменьшении содержания кремния.

В процессе термообработки при 1400 °С в воздушной атмосфере на поверхности образцов возникает плёнка из борокремнезёмного стеклообразующего расплава, сформированного в результате окисления кремния и диборида циркония, защищающая материал от дальнейшего окисления. Присутствие на дифрактограммах SiO_2 (рисунок 13) свидетельствует о глубине проникновения стекловидной фазы в объём материала при окислении.

Таблица 9 – Физико-механические свойства материалов системы Si–ZrB₂

Номер состава	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Пористость $P \pm 0,1$, %	Модуль упругости $E \pm 8$, ГПа	Критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{IC} \pm 0,04$, 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

Твёрдость материалов системы Si–ZrB₂ определяется аддитивным вкладом твердостей, входящих в них фаз (Si, ZrB₂, SiO₂, ZrSiO₄) (таблица 9). Твёрдость по Виккерсу при уменьшении содержания Si в составе материала повышается. Максимальные значения механических свойств получены на материале состава 3 (с малым содержанием кремния): $E = 311 \pm 8$ ГПа; $K_{IC} = 4,18 \pm 0,04$ МПа·м^{1/2} и $HV = 15,6 \pm 0,1$ ГПа.

Таким образом, при повышении температуры обжига от 1300 до 1400 °С улучшаются некоторые свойства материалов на основе бор- и кремнийсодержащих компонентов. С повышением плотности и уменьшением пористости модуль упругости повышается на порядок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе системы Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной наноразмерными частицами Al₂O₃ и ZrO₂, 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 Si–B₄C–ZrB₂ и установлена их гетерогенная микроструктура. Наряду со стеклообразующим расплавом на основе SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃ фиксируются и t-ZrO₂, m-ZrO₂, а также ZrSiO₄. 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 Si–B₄C–ZrB₂ 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 Si–B₄C–ZrB₂ 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 ZrB₂–Si, обладающие высоким уровнем механических свойств: $E=311\pm 8$ ГПа; $K_{IC}=4,18\pm 0,04$ МПа·м^{1/2} и $HV=15,6\pm 0,1$ ГПа. При спекании на поверхности образцов возникает плёнка из борокремнезёмного 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 Al₂O₃ или ZrO₂. Кроме этого у компактных образцов с данными модификаторами наблюдается повышение значения K_{IC} , 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.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. 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.
2. 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.
3. **Николаев, А.Н.** Исследование морфологии и твёрдости покрытий на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂ / **А.Н. Николаев**, И.Б. Баньковская, К.Э. Пугачёв, Д.В. Коловертнов // Физика и химия стекла. – 2019. – Т.45. – №. 2. – С. 196-200.
4. 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.
5. 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.
6. **Николаев, А.Н.** Влияние наноразмерных частиц оксидов циркония и алюминия на свойства материалов на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂ / **А.Н. Николаев**, И.Б. Баньковская, С.Н. Перевислов // Новые огнеупоры. – 2020. – № 8. – С. 18-22.
7. **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.

8. **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.

Тезисы докладов

1. **Николаев, А.Н.** Изучение свойств жаростойкого покрытия на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂ с добавлением волокон Al₂O₃ / **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.
2. 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.
3. **Николаев, А.Н.** Исследование термостойкости и морфологии поверхности покрытий на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной волокнами Al₂O₃ и графитом / **А.Н. Николаев** // XVI Молодежная научная конференция ИХС РАН : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2017. – С. 29-31.
4. **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.
5. **Николаев, А.Н.** Исследование структуры поверхности покрытий на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂ / **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.
6. **Николаев, А.Н.** Исследование свойств композиционных материалов состава Si–B₄C–ZrB₂ включающих волокна ZrO₂ и Al₂O₃ / **А.Н. Николаев**, С.Н. Перевислов, И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» : Сборник тезисов. Москва, 2018. – С. 542-545.
7. **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.
8. 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.
9. **Николаев, А.Н.** Исследование жаростойкости покрытий на основе стеклообразующей матрицы Si–B₄C–ZrB₂ с добавками углеродсодержащих материалов / **А.Н. Николаев**, И.Б. Баньковская // XVII Молодежная научная конференция, посвящённая 100-летию со дня рождения академика РАН М.М. Шульца : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2019. – С. 94.
10. **Николаев, А.Н.** Влияние углеродных добавок на жаростойкость материалов на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂/ **А.Н. Николаев**, И.Б. Баньковская, Н.Н. Рожкова // X

- Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» : Сборник тезисов. Сыктывкар, 2020. – С. 50-51.
11. 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.
 12. **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.
 13. 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» (1-3 декабря 2020, Санкт-Петербург) : Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2020 – С. 224-225
 14. 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.
 15. **Николаев, А.Н.** Изучение микроструктуры и фазового состава стеклокерамической системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ / **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.

Патенты

Патент № 2778741 Российская Федерация, МПК C04B 41/87 (2006.01), C04B 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.