

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

Общество с ограниченной ответственностью «Вириал» (г. Санкт-Петербург)

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

Оглавление

Введение.....	4
1 Аналитический обзор.....	9
1.1 Карбид бора – свойства, применение, способы получения	9
1.2 Особенности структуры карбида бора	12
1.3 Методы синтеза карбида бора и композиционных порошков на его основе. Управление составом и структурными характеристиками	13
1.4 Получение керамики на основе карбида бора, способы консолидации	17
1.5. Современный уровень технологии реакционного спекания карбида бора	22
1.6 Современное состояние и тенденции развития керамической брони в мире	30
1.6.1 Механизм остановки снаряда керамической броней. Роль конструкционных факторов	31
1.6.2 Роль технологии в эффективности керамической брони.....	37
1.6.3 Способы оценки баллистической эффективности бронекерамики.....	38
1.6.4 Взаимосвязь статических свойств керамики с эффективностью бронезащиты.....	42
1.6.5 Характеристики бронекерамики от различных производителей.....	52
1.6.6 Современные разработки в области бронекерамики.....	57
Выводы по аналитическому обзору.....	64
2 Характеристика исходных материалов и методика эксперимента.....	67
2.1 Характеристика исходных материалов.....	67
2.1.1 Карбид бора.....	67
2.1.2 Карбид кремния.....	68
2.2 Методы исследований и обработка экспериментальных данных.....	69
2.2.1 Металлографический анализ.....	69
2.2.2 Определение плотности.....	69
2.2.3 Растровая электронная микроскопия.....	69
2.2.4 Определение предела прочности при поперечном изгибе.....	70
2.2.5 Определение твердости по Виккерсу.....	70
2.2.6 Определение коэффициента трещиностойкости.....	70
2.2.7 Определение модуля упругости.....	71
2.2.8 Рентгенофазовый анализ.....	71

2.2.9 Баллистические характеристики	71
2.2.10 Обработка результатов эксперимента.....	73
3 Ударопрочная керамика на основе карбида кремния.....	74
3.1 Броневая керамика на основе карбида кремния.....	74
3.2 Композиционные порошковые материалы на основе карбида кремния и их применение	83
Выводы по главе 3.....	86
4 Получение и свойства керамических композиционных материалов на основе карбида бора	88
4.1 Реакционноспеченный карбид бора: структура, свойства и перспективы применения в качестве броневой керамики	88
4.2 Керамика на основе реакционноспеченного карбида бора	95
4.3 Эволюция ударных волн в горячепрессованных керамиках карбида бора и карбида кремния	111
4.4 Карбидоборная керамика для радиационной защиты.....	123
Выводы по главе 4.....	125
5 Фазообразование в процессе реакционного спекания композитов B_4C - $SiC-Si(Al)$	128
Выводы по главе 5.....	136
Заключение.....	138
Список литературы.....	140
Приложения.....	163

Введение

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 реакционноспеченного 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 на, 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 реакционноспеченого 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. Фазообразование 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 на международной конференции 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.

1 Аналитический обзор

1.1 Карбид бора – свойства, применение, способы получения

Среди тугоплавких соединений с ковалентным типом связи карбид бора, при существенно более низкой плотности по сравнению с карбидом кремния, превышает его по твердости, уступая лишь алмазу и кубическому нитриду бора по этому показателю (таблица 1).

Таблица 1 – Физические свойства карбида бора

Характеристики	Значение
Кристаллическая структура	Ромбоэдрическая
Плотность, г/см ³	2,46-2,52
Модуль упругости, ГПа	450
Микротвердость, ГПа	55-56
КТР, град·К ⁻¹	5,5
Теплопроводность, Вт/м·К	120
Температура плавления, °С	2450 (диссоциация)

В настоящее время, наряду с традиционным применением В₄С в качестве абразива, карбид бора востребован в атомно-энергетической промышленности в стержнях, регулирующих скорость протекания ядерных реакций, для радиационной защиты, при легировании и диффузионном поверхностном борировании сталей, как основа износостойкой конструкционной керамики и в качестве легкой керамической брони, кроме того, карбид бора может использоваться как армирующий наполнитель для повышения механических свойств керамик и металлов [1].

Промышленные технологии производства порошков карбида бора основаны на карботермическом восстановлении оксида бора (В₂О₃) углеродом в электропечах. Общий мировой объем потребления карбида бора составляет порядка 100 000 т в год. Порошки карбида бора, предлагаемые на рынке, представляют собой регламентированные по фракциям порошки с широким диапазоном размера частиц: от шлифзерна до микропорошков (ГОСТ 52381-2005, стандарт FERA 42Д), получаемые методом карботермического восстановления, а также субмикронных и наноразмерных

порошков, которые получают методами газофазного и плазмохимического синтеза.

Плотные материалы на основе карбида бора получают тремя основными методами: горячее прессование, реакционное спекание с пропиткой кремнием и свободное спекание, в случае свободного спекания, конечный материал имеет остаточную пористость до 10 %.

Основные области применения карбида бора:

1) Применение, основанное на твердости.

Одна из основных областей применения карбида бора в промышленности – абразивное зерно или порошки, материал применяется для полировки, притирки, и шлифования твердых материалов, таких как твердые сплавы, техническая керамика и пр. Карбид бора значительно дешевле алмаза.

Вторую категорию составляют износостойкие изделия, спеченные методом горячего прессования. Сопла из карбида бора для абразивоструйных аппаратов отличаются минимальным износом, даже при использовании таких абразивов, как SiC или Al_2O_3 . Прошедшие доуплотнение в НР спеченные образцы обладают самой высокой износостойкостью [2,3]. Сопла из керамики карбида бора также используются в системах гидроабразивной резки.

Среди прочих износостойких изделий можно отметить бруски из спеченного B_4C для правки шлифовальных кругов, а также ступки и пестики.

Одним из важнейших направлений применения карбида бора является создание бронекерамики, которая благодаря уникальным свойствам карбида бора, незаменима при создании современных видов военной техники (ВТ) и средств индивидуальной защиты (СИЗ) [4].

2) Электротехника

Электронная структура B_4C определяет его свойства как полупроводника с шириной запрещенной зоны, соизмеримой с таковой у кремния, что делает его перспективным высокотемпературным полупроводником., активно применяется для создания электродов термопар и термоэлектрических генераторов.

Термопара с электродом на основе карбида бора может использоваться при температурах до 2200 °С, в инертной атмосфере или в вакууме; существует линейная взаимосвязь между напряжением и температурой в интервале 600–2200 °С [5].

3) Применение в атомной промышленности [6-9]

Основная часть энергии атомных электростанций вырабатывается в реакторах, которые управляются с помощью двух видов поглощающих материалов: карбид бора (B_4C) или тройной сплав Ag-In-Cd. Карбид бора широко используется в поглотителях нейтронов, поскольку он имеет высокое содержание В, химически инертен, и обладает высокой термостойкостью. Поглощение нейтронов у B_4C связано с ^{10}B , который участвует в следующей реакции захвата:



Сечение данной реакции варьируется от 3850 барн для тепловых нейтронов до нескольких барн для быстрых нейтронов (по закону $1/\sqrt{E}$, где E - энергия нейтронов), что позволяет использовать карбид бора с натуральным содержанием изотопов (19,8 % ат. ^{10}B , остаток – ^{11}B), либо с обогащением до 90 % ат. ^{10}B в управляющих стержнях реакторов (стержни управления и защиты, СУЗ).

Материал-поглотитель зависит от типа конкретного реактора.

4) Химическое применение.

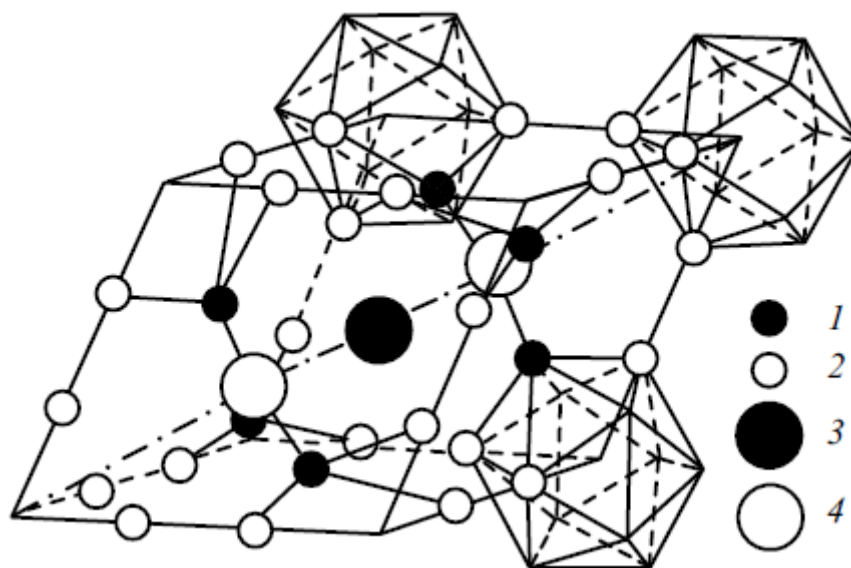
Карбид бора – одно из наиболее стабильных соединений. Мелкодисперсные порошки медленно окисляются кислородом во влажном воздухе, и со временем в порошке растет содержание влаги, а на поверхности образуются такие соединения как B_2O_3 , HBO_3 или H_3BO_3 [10].

Окисление горячепрессованных образцов в кислороде начинается при 600 °С и приводит к образованию тонкой прозрачной пленки B_2O_3 , которая при остывании трескается. Вплоть до 1200 °С процесс окисления определяется диффузией реагентов сквозь оксидную пленку [11, 12].

Карбид бора устойчив к агрессивному воздействию холодных реагентов; он не окисляется горячими бренстедовскими кислотами (HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$ и пр.) [13], а также расплавами солей. Хлор агрессивно воздействует на B_4C при 600 °С, бром – при 800 °С, образуя тригалогениды бора; B_4C реагирует с оксидами металла при повышенной температуре, образуя СО и бориды металлов [14]. Поскольку он активируется галогенидами, B_4C применяют для борирования стали и сплавов [15-17].

1.2 Особенности структуры карбида бора

Карбид бора имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку. Решетка относится к пространственной группе $R\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 0,519$ нм и $\alpha = 66^\circ 18'$ или в гексагональных координатах $a = 0,560$ нм, $c = 1,212$ нм. Элементарная ячейка содержит 15 атомов, что соответствует $B_{12}C_3$ (рисунок 1). В состав структуры ячейки входит икосаэдры B_{12} , расположенные по вершинам ячейки и связанные тремя атомами С – С – С или С – В – С. Сопоставление результатов структурных и спектральных исследований с данными о физико-механических свойствах карбида бора показали, что карбид бора является фазой переменного состава, по содержанию углерода. Изменение состава карбида бора происходит из-за того, что атомы бора замещают часть атомов углерода на тригональной диагонали ромбоэдра и вместо линейной цепочки С – С – С образуется цепочка С – В – С. [18-20].



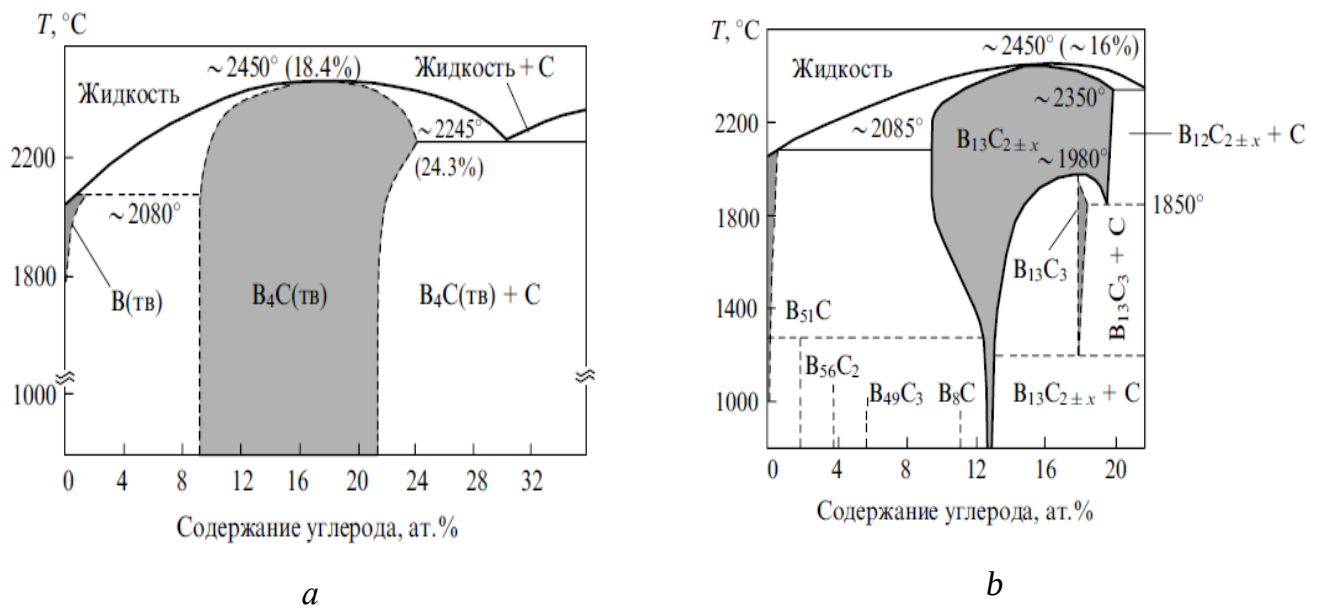
- 1, 2 – атомы бора в позициях h_1 и h_2 ; 3 – атомы бора в позиции $1b$;
4 – атомы углерода в позиции $2c$

Рисунок 1 – Ромбоэдрическая кристаллическая структура карбида бора [18]

На сегодняшний день, наиболее распространены два варианта диаграммы состояния системы В – С (рисунок 2). Первый вариант диаграммы (рис. 2а) показывает наличие широкой области гомогенности карбида бора (содержание углерода может варьироваться от ~9 до ~24 ат. %). Второй вариант диаграммы (рис. 2b) показывает

возможность существования фазы $B_{13}C_{2\pm x}$ с узкой областью гомогенности до $\sim 800^\circ\text{C}$ и наличие составов от $B_{51}C$ до $B_{13}C_3$. [21].

В работе [22], показан расчетный вариант диаграммы состояния системы В – С, согласно которой ромбоэдрическая модификация карбида бора с широкой областью гомогенности карбида бора (см. рис. 2а), существует только при высоких температурах. При температурах ниже 600 K в результате перитектического распада возникает моноклинная модификация B_4C имеющая узкую область гомогенности.



a – с широкой областью гомогенности B_4C [22]; b – с областью гомогенности $B_{13}C_{2\pm x}$ [23]

Рисунок 2 – Диаграммы состояния системы В – С

1.3 Методы синтеза карбида бора и композиционных порошков на его основе.

Управление составом и структурными характеристиками

Существующие методы синтеза порошка карбида бора различаются использованием различного исходного сырья, температурными режимами протекающих реакций, аппаратным оформлением, производительностью, чистотой получаемых продуктов и их назначением [18].

Карбид бора получают карботермическим восстановлением оксида бора, синтезом из элементов, металлотермическим восстановлением оксида бора магнием в присутствии углерода, синтезом в газовой фазе.

В промышленности карбид бора получают путем карботермического восстановления (CTR) борного ангидрида по реакции:



Эта реакция является эндотермической и становится термодинамически возможной (энергия Гиббса $\Delta_f G = 0$) при температуре выше 1560°C [18, 24-26]. Однако для прохождения реакции с достаточной скоростью необходимо применять температуры выше 2000°C . В промышленности порошок карбида бора получают восстановлением технической борной кислоты нефтяным коксом в печах разной конструкции. В методе восстановительной плавки в электродуговых печах продукт получается при температурах $2230\text{--}2600^\circ\text{C}$ нестехиометрического состава и сильно загрязненный свободным углеродом. Другим недостатком этого процесса являются значительные потери бора. В графитотрубчатых печах сопротивления процесс осуществляют при температурах $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$ (ниже температуры плавления карбида бора) с получением более качественного продукта, но с низкой производительностью.

В работе [27] показано влияние температуры термообработки и композиции исходной смеси (B_2O_3 , сажа) на морфологию и размер частиц порошка карбида бора, получаемого методом CTR.

На рисунке 3 показаны SEM-изображения порошков карбида бора, полученных при различных температурах синтеза (выдержка при температуре синтеза составила 3 ч) и с различным соотношением исходных компонентов (B_2O_3 /углеродная сажа)

Также промышленным методом получения карбида бора является восстановление борного ангидрида магнием по реакции:

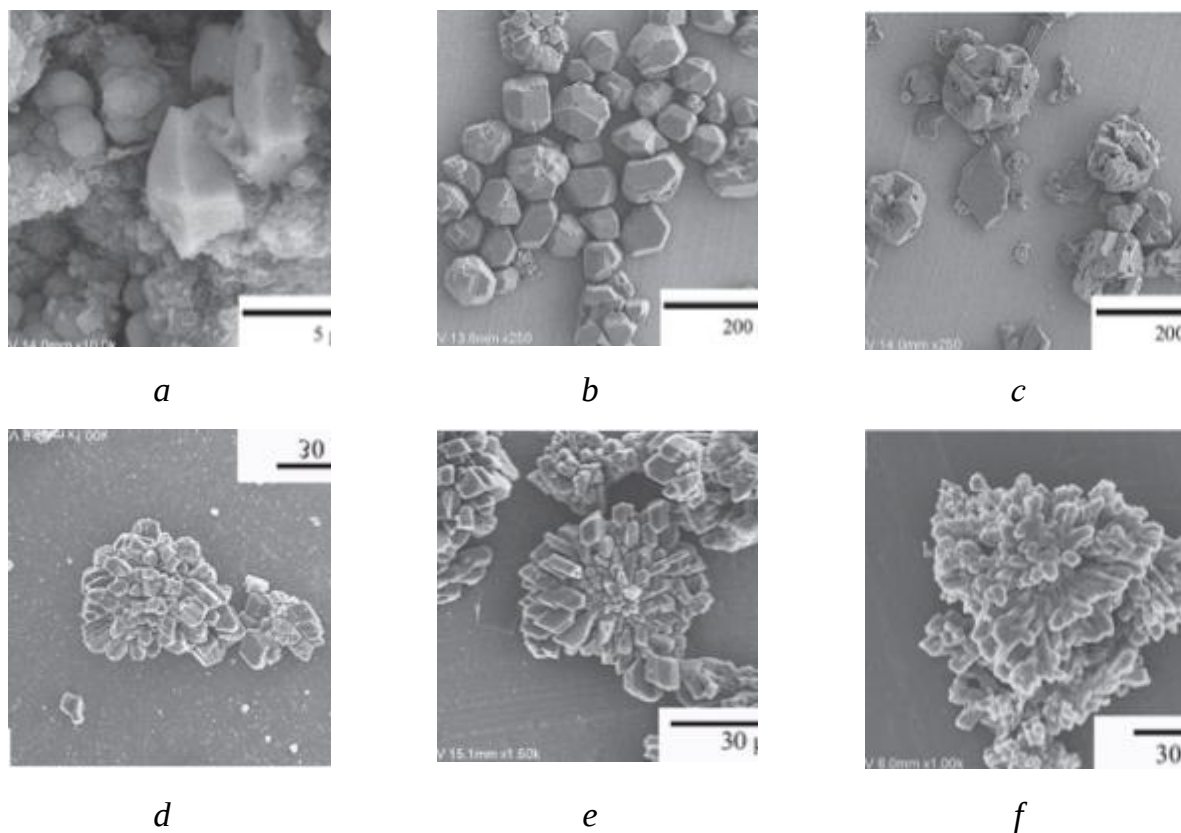


Реакция (2) термодинамически возможна во всем интервале температур до 2170°C (энергия Гиббса $\Delta_f G = 0$ при температуре 2170°C) и является сильно экзотермической. Магнийтермическое восстановление является также промышленным методом и получило свое развитие вместе с развитием СВС-технологии.

Методы синтеза микро- и нанопорошков, нанотрубок, нанопроволок на основе карбида бора.

В работе [23] синтезом исходных аморфных порошков бора и углерода при температуре 1823 K в атмосфере аргона получили порошок карбида бора со средним размером частиц $\approx 200\text{ нм}$; низкотемпературным синтезом ($1123\text{--}1473\text{ K}$) исходных

наноразмерных порошков бора и углерода в атмосфере водорода получили полые и волокнистые структуры.



- a* – синтез при 1450 °С на основе композиции $B_2O_3/C=1,66$;
b – синтез при 1550 °С на основе композиции $B_2O_3/C=1,66$;
c – синтез при 1550 °С на основе композиции $B_2O_3/C=3,86$;
d – синтез при 1650 °С на основе композиции $B_2O_3/C=1,66$;
e – синтез при 1750 °С на основе композиции $B_2O_3/C=1,66$;
f – синтез при 1750 °С на основе композиции $B_2O_3/C=3,86$

Рисунок 3 – SEM микроснимки порошков карбида бора [27]

Синтезом смеси оксида бора и аморфного углерода в вакууме при температуре 1573-1773 К получают смесь порошков кристаллического и аморфного карбида бора с бимодальным распределением размера частиц – ≈ 70 нм и ≈ 260 нм [23].

Нанотрубки, нанопроволоки, нановолокна и т. п. получают газофазным синтезом с использованием галогенидов бора, четыреххлористого углерода, углеводородов и продуктов испарения бора и оксида бора [28].

Микropopoшкu на основе композитных систем (Ti-B-C, Si-N-C-B и т.п.)

получают методами высокоэнергетической механоактивации смесей порошков исходных соединений, с последующим компактированием методами горячего прессования и SPS [23, 28].

На рисунке 4 показаны изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе, наночастиц, нанопроволок, нанолистов и наноремней карбида бора.

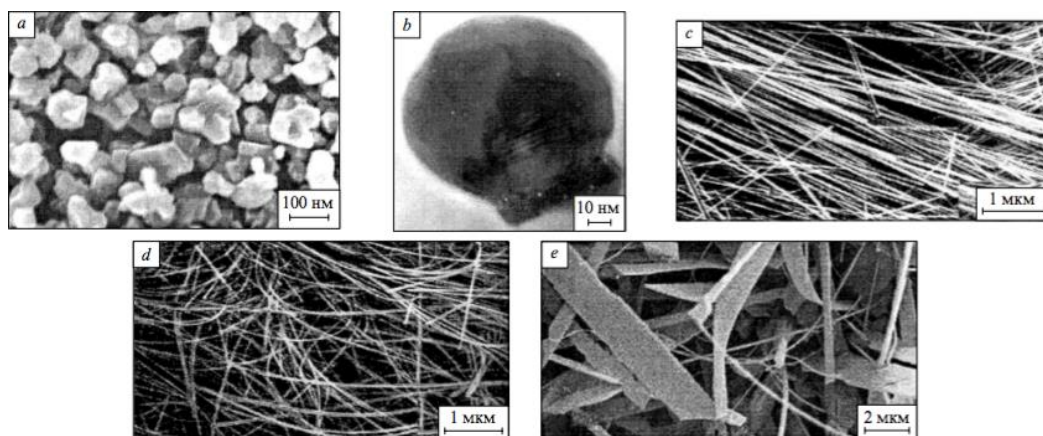


Рисунок 4 – SEM-микроснимки наночастиц (a, b), нанопроволок (c), нанопучков (d), нанолистов и наноремней (e) карбида бора [23]

Большой интерес представляют способы получения карбида бора с использованием растворных технологий и синтезом промежуточных продуктов в виде предкерамических полимеров. Показано, что промежуточный синтез органо/неорганических гибридов позволяет добиться распределения углерода на молекулярном уровне, что значительно снижает температуру синтеза [29-31].

Известно, что связи В-О-С в упомянутых предкерамических полимерах формируются уже при 400 °С, в то время как кристаллический В₄С и композиты В₄С/SiC могут быть получены при температурах не менее 1400-1600 °С [32].

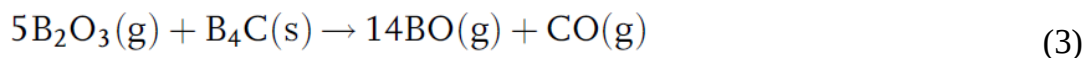
Как правило, методы синтеза порошка карбида бора из борной кислоты и полисахаридов через промежуточное образование предкерамических полимеров основаны на процессах золь-гель технологии и осуществляются путем последовательных стадий:

получение геля → получение ксерогеля → пиролиз ксерогеля (800 °С) → синтез В₄С при температурах от 1100-1600 °С [29, 31-34].

1.4 Получение керамики на основе карбида бора, способы консолидации

Спекания карбида бора является сложной задачей, так как этот материал отличается высокой точкой плавления (2450 °C), низким коэффициентом самодиффузии, и высоким давлением паров. Из-за высокой доли ковалентных связей в карбиде бора, механизмы транспорта, такие как объемная и зернограничная диффузия, участвующие в общей усадке материала и уплотнении, активизируются при температурах свыше 2000 °C, т.е. близко к точке плавления. Частицы карбида бора обычно покрыты тонкой оксидной пленкой, которая также мешает уплотнению.

При спекании карбида бора в интервале температур 1500-1800 °C преобладает перенос вдоль поверхностей. Оксидные пленки на поверхности мелкодисперсных частиц способствуют процессам испарения-конденсации, которые не участвуют в уплотнении, а ведут, скорее, к росту зерна. Исключительно высокое давление паров газофазных оксидов бора при температуре свыше 1500 °C ведет к реакциям, включая реакцию 1. Карбид бора переносится из областей высокой кривизны (выпуклых) в области низкой кривизны (вогнутые); т.е. зерна растут без какой-либо усадки.



При температурах свыше 1800 °C преобладает возгонка. Высокая стойкость к пластической деформации и зернограничному скольжению, в сочетании с низкой поверхностной энергией, сдерживает перегруппировку частиц и аккомодацию формы перед тем, как начнется уплотнение за счет переноса массы. При температурах выше 2000 °C происходят поверхностная диффузия в сочетании с процессами «испарения-конденсации», что ведет к переносу массы без уплотнения. При температурах выше 2150 °C отмечается улетучивание нестехиометрического карбида бора, из-за чего на межзеренных границах остается мелкий углерод. Как правило, для спекания карбида бора необходимы температуры свыше 2250 °C. При этом происходит чрезмерный рост зерна, и внутри зерен карбида бора остаются поры.

Горячее прессование карбида бора:

При горячем прессовании (hot pressing, HP) спекание карбида бора протекает по твердофазному механизму. Высокая температура (2000-2200 °C) и давление горячего прессования (30-50 МПа) приводят к увеличению контактной поверхности частиц, интенсификации диффузионных процессов и замедлению процессов рекристаллизации

за счет снижения температуры спекания материала. Уплотнение в процессе спекания в горячем прессе основано на трех последовательных механизмах: (1) перегруппировка частиц, когда закрытая пористость остается неизменной и небольшой; (2) пластическое течение, приводящее к закрытию открытых пор, или (3) закрытие пор вследствие объемной диффузии, приводящее к устранению пористости на заключительной стадии горячего прессования.

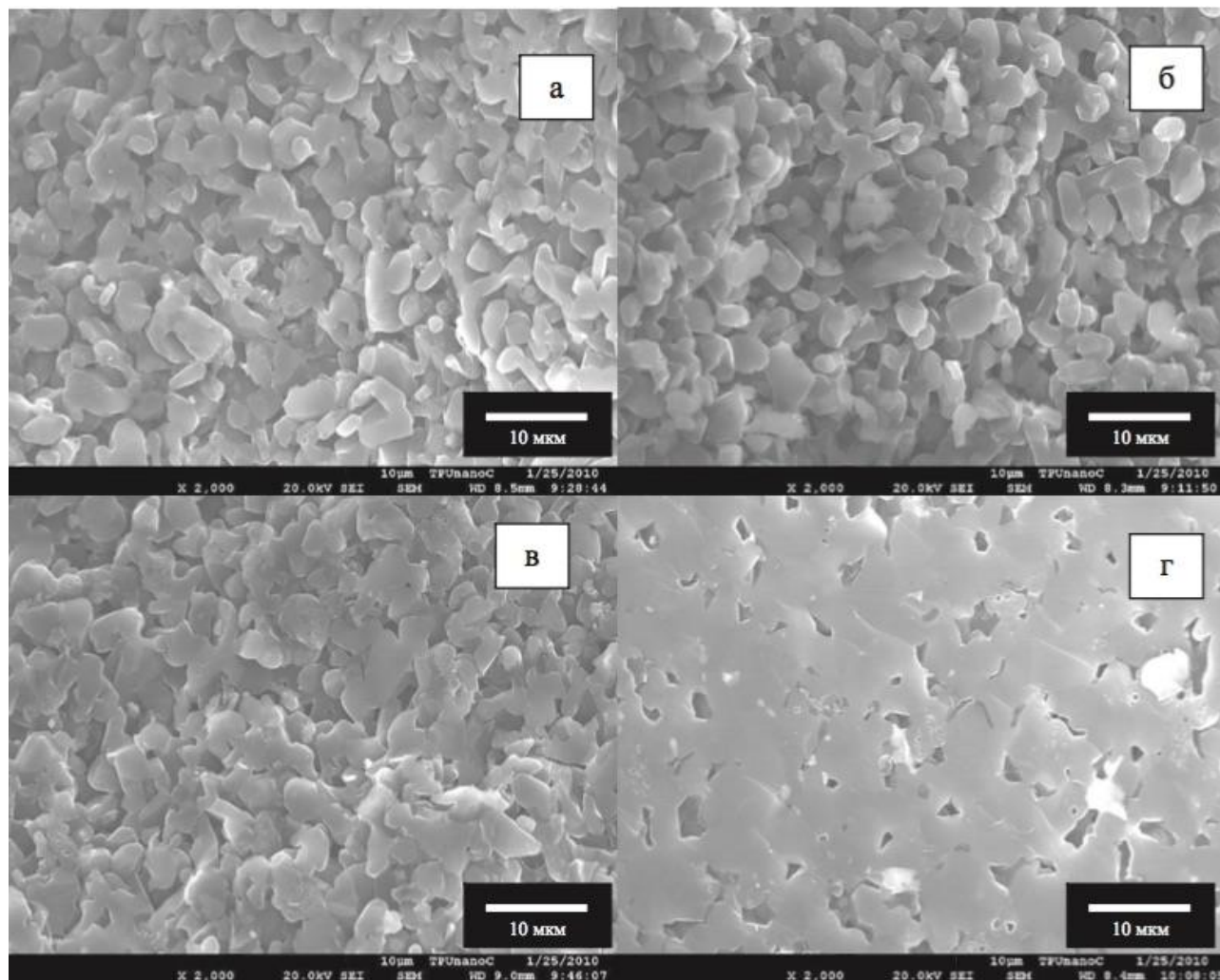
Получаемый данным методом материал, при условии оптимально подобранных параметров консолидации, обладает минимальной пористостью, высокими значениями физико-механических характеристик и мелкозернистой, равномерной структурой. Основными недостатками метода являются: высокая стоимость процесса горячего прессования, даже при условии использования современных высокопроизводительных многокамерных горячих прессов; необходимость механической обработки горячепрессованных заготовок; невозможность получать изделия сложной формы [35-37].

Частными случаями метода горячего прессования, в которых реализуются аналогичные механизмы уплотнения и достигаются схожие параметры конечного материала, являются метод горячего изостатического прессования (hot isostatic pressing, HIP) и метод SPS (Spark Plasma Sintering).

В случае HIP-метода предварительно сформованная заготовка на основе карбида бора капсулируется и при температуре 1700-1800 °С и давлении до 3000 бар уплотняется. Метод позволяет отказаться от использования графитовых пресс-форм, получать изделия с меньшей долей механической обработки и равномерной плотностью по всему объему материала.

В методе-SPS, аналогично методу горячего прессования, порошок карбида бора загружается в графитовую пресс-форму, где, при приложении внешнего давления порядка 30-50 МПа и нагрева до температуры 1800-2000 °С с последующей изотермической выдержкой, происходит уплотнение. Принцип SPS метода заключается в совместном воздействии на графитовую пресс-форму, с загруженным в нее порошком карбида бора, импульсным (3,3...1000 мс) мощным электрическим разрядом между двумя электродами (энергия в разряде 1...100 кДж) и механическим давлением. Материал в зоне воздействия разогревается до высоких температур, происходит спекание частиц карбида бора в местах контактов. В работе [38] показано,

что SPS спекание способствует понижению температуры и времени спекания керамики из порошка карбида бора по сравнению с методом горячего прессования и формирует изотропную зеренную структуру с хорошо сформированными межзеренными границами (рисунок 5).



а) 1800; б) 1850; в) 1900; г) 1950 °C

Рисунок 5 – СЭМ изображения микроструктуры скола образцов керамик B₄C, спеченных при давлении прессования 90 МПа и температурах 1800-1950 °C [38]

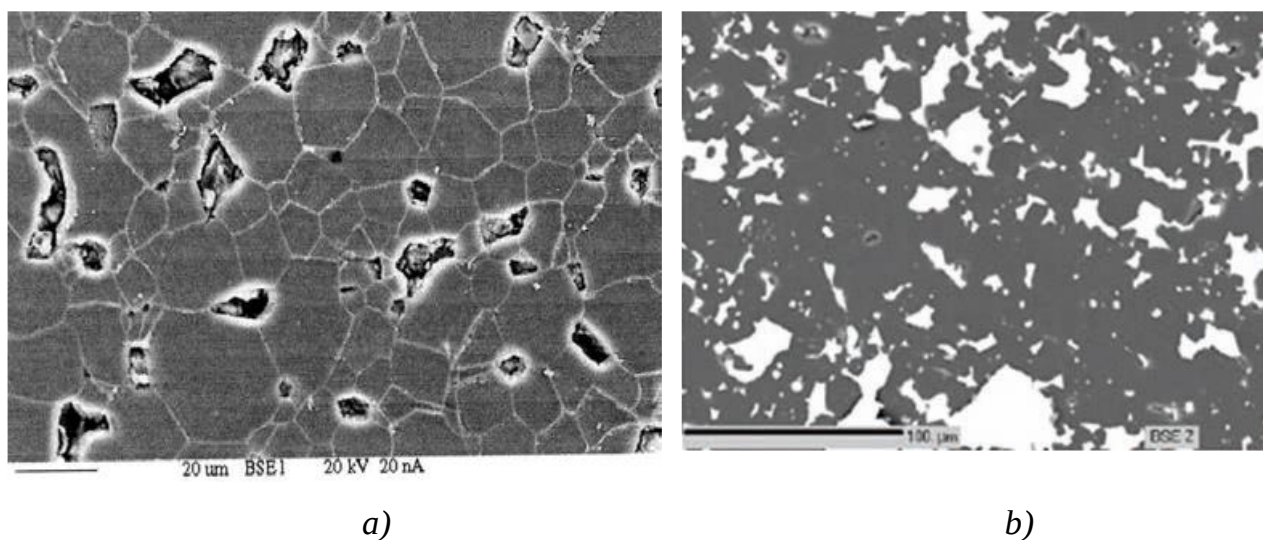
Свободное спекание (без приложения усилия):

В связи с расширением рынка керамики из карбида бора в области свободного спекания карбида бора ведутся активные исследования, целью которых является создание экономичных способов получения высокоплотных материалов с хорошими механическими характеристиками. Разработчиками керамики предлагаются различные методы активизации свободного спекания карбида бора, например, такие как:

- Использование ультрадисперсных исходных порошков карбида бора.

- Использование исходных порошков высокой степени чистоты, в том числе с низким содержанием кислорода
- Применение высокоэнергетического размола с целью повышения плотности линейных и планарных дефектов.
- Введение спекающих добавок, таких как соединения Al, Si, Zr, которые снижают температуру спекания за счет активизации жидкофазного спекания и повышения концентрации точечных дефектов (введенные элементы замещают углерод в цепочке C-B-C, образуя вакансии и «дырки»).
- Введение углерода или углеродсодержащих соединений, в т.ч. карбидов, для удаления пленки оксида бора с поверхности частиц B_4C
- Использование определенных скоростей нагрева до температур спекания.

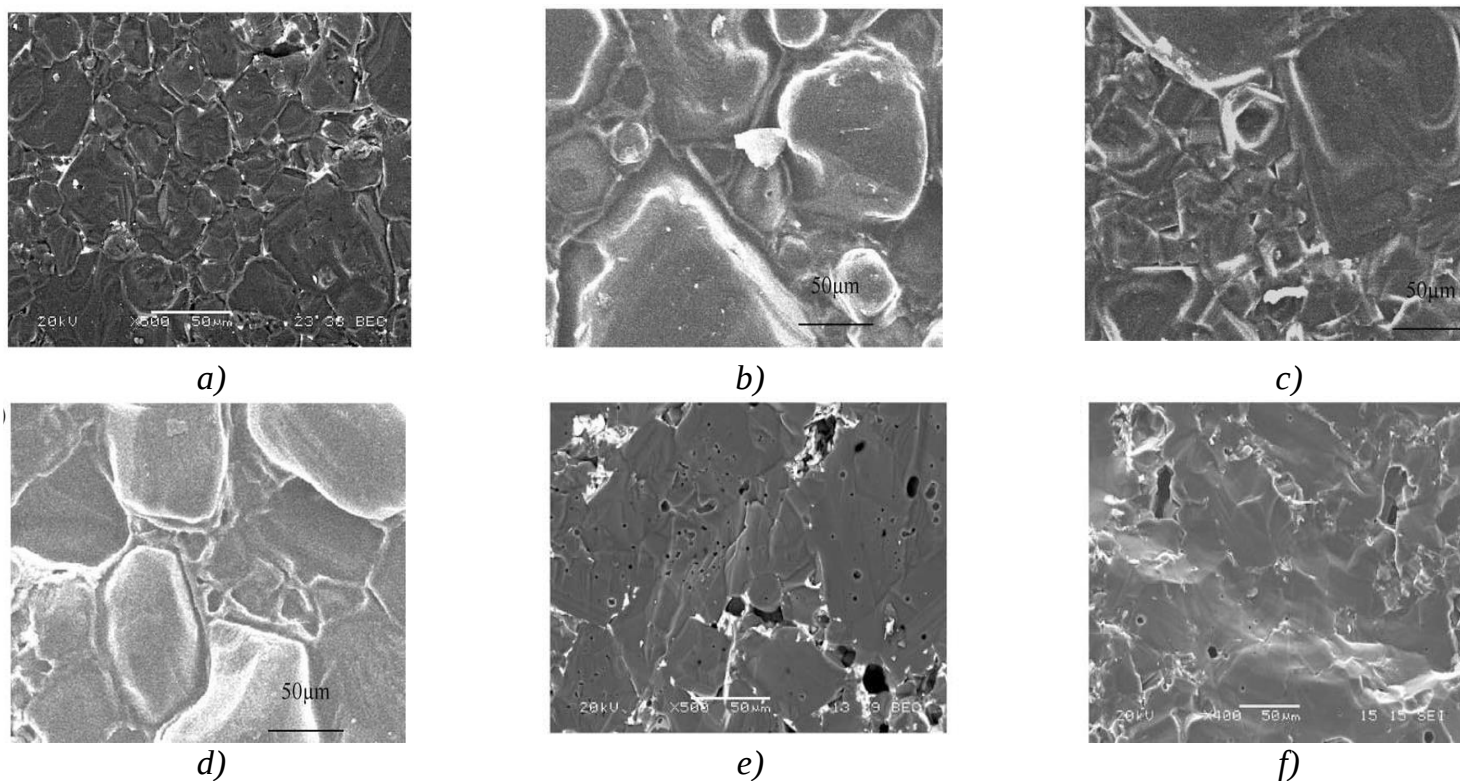
В работе [39] методом свободного спекания при температуре 2350 °С предварительно сформованных образцов на основе субмикронного порошка карбида бора (средний размер частиц 0,5-0,8 мкм) со спекающей добавкой на основе диоксида циркония получена керамика с плотностью больше 90 % от теоретической (рисунок 6).



a) свободно спеченный B_4C : b) снимок в обратных электронах

Рисунок 6 –SEM-микроснимки плотный материал B_4C+ZrO_2

В работе [40] показано, что использование в качестве спекающей добавки порошка алюминия в количестве до 4 мас. %, позволяет получать керамику из карбида бора с плотностью больше 94 % от теоретической (рисунок 7).

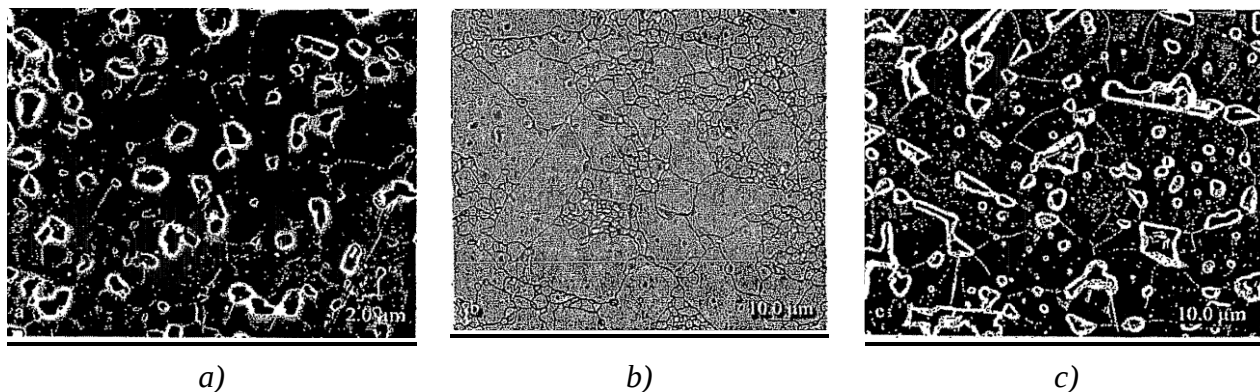


a) 2050 °C, 4 мас. %, *b)* 2150 °C, 4 мас. %, *c)* 2050 °C, 5 мас. %, *d)* 2150 °C, 5 мас. %, *e)* 2050 °C, 4 мас. %, *f)* 2150 °C, 5 мас. %

Рисунок 7 – Микрофотографии B_4C , спеченного без давления при разных температурах и с разным содержанием Al в качестве спекающей добавки [40]

Добавка свободного углерода позволяет получить мелкозернистый материал с плотностью, близкой к теоретической (97 %) при температуре спекания 2150-2250 °C [41-43].

В Georgia Tech Research Corporation (GTRC) разработан свободноспеченный карбид бора с плотность 93-96 % от теоретической, получаемый при температуре 2300-2400 °C без использования спекающих добавок (рисунок 8) [44].



время выдержки в мин.: *a)* – 17,5; *b)* – 35; *c)* – 150

Рисунок 8 – Микрофотографии образцов B_4C (выделены межзеренные границы), $T_{\text{спек}} 2298\text{ }^{\circ}\text{C}$,

1.5 Современный уровень технологии реакционного спекания карбида бора

Реакционное спекание является распространенной альтернативой традиционным процессам спекания, таким как твердофазное и жидкофазное спекание, горячее прессование и т. п. При реакционном спекании структурообразование материала происходит в предварительно уплотненной порошковой заготовке за счет химических реакций, направленных на образование вторичных фаз, кристаллизующихся через расплав на зернах основной фазы. Данный метод обладает рядом преимуществ, среди которых отсутствие усадки при уплотнении, что дает возможность получать сложнопрофильные и крупногабаритные изделия без или с минимальной долей механической обработки, высокая плотность конечных материалов, а также снижение температуры спекания.

Разработки в области создания керамики из RbBC ведутся достаточно давно и начаты почти одновременно с получением реакционноспеченного карбида кремния (РКК). В 1973 г. Taylor и Palicke запатентовали метод получения плотных композитов в системе $B_4C-SiC-S$ методом реакционного спекания [45]. Процесс включает стадии: смешивания порошка карбида бора с временным углеродсодержащим связующим, формования данной смеси с получением пористой неспеченной заготовки, путем прессования или другим способом, пиролиза связующего при нагреве в вакууме до 800 °C и пропитки расплавом кремния при температурах от 1500 до 1850 °C в условиях вакуума. Прочность полученного материала достигала 260 МПа, модуль упругости – 420 ГПа при удельном весе от 2,5 до 2,75 г/см³. Авторы изобретения установили, что взаимодействие жидкого Si с карбидом бора ведет к образованию новых частиц SiC и изменению в составе исходного карбида бора. Авторы отмечают, что за счет использования порошков карбида бора различной фракции удастся снизить пористость и содержание свободного кремния в конечном материале.

Большое внимание особенностям получения RbBC в своих работах уделяли Telle и Petzow [46-48], которые исследовали взаимодействие между карбидом бора и жидким кремнием. Эти авторы сообщили о присутствии тройной фазы в системе B–C–Si, образующейся при введении кремния в матрицу из карбида бора, и показали, что реорганизация частиц и рост зерна карбида бора при спекании сильно зависят от перитектических реакций данной системы и характеристик смачиваемости. В работе

[48] показаны результаты исследования структуры и свойства карбида бора, легированного кремнием, сделано предположение, что механизм реакции связан с диффузией кремния в карбид бора, или с растворением карбида бора в расплаве кремния. Состав тройной фазы $B_{12}(B,C,Si)_3$ при 2050 °C (предположительно, твердого раствора), соответствует участку изотермического сечения фазовой диаграммы тройной системы B-C-Si (рисунок 9).

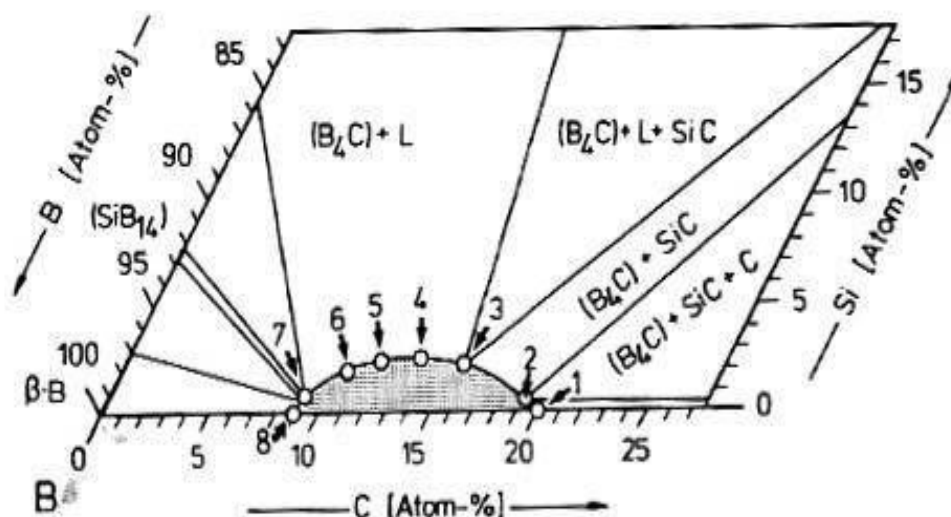


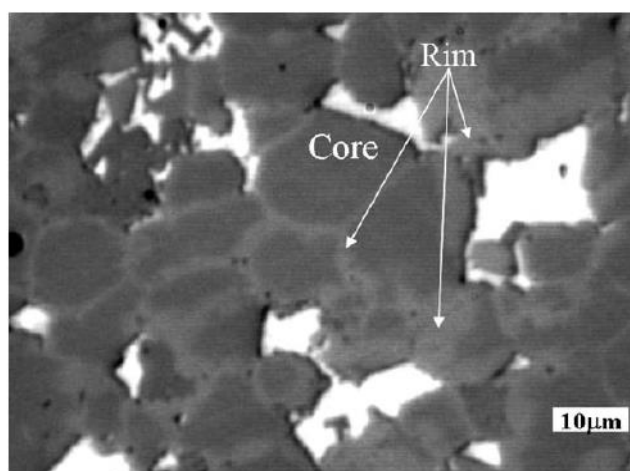
Рисунок 9 – Область гомогенности фазы $B_{12}(B,C,Si)_3$ при 2050 °C, точки с номерами (см. таблицу, [48])

Из таблицы 2 [48], где приводятся равновесные композиции и параметры решетки тройных карбидов, следует, что максимальная растворимость кремния в карбиде бора составляет около $2,5 \pm 0,3$ ат. %.

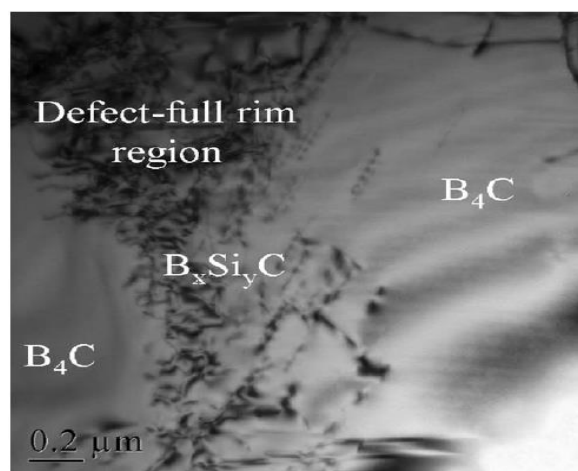
Целый ряд исследований был проведен в научно-технических центрах Израиля. Они касаются аспектов микроструктуры $RbBC$ и влияния последних на статические и динамические свойства броневых элементов [49-54]. Науин и др. впервые упомянули о структурной характеристике частиц карбида бора «ядро-оболочка», состоявшей из ядра карбида бора, окруженного оболочной толщиной 3-7 мкм (рисунок 10) и объяснили ее появление за счет процесса растворения-кристаллизации.

Таблица 2 – Состав и параметры решетки твердых растворов карбида бора [48]

Точка на рис.3	Состав	Структурная формула икосаэдра	Цепочка	Параметры решетки (гексагональн.)		
				a_0 (нм)	c_0 (нм)	c_0/a_0
1	$B_{12,00}C_{3,00}$	$(B_{11,00}C_{1,00})$	(C-B-C)	0,5616(1)	1,2087(2)	2,152(2)
2	$B_{12,04}C_{2,88}Si_{0,01}$	$(B_{11,04}C_{0,96})$	$(C-B-C_{0,93}Si_{0,07})$	0,5619(1)	1,2125(2)	2,158(2)
3	$B_{12,33}C_{2,33}Si_{0,33}$	$(B_{11,33}C_{0,67})$	$(C-B-C_{0,67}Si_{0,33})$	0,5623(2)	1,2242(2)	2,177(2)
4	$B_{12,61}C_{2,01}Si_{0,38}$	$(B_{11,61}C_{0,34}Si_{0,05})$	$(C-B-C_{0,67}Si_{0,33})$	0,5655(2)	1,2366(2)	2,187(1)
5	$B_{12,89}C_{1,75}Si_{0,36}$	$(B_{11,89}C_{0,08}Si_{0,03})$	$(C-B-C_{0,67}Si_{0,33})$	0,5654(2)	1,2350(5)	2,185(2)
6	$B_{13,15}C_{1,55}Si_{0,30}$	$(B_{12,00})$ или $(B_{11,95}Si_{0,05})$	(C-B- $C_{0,55}Si_{0,30}B_{0,15}$) или (C-B- $C_{0,55}Si_{0,25}B_{0,20}$)	0,5663(2)	1,2350(5)	2,181(2)
7	$B_{13,54}C_{1,34}Si_{0,12}$	$(B_{12,00})$	(C-B- $B_{0,54}C_{0,34}Si_{0,12}$)	0,5667(2)	1,2260(2)	2,163(1)
8	$B_{13,68}C_{1,32}$	$(B_{12,00})$	(C-B- $B_{0,68}C_{0,32}$)	0,5672(2)	1,2204(2)	2,152(2)



a)



b)

a) – оптический микроснимок; b) – светлопольный ТЕМ-микроснимок

Рисунок 10 – Микроснимки структуры ядро-оболочка: зоны оболочки между двумя зернами карбида бора [49]

В работе [49] также приведены WDS-спектры оболочки и ядра при линейном сканировании $RbBC$ (рисунок 11). Показано присутствие Si в оболочке. Одной из причин присутствия Si в составе авторы считают диффузию кремния в карбидную фазу. Таким образом авторы идентифицировали «оболочку» с тройным соединением

B_xSi_yC , имеющего заметную разницу в параметрах кристаллической решетки, в сравнении с B_4C [49].

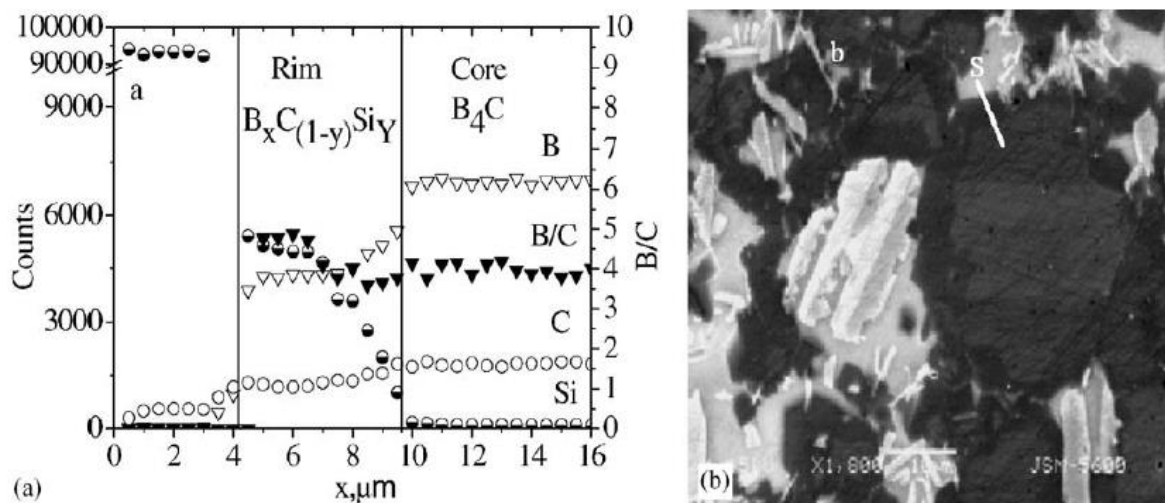


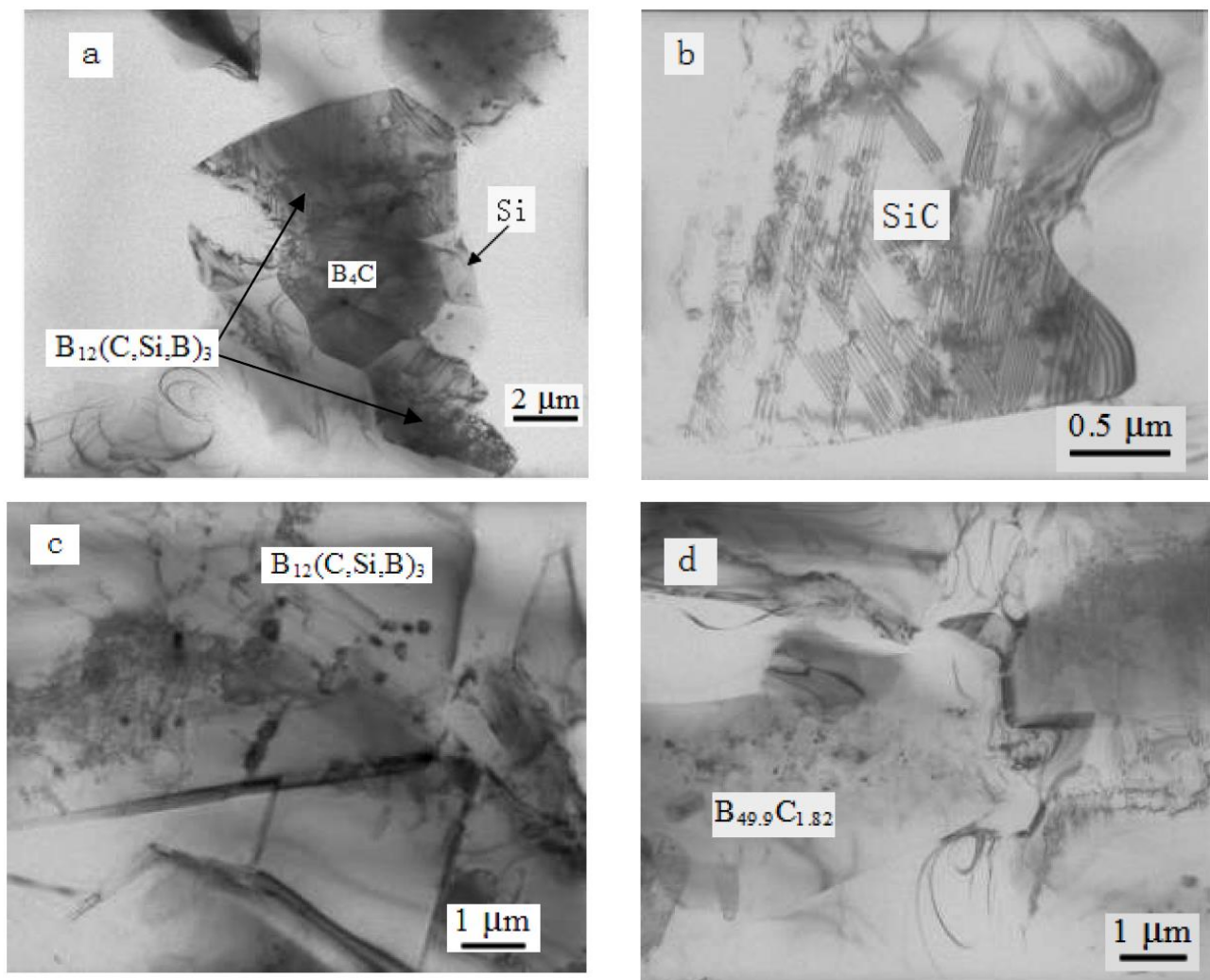
Рисунок 11 – Линейный WDS-скан (a) вдоль прямой белой линии на снимке во вторичных электронах (b) RbBC

Далее в работе [53] был продолжен анализ микроструктуры. Авторы осуществили термодинамический анализ процесса реакционного спекания, показав, что в системе «карбид бора-кремний» «стехиометрическое насыщения» (на границе раздела твердого и жидкого растворов композиция твердой фазы остается неизменной из-за кинетических ограничений [55-57], и устанавливается частичное равновесие между жидкой и многокомпонентной твердой фазой) является наиболее вероятным механизмом, в отличие от механизма созревания по Освальду.

Кроме того, Науин и др. отмечают, что присутствие после инфильтрации остаточного необогащенного кремния ослабляет механические свойства получаемого РКБ. Для повышения твердости и модуля упругости материала акцентируется важность эффективного объемного наполнения материала частицами карбида бора. Однако с уменьшением доли кремния возникает эффект снижения прочности и трещиностойкости композита, который может быть компенсирован введением упрочняющей фракции в виде пластинчатых частиц SiC .

Другие авторы также касаются микроструктурных особенностей RbBC. Например, Chen и др. [58] сообщили о активной реакции между расплавом кремния и B_4C , приводящей к образованию различных нестехиометрических карбидов бора и β -

SiC. Основным из видов карбида бора был $B_{12}(C, Si, B)_3$, а кроме того материал содержал карбиды бора с более высоким соотношением В : С, в т.ч. $B_{10}C$ и $B_{49.9}C_{1.82}$ (рисунок 12).



a) и c) – фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$; b) – фаза β -SiC; d) – фаза $B_{49.9}C_{1.82}$

Рисунок 12 – ТЕМ-микроснимки различных фаз в образце, спеченном при 1450 °С в течение 30 минут [58]

Авторы также отмечают наличие трещин в зернах карбида бора (рисунок 13), указывая на то, что эти зерна – продукт реакции между B_4C и Si, а в ходе этой реакции происходит существенное увеличение объема, которое компенсируется образующимися зернами карбида бора, а не движением зерен и пустот в сырой заготовке.

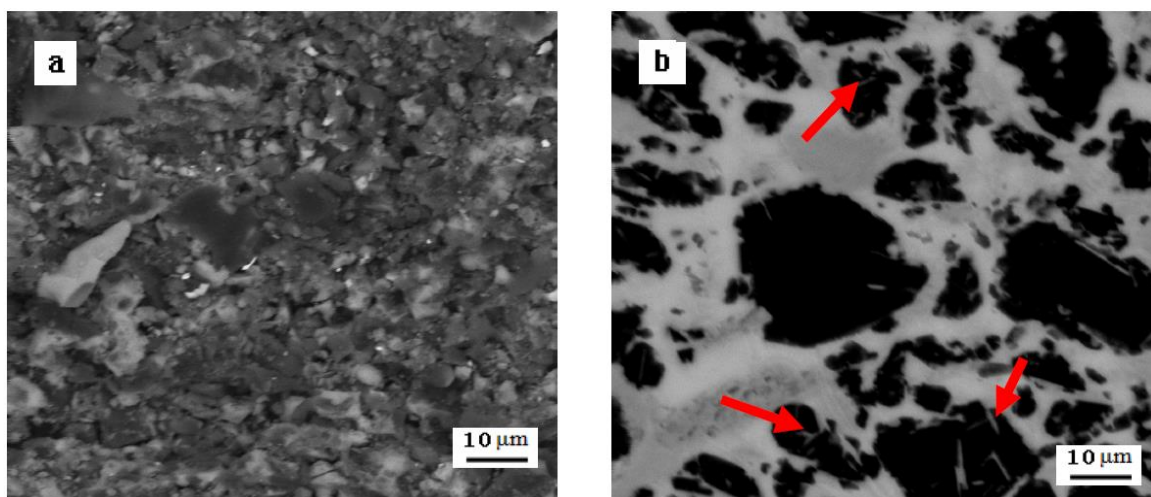


Рисунок 13 – Снимок во вторичных электронах образца (а), спеченного при 1410 °С в течение 10 минут, и снимок в обратных электронах полированного сечения образца (b), спеченного при 1450 °С в течение 30 минут.

Авторы работы [59], на основе анализа ранее опубликованных исследований, а также собственные результаты, выделяют сочетание трех механизмов структурообразования RBBC при взаимодействии карбида бора с расплавом кремния:

- 1) растворение частиц первичного B_4C в расплаве кремния и кристаллизация нестехиометрического соединения $B_{12}(C, Si, B)_3$ [53];
- 2) растворение кремния в частицах B_4C [60];
- 3) Взаимодействие углерода, находящегося в составе B_4C , с кремнием с образованием карбида кремния [61].

Кроме того, авторы [59] отмечают, что температура реакционного спекания существенно влияет на процессы структурообразования RBBC (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние температуры реакционного спекания карбида бора при пропитке кремнием

Температура пропитки, °С	B_xC^* (% , об)	SiC (% , об)	Si (% , об)
1450	62,6	17,9	19,5
1500	57,4	18,8	23,8
1550	57,1	20,5	22,4
1600	46,9	26,4	26,7
1650	45,5	28,7	25,8

* B_xC – нестехиометрические фазы в системах В-С-Si и В-С.

Как следует из таблицы 3, повышение температуры пропитки приводит к уменьшению содержания карбида бора и возрастанию содержания SiC как продукта химических реакций.

Сравнение основных механических свойств реакционноспеченных SiC и B₄C показывает, что основными преимуществами последнего являются более низкая плотность и повышенные значения трещиностойкости при близких показателях прочности и модуля упругости (Таблица 4).

Таблица 4 – Усредненные свойства промышленно выпускаемых реакционно-спеченных материалов на основе SiC и B₄C

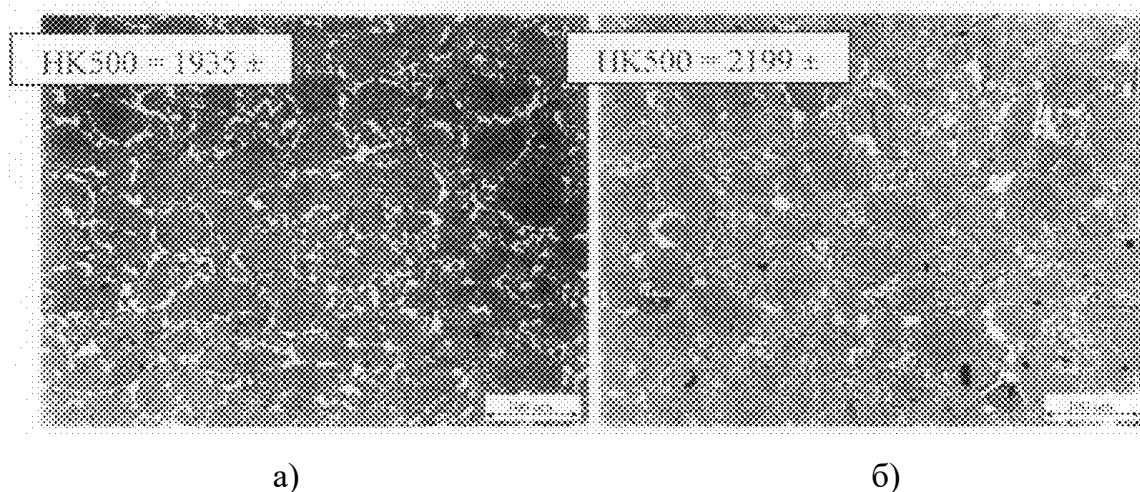
Свойства	РКК (SiSiC)	РКБ (SiBC)
Плотность (г/см ³)	2,95-3,10	2,53-2,80
Модуль упругости (ГПа)	380-400	380-415
Прочность при изгибе (МПа)	280-350	250-320
Трещиностойкость (МПа·м ^{1/2})	3,8-3,9	3,0-5,5

Уровень свойств, главным образом прочность при изгибе и модуль упругости, реакционноспеченных керамик напрямую зависит от доли свободного кремния.

Среди промышленных производителей керамики из реакционноспеченного карбида бора лидером является американская компания M Cubed Technologies. Большая часть изобретений данной компании ориентирована на решение проблемы подавления «вредного» взаимодействия карбида бора с расплавом кремния, за счет введения бора в расплав кремния, перед тем как он будет контактировать с карбидом бора. Особенностью некоторых вариантов является также применение кристаллического порошка фруктозы в качестве источника углеродной компоненты. Следует отметить, что описания изобретений содержат подробный анализ развития данной области техники, проблем, связанных с использованием метода реакционного спекания, описание многослойных структур изготовленных броневых панелей, сравнительный анализ характеристик полученного материала и других видов керамики на основе карбидов кремния и бора, а также результаты баллистических испытаний [62-67]

В изобретении M Cubed Technologies, опубликованном в 2012 году, авторы достигают улучшения твердости и прочности керамики на основе реакционно-

спеченного карбида бора за счет добавки Ti в расплав кремния. При этом формируется интерметаллическая фаза, содержащая силициды кремния, и образуются карбид и диборид титана (зерна TiB_2 могут иметь вытянутую форму). Материал, полученный с использованием Si-Ti-расплава, характеризуется более высокой твердостью (рисунок 14). Кроме того, новые варианты материала характеризуются более тонкой микроструктурой (зерна $< 10\text{ мкм}$), что также положительно отражается на свойствах. Прочность при изгибе материала с улучшенной микроструктурой соответствует 360 МПа [68].



а) стандартный RbBC с использованием в качестве инфильтранта Si-расплава; б) RbBC с улучшенной твердостью за счет использования в качестве инфильтранта Si-Ti расплава

Рисунок 14 – Влияние типа инфильтранта на микроструктуру и твердость композита RbBC. В соответствии с разработкой M Cubed Technologies [68]

Другим лидером промышленных разработок броневой керамики на основе RbBC является японская компания Toto Ltd [69-74]. В изобретениях данной компании представлен материал, содержащий B_4C - от 10 до 60 об. %; SiC – от 20 до 70 об. % и Si – от 5 до 30 об. %. Он имеет микроструктуру, удовлетворяющую условиям: зерна размером $\geq 10\text{ мкм}$ составляют 10-50 об. % (1 вар.); средний размер зерен карбида бора не менее 10 мкм, но не более 30 мкм (2 вар.). Полученный материал имеет модуль упругости до 400 ГПа и прочность – до 568 МПа. Особенности метода включают соблюдение определенных условий по скорости нагрева и длительности выдержки при температурах 1470-1700 °C.

В работе [51] авторы отмечают, что для создания бронезащитных элементов на основе РКБ, крайне важно знать динамику его свойств в условиях динамических нагрузок.

Расчетный коэффициент интенсивности напряжений, который в данной работе рассматривается как динамическая трещиностойкость (K_{ID}), оценивалась методом точечной ударной нагрузки. Образец соприкасался с подготовленным стержнем (Гопкинсона). На образец наклеивались два датчика разрушения по обе стороны от острого надреза. Нагрузка на образец фиксировалась датчиками стержня, а коэффициент интенсивности напряжений рассчитывался от начала процесса нагружения и до начала развития трещины (разрушения) по данным датчиков разрушения. Значения K_{ID} составили $42,6 \pm 17,6$ и $117,8 \pm 28,9$. Таким образом авторы показали, что Динамические прочность и трещиностойкость K_{ID} существенно выше, чем соответствующие статические показатели, и не зависят от содержания остаточного кремния и скорости деформации (вплоть до $\dot{\varepsilon} = 10^3 \text{ с}^{-1}$).

В другой работе было указано, что динамические характеристики зависят также от среднего размера зерен B_4C и морфологии частиц SiC [54].

1.6 Современное состояние и тенденции развития керамической брони в мире

Керамическая броня наряду с металлической применяется в системах защиты с поражающими факторами от уровня IV и выше по классификации NIJ ((National Institute of Justice, США) [75, 76].

Керамическая броня из материалов с низкой плотностью ($2,5\text{--}4,0 \text{ г/см}^3$) часто превосходит по твердости стальную броню (с плотностью $7,8 \text{ г/см}^3$) и весит, как минимум, вдвое меньше (при той же толщине). По данным компании Morgan (США), пластина из карбида бора толщиной 6,5 мм (или из оксида алюминия толщиной 8 мм) останавливает пулю калибра 7,62 мм при выстреле в упор. Для достижения того же эффекта, при прочих равных условиях, стальная броня должна иметь толщину около 10 мм, при этом масса ее будет в 4 раза больше, чем масса керамической брони [77].

Преимущества керамических материалов для этой области применений связаны также с их особой способностью противостоять высокоскоростному ударному воздействию. При высокой скорости нагружения, например, в случае взрывного удара, когда эта скорость превышает скорость движения дислокаций в металле, пластические свойства металлов не будут играть никакой роли. Следует отметить, что применение керамической брони является особенно эффективным против высокоскоростных пуль.

В целом, рассеяние энергии высокоскоростной пули происходит через притупление ее наконечника, дробление и фрагментацию керамики в точке попадания, следовательно, крайне важны твердость и упругие свойства бронематериала. Попадание порождает сжимающие ударные волны в снаряде и слое керамики. Скорость распространения ударной волны возрастает вместе с ростом соотношения «модуль упругости/плотность», и в керамике этот показатель может быть в 3 раза выше, чем в стальном снаряде. С точки зрения защитных свойств и массы на единицу площади керамическая броня превосходит сталь и другие металлы. Известны применения керамик в составе брони для танков, вертолетов, кораблей и катеров, не меньший интерес представляют керамические материалы для разработчиков средств индивидуальной бронезащиты. С учетом эксплуатационных особенностей керамики, ее применение наиболее эффективно в броне специального назначения и высоких классов защиты [78].

Поиск наиболее экономичной бронезащиты зависит от множества факторов. Например, силы быстрого реагирования могут перебрасываться к месту действий прямо вместе с транспортными средствами. Броню иногда сбрасывают отдельным грузом, и войска должны самостоятельно, в течение считанных часов после выгрузки оборудовать свой транспорт броней. При таких обстоятельствах важными критериями являются минимальный вес и возможность быстрого и простого крепления.

Впервые бронева керамика была использована в авиации армии США во время войны во Вьетнаме. С тех пор непрерывно растет применение армиями разных стран брони из керамики в комбинации с другими материалами для защиты людей, сухопутных боевых машин, кораблей, самолетов и вертолетов. По разным оценкам рост применения бронекерамики составляет около 5-7 % в год [77].

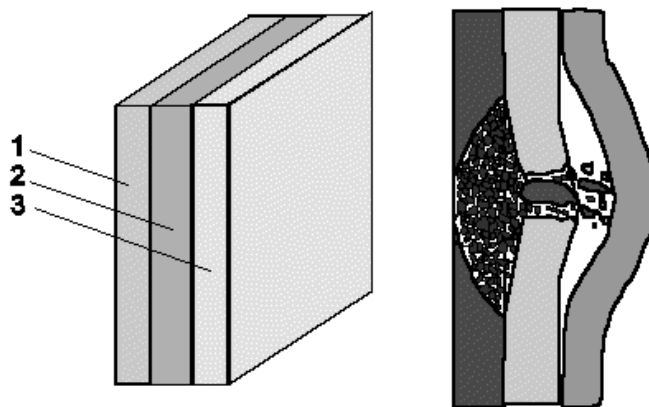
1.6.1 Механизм остановки снаряда керамической броней. Роль конструкционных факторов

Эффективность керамической брони существенно зависит от факторов конструкции и характеристик материала, определяемых его составом и технологией изготовления. Для сохранения высоких рабочих характеристик необходимо понимать и контролировать все эти факторы.

Создание эффективной керамической брони начинается с рассмотрения механизмов разрушения керамической плитки под нагрузкой, и создания конструкции, которая снижала бы напряжения, приводящие к быстрому разрушению керамики. Анализ баллистического столкновения с поверхностью защитной керамики позволил автору Horwath [79] определить две основные проблемные области: (1) – область сжимающих нагрузок, возникших в керамике под воздействием снаряда на внешней поверхности и (2) - максимальный изгиб керамической плитки и область растягивающих напряжений на задней поверхности плитки. Оба этих фактора существенно зависят от толщины плитки и типа материала каркаса, в который сзади и с боков заключена плитка.

Наиболее перспективным направлением в развитии броневых керамик является создание многослойных конструкций, содержащих внешний материал из монолитной керамики или металлокерамического композита, закрепленный на эластичной подложке. В качестве эластичной подложки для транспортной брони используется металл [78, 80-82].

В качестве эластичной подложки для средств индивидуальной защиты обычно используются полимерные композиционные материалы, армированные прочными волокнами, такими как: стекловолокно, *Kevlar*, *Dyneema*, *Spectra*, *Twaron*. Содержание полимера в этом композите невелико, чтобы повысить склонность материала к расслоению, и тем самым, улучшить рассеяние энергии при попадании снаряда. Эластичная подложка поглощает большую часть остаточной энергии осколков бронепанели и пули. Роль керамической панели в этой многослойной конструкции заключается в разрушении пули. Конструкция брони для бронежилетов может включать также дополнительный слой мягкой тканой защиты для улавливания прошедших за преграду осколков и демпфирования удара (рисунок 15) [78, 80, 83, 84].



1 – лицевой керамический слой; 2 – армированный пластик; 3 – текстильный бронепакет

Рисунок 15 – Принципиальная схема интегрального бронирования и характер разрушения интегральной бронепанели

При попадании пули в броне происходит несколько процессов: (1) пуля сталкивается с поверхностью керамики, сообщая ей свою кинетическую энергию; (2) в керамике возникает волна напряжений (растягивающих, сжимающих и сдвиговых), величина которых зависит от характеристик снаряда; сжимающие ударные волны, пройдя сквозь толщу материала до конца, превращаются в растягивающие ударные волны и возвращаются обратно; (3) в керамике образуется система периферических (конусных) и радиальных трещин; (4) волны напряжений передаются снаряду; (5) снаряд деформируется, разрушается или подвергается эрозии; (6) снаряд или его осколки могут продолжать проникать в керамику; (7) между керамикой и материалом подложки образуется трещина; после этого происходит локальная деформация подложки, и образовавшиеся осколки (снаряда и керамики) могут проникнуть в подложку и застрять в ней; (8) на задней стенке системы брони могут образоваться остаточные деформации. Если броня не гасит энергию снаряда полностью, возможна чрезмерная деформация задней поверхности (что ведет к тупой травме человека, на котором надет бронежилет), и в худшем случае, снаряд (или осколки) проникают в тело. В течение 15 микросекунд большая часть энергии пули или снаряда рассеивается либо за счет разрушения и деформации материала брони, либо в виде разлетающихся фрагментов разрушенного снаряда. Обычно 40 % энергии снаряда рассеивается при разлете осколков [80].

На рисунке 16 представлены стадии разрушения брони при попадании снаряда, иллюстрирующие задачу керамики при остановке снаряда.

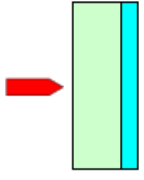
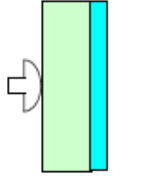
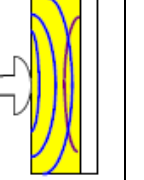
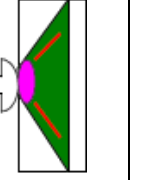
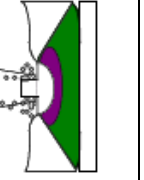
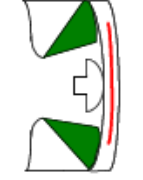
	0-10 мкс	0-3 мкс	<20 мкс	<20 мкс	<30 мкс	0,1-5 мс
						
	<u>Снаряд</u>	<u>Керамика</u>	<u>Керамика</u>	<u>Керамика</u>	<u>Подложка</u>	<u>Подложка</u>
	Притупление, «гриб»	Отражение ударной волны	Раскалывание	Вылет осколков	Сгибание	Вибрация
	Эрозия	Скалывание	Измельчение		Металлическая подложка	Отслоение
	Отрыв, разрушение на осколки		Конусные трещины, радиальные трещины, боковые трещины	Течение и деформация керамических зерен	Упруго-пластическая деформация, Локализация адиабатического сдвига	
	Выдержка				Композитная подложка	
					Вязко-упругая деформация, сдвиг, разрыв, натяжение	

Рисунок 16 – Процесс разрушения керамической брони при попадании снаряда [85]

Для успешной остановки снаряда, для того чтобы разрушить его на осколки или существенно деформировать, керамика должна быть достаточно прочной и твердой. Одновременно, кинетическая энергия снаряда должна уменьшиться настолько, чтобы подложка смогла остановить его без чрезмерной деформации задней поверхности. Таким образом, необходимо заставить снаряд достаточно длительно взаимодействовать с поверхностью керамики. Время, в течение которого снаряд не

проникает сквозь керамику, называется «задержкой», а механизм остановки снаряда – «разрушение на границе». Если снаряд достаточно поврежден на поверхности керамики, это позволяет предотвратить его дальнейшее проникновение сквозь систему брони [86-88].

Толщина керамической брони, способная остановить снаряд, зависит от типа снаряда и типа оружия. Например, для малокалиберного стрелкового оружия толщина керамической пластины должна составлять около 4 мм, для мелкокалиберных винтовок – 5,5 мм, для автоматов типа АК-47 – 6-7 мм, для различных бронебойных снарядов и 8-10 мм. Необходимая толщина керамической брони в интегральной конструкции зависит также от типа керамики и скорости пули. Например, керамическая броня, состоящая из плитки карбида кремния или карбида бора толщиной 6,5 мм, закрепленной на слое полимерного композита, армированного кевларом, той же толщины, способна остановить бронебойные снаряды калибра 7,62 мм при обстреле с близкого расстояния и начальной скорости снаряда 800 м/с. Плитка Al_2O_3 толщиной 6 мм на такой же подложке способна выдержать попадание пули НАТО калибра 5,56 мм с близкого расстояния при начальной скорости пули свыше 1000 м/с. [80]. В качестве другого примера можно привести броню для защиты персонала, используемую в составе вооружения НАТО: с пластинами из Al_2O_3 толщиной 15 мм и подложкой из 35 слоев кевлара (рисунок 17, а). Такая броня способна обеспечить защиту от бронебойных пуль калибра 12,6 мм. Пластины из Al_2O_3 толщиной 6 мм с подложкой из 12 слоев кевлара (рисунок 17, б) обеспечивают защиту от пуль калибра 7,62 мм.

При боевых действиях, хотя и в редких случаях, возможно попадание снаряда в уже «пробитую» точку брони или близко к ней, что конечно представляет большую опасность. Тем не менее, керамическая броня вполне выдерживает однократные попадания в точки, отстоящие на несколько сантиметров друг от друга. Для защиты от множественных попаданий более эффективна мозаичная структура из нескольких керамических плиток, а не единый керамический монолит [80]. Керамический слой формируется, как правило, из отдельных, последовательно соединенных керамических пластин, как показано на рисунке 17, в. Керамические плитки в «мозаичной» броне могут иметь типовые размеры, например, 50×50 или 100×100 мм. Однако в общем случае размер плиток должен обеспечивать полную защиту при кучном обстреле

снарядами определенного калибра. Такие требования по размеру плиток, принятые для вооруженных сил США, приведены в таблице 5 [81]

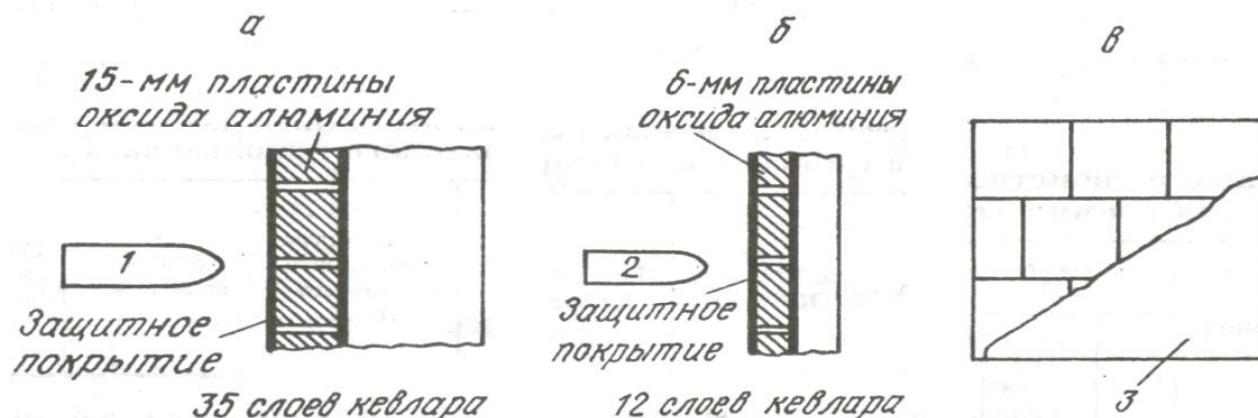


Рисунок 17 – Конструкция керамической брони

Таблица 5 – Требования по минимальным размерам керамических плиток для транспортной брони при кучном обстреле

Калибр снаряда	Размер керамических плиток в многослойных системах(мм)*
7.62 мм	54
12,7 мм	90
14,5 мм	102
20 мм	140
23-25 мм	145

* Соответствует минимальному расстоянию между попаданиями, в вертикальной плоскости

Важным требованием к конструкции керамической брони является обеспечение равного защитного действия, как при попадании в центр керамической плитки, так и при попадании в край плитки или в соединительный слой. В целом, конструирование осуществляется с учетом максимальной защиты краев и соединений, поскольку центр плитки и так обеспечивает более эффективную защиту. В ряде конструкций края плиток выдаются над центром для увеличения толщины и выравнивания защитного действия по всей поверхности плитки. Такая конструкция ведет к росту поверхностной плотности брони [81].

1.6.2 Роль технологии в эффективности керамической брони

Внутри каждого семейства материалов существуют различия между отдельными видами, обусловленные технологией получения материала. Наиболее дешевая оксидная керамика чаще всего изготавливается путем спекания без давления (твердофазного и жидкофазного). Для получения безоксидных керамических бронематериалов часто используются методы с применением высоких давлений и температур (методы горячего прессования-НР, горячего изостатического прессования – НІР или компрессионного спекания – SinterHIP), применяется также спекание без давления и реакционное спекание (так называемая реакционная инфильтрация). Достоинства и недостатки некоторых методов, с точки зрения характеристик полученных материалов, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Методы получения керамических бронематериалов [89-97]

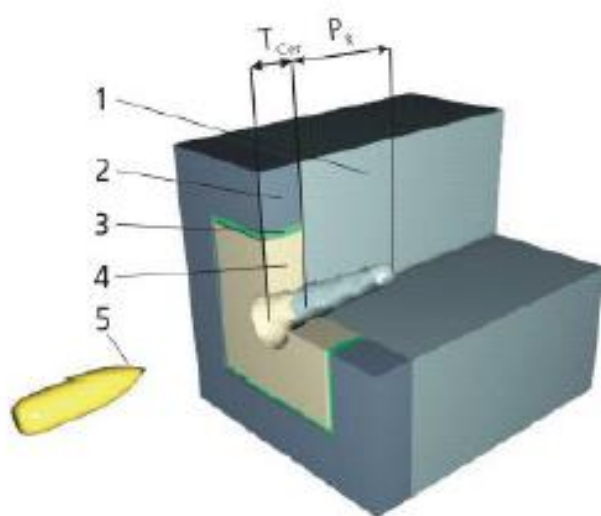
Метод	Типы материалов, примеры марок	Достоинства	Недостатки
Горячее прессование (НР)	Карбид бора (Ceralloy B ₄ C, Norbide B ₄ C) Карбид кремния (CeralloySiC) Карбонитрид кремния (SiC-N) Диборид титана	Пониженная температура спекания, минимальная пористость	Ограниченный диапазон формы изделий, высокая стоимость
Твердофазное спекание (SSS)	Оксид алюминия (ALOTEC 99 SB) Карбид кремния (HexoloySiC, PurbideSiC, SSS SiC)	Отсутствие зернограницной фазы, низкая пористость	Повышенная температура, рост зерна
Жидкофазное спекание (LPS)	Оксид алюминия (ALOTEC 96 SB, ALOTec 98 SB) Карбид кремния Ekasic-T, LPSSiC компании M Cubed	Пониженная температура спекания, мелкое зерно, низкая пористость	Оксидная зернограницная фаза
Реакционное спекание	RbSiC, (SSC-702, SSC-903) RbBC (RbBC-751)	Дешевый метод, сниженная температура, отсутствие пористости, получение размеров, близких к заданным	Наличие остаточного кремния, снижающего твердость

Горячепрессованные материалы являются самыми дорогими: стоимость спеченных изделий составляет 60-70 % от стоимости горячепрессованных изделий. Выбор той или иной технологии во многом определяется типом керамики

1.6.3 Способы оценки баллистической эффективности бронекерамики

Независимо от того, какой материал используется, керамическая броня повреждается при ударе. Однако распространение этого повреждения определяется рабочими характеристиками материала: статическими (такими как, твердость, модуль упругости, прочность при изгибе, трещиностойкость, микроструктура) и динамическими (такими как, динамический модуль упругости). Способы оценки и критерии баллистической эффективности материала могут быть разные: глубина проникновения при остановке пули; продолжительность остановки пули; давление, оказываемое на снаряд при проникновении; переходная скорость (скорость выше которой происходит проникновение и ниже которой пуля отклоняется на поверхности керамики); критическая скорость снаряда, при которой вероятность его остановки данной броней более 50 % или предел V_{50} , т.е. критическая скорость удара, при которой броня пробивается с вероятностью 50 % [85, 98, 99].

В настоящее время наиболее популярными методами тестирования защитных свойств керамической брони являются оценка глубины проникновения снаряда (DOP – depth of penetration) и баллистический предел V_{50} . На рисунке 18 представлена схема постановки испытания на глубину проникновения. Керамические плитки различной толщины устанавливаются в металлическую рамку F40 (по всему периметру плитки), и вся система крепится к подложке: металлической плите «бесконечной» толщины.



1. Металлическая подложка (Al F40)
2. Рамка по периметру
3. Клеевой зазор
4. Керамика
5. Снаряд

Рисунок 18 – Мишень для тестов DOP, обстреливавшаяся снарядами 7,62x51 AP FNB93 со скоростью 850 м/с

В плитку выстреливается снаряд со скоростью 850 м/с, измеряется глубина «остаточного» проникновения снаряда в металл после пробивания керамической плитки. Этот тест позволяет оценить защитные свойства керамики и сравнить поведение различных керамических плиток, заключенных в рамку по всему периметру. Для оценки свойств бронезащиты в целом (керамика + подложка) известен метод, в котором керамические плитки переменной толщины крепятся на арамидную подложку постоянной толщины, смонтированную на стальной раме. Далее производится отстрел. Стенд должен быть оборудован цифровой камерой, позволяющей измерять скорость снаряда непосредственно перед попаданием, а также его остаточную скорость (если снаряд пробивает броню насквозь). Величина остаточной скорости и позволяет оценивать защитные свойства бронеконструкции. [85].

Недостатками методов испытаний на глубину проникновения и определения предела V50, является то, что они не дают точного сравнения защитных свойств керамических материалов. В реальной броне не может быть бесконечно толстой подложки (как того требует методология данных тестов), а испытания на глубину проникновения не позволяют моделировать динамическую реакцию подложки. В тесте V50 используется фактическая конструкция брони, и он позволяет оценить критическую скорость снаряда, при котором вероятность его остановки данной броней составляет 50 %, но при отсутствии достаточно большой статистики, 50 %-я вероятность – это слишком много. Механизм разрушения керамической брони также меняется при увеличении скорости снаряда, поэтому сравнительные тесты требуют таких условий обстрела, при которых скорость снаряда при попадании в броню практически равна скорости его вылета из орудия (или чуть ниже). При существенно более высоких скоростях сравнение различных видов керамики не может быть проведено [85].

Одним из способов оценки баллистической эффективности материала является исследование ударно-волновых явлений с измерением динамического предела упругости. Значения динамического модуля упругости различных видов керамики приведены в таблице 7. В условиях ударного сжатия при напряжениях выше динамического предела упругости имеет место значительное деформационное упрочнение. При разгрузке из ударно-сжатого состояния керамика ведет себя как упругопластическое тело, демонстрируя эффект Баушингера [100].

Были также предложены модели поведения керамики из карбида кремния при высокоскоростном ударе, результаты компьютерного моделирования ударно-волновых явлений согласованы с экспериментальными данными [101-103].

В работах [104, 105] проведены измерения эволюции волны ударного сжатия и динамических коэффициентов упругости для различных видов керамик. Образцы в виде пластин с толщиной от 0,5 до 8,3 мм имели на одной из поверхностей алюминиевую пленку, наносимую вакуумным напылением для отражения зондирующего лазерного излучения. На рисунке 19 показана схема экспериментов.

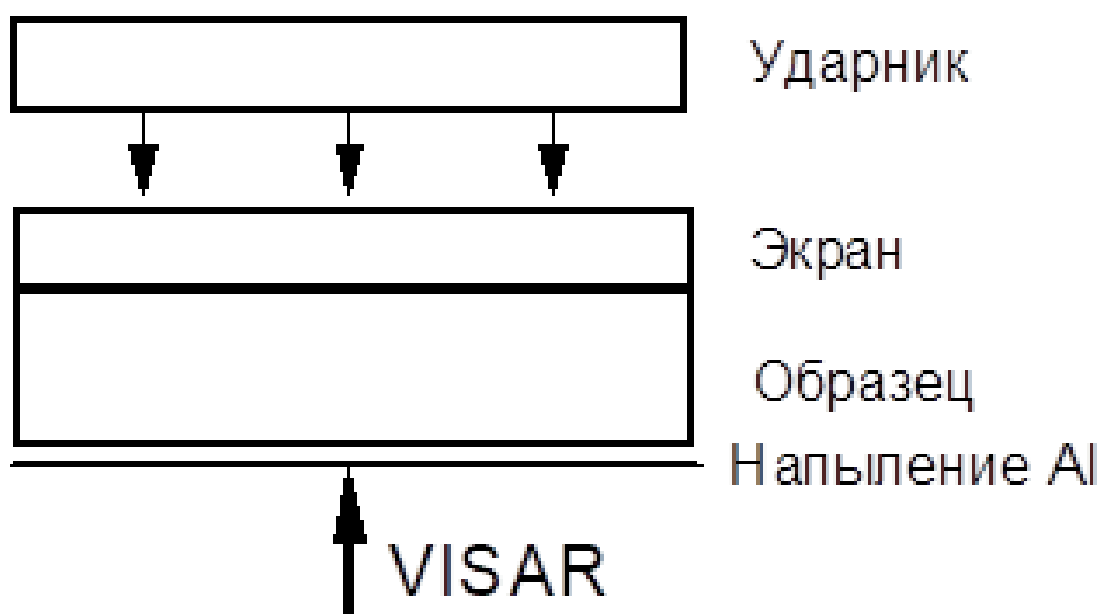


Рисунок 19 – Схема нагружения керамических образцов при измерении эволюции волны ударного сжатия [104]

Нагружение образцов в основной серии опытов проводилось ударом алюминиевой пластины толщиной 2 мм со скоростью 1,8 км/с через алюминиевый экран толщиной 2 мм. Экран использовался для отсечения воздушной волны, образующейся перед летящим ударником. Проведены также опыты при скоростях удара 1,5 и 2,16 км/с. Метание ударников осуществлялось с применением взрывных устройств.

Таблица 7 – Динамический модуль упругости различных видов керамики [105-107]

Тип (марка) SiC-материала	Технология изготовления	Плотность, г/см ³	Динамический предел упругости (HEL*), ГПа
Al ₂ O ₃ / CoorsTek	-	3,42	5,6-6,6
Al ₂ O ₃ / Saint-Gobain (Carborundum)	Горячее прессование	3,92	8,9-16
Al ₂ O ₃ / Diamonite P-3142-1	-	3,72	7,2-9,7
КТ-SiC (99,2% SiC; содержит Si _{св} и C _{св}) / Saint-Gobain (Carborundum)	Реакционное спекание	3,09	8,0 -9,5
RbBC (81–83 % SiC)	Реакционное спекание	3.065	8,72 [105]
SiC-B (99,7% SiC, d _{ср} =2 мкм) / Cercom	Горячее прессование	3,22	12,0
RbSiC (d _{ср} =12 мкм)	Реакционное спекание	3,22	13,2
SSiC (d _{ср} =4,5 мкм)	Спекание	3,16	13,5
SiC-B (d _{ср} =4,0 мкм)	Горячее прессование	3,22	14,0
α-SiC (d _{ср} =7 мкм) /Eagle Picher	Горячее прессование	3,177	15,5
HPSiC (d _{ср} =2,9 мкм)	Горячее прессование	3,24	16,5
SiC-N (d _{ср} =4 мкм)	Горячее прессование	3,24	12,5
HP B ₄ C, Norton Co	Горячее прессование	2,5	15,4-16,9

*HEL- Hugoniot elastic limit

1.6.4 Взаимосвязь статических свойств керамики с эффективностью бронезащиты

На текущий момент до конца не установлена взаимосвязь между защитными свойствами брони и характеристиками отдельных материалов или их статическими свойствами. Это связано главным образом с динамическим характером баллистического воздействия (от нескольких нано- до нескольких микросекунд). В связи с этим для каждой системы брони необходимо проводить проверочные испытания в соответствии с заданными критериями, чтобы установить адекватность данной системы для защиты от конкретных видов угроз. Тем не менее, для первоначального отбора различных видов керамик может быть использован анализ ряда основополагающих свойств. Эти свойства, и их роль в противостоянии баллистическому воздействию (в соответствии с общепринятым пониманием) приводятся в таблице 8 [78, 108]

Таблица 8 – Характеристики материалов и их влияние на функции (свойства) брони

Характеристики материала	Роль в защитных функциях брони
Микроструктура: – размер зерна; – дополнительные фазы; – фазовые трансформации или аморфизация (под нагрузкой); – пористость	Влияет на все функции (свойства) брони, перечисленные ниже
Плотность	Определяет вес системы бронезащиты
Твердость	Разрушение снаряда
Модуль упругости	Распространение волны напряжений
Прочность	Стойкость к множественным попаданиям
Трещиностойкость	Стойкость к множественным попаданиям, долговечность в полевых условиях
Характер разрушения (меж- или транскристаллитный)	Поглощение энергии

Для оценки влияния различных характеристик керамических материалов на защитные характеристики брони был проведен ряд исследований, результаты которых приводятся ниже.

Влияние твердости и трещиностойкости

Основное правило для твердости керамической брони: желательно, чтобы она превосходила твердость материала останавливаемого снаряда. Высокая трещиностойкость также желательна, для того чтобы свести к минимуму разрушение керамики при ударе. Высокая трещиностойкость повышает стойкость материала к множественным попаданиям. Однако у большинства материалов эти свойства имеют обратную связь. Рисунок 20 демонстрирует наличие обратно пропорциональной зависимости между твердостью ряда материалов и их трещиностойкостью. Приведены значения твердости различных бронекерамик и композитов Al/SiC производства компании «М Cubed», в сопоставлении с твердостью основных материалов, применяющихся для изготовления снарядов. Из данных рисунка 20 следует, что керамика необходима для защиты от снарядов из инструментальной стали и твердого сплава [78, 81, 92]

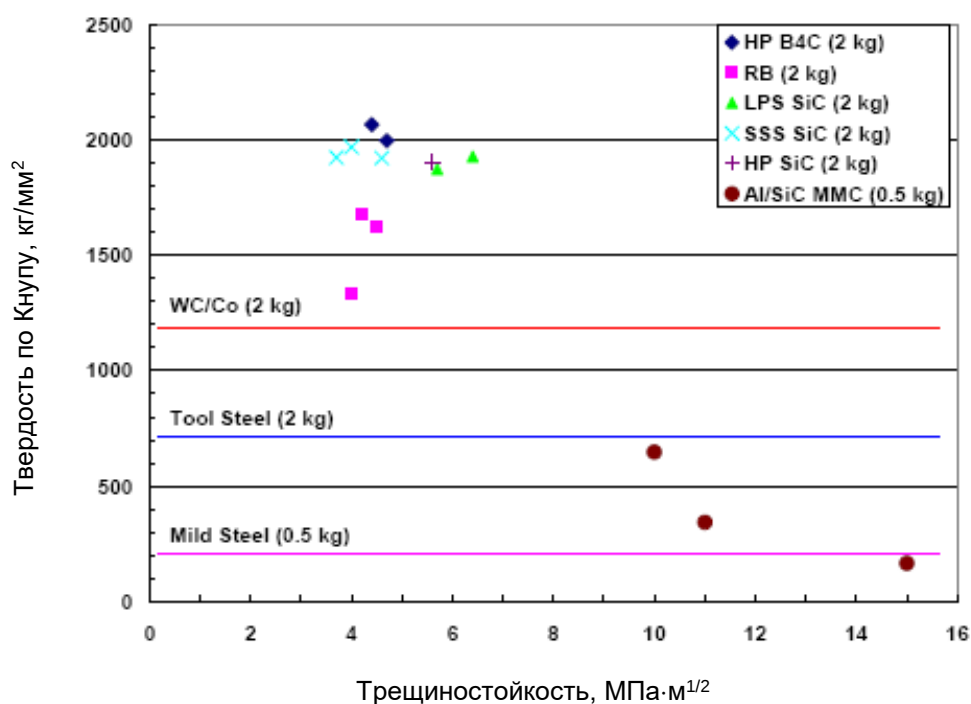


Рисунок 20 – Обратная зависимость между твердостью и трещиностойкостью

Роль микроструктуры

Были проведены исследования микроструктуры бронекерамик, полученных различными технологическими методами, которые показали следующие результаты. Горячепрессованные B_4C -керамики имеют однофазную структуру со средним размером зерна 10-15 микрон и некоторой пористостью и могут содержать остаточный графит [109]. SiC-материалы, полученные твердофазным спеканием, в зависимости от условий спекания, могут иметь различный размер зерна: крупный (>20 мкм) или мелкий (3-5 мкм).

Эти материалы характеризуются пористостью 1-3 % (если рассчитывать по плотности, достигнутой после спекания). Возможно присутствие остаточного углерода или графита. SiC-материалы, полученные жидкофазным спеканием, могут иметь очень мелкое зерно 1-2 мкм (благодаря использованию более низких температур, по сравнению с твердофазным спеканием), а также - низкую пористость (1-2 %), и содержать дополнительную оксидную стеклофазу (5-10 %).

Горячепрессованные SiC-материалы, по сравнению со спеченными, имеют более высокую плотность (почти нулевую пористость) и более мелкое зерно. Реакционно-спеченные материалы ($RbSiC$ или $RbBC$) имеют крупное зерно (10-50 мкм) и почти лишены пор, но содержат дополнительную кремниевую фазу. Фотографии микроструктуры керамических материалов из карбида бора и карбида кремния, полученных различными технологическими методами приведены на рисунках 21-25 [78].

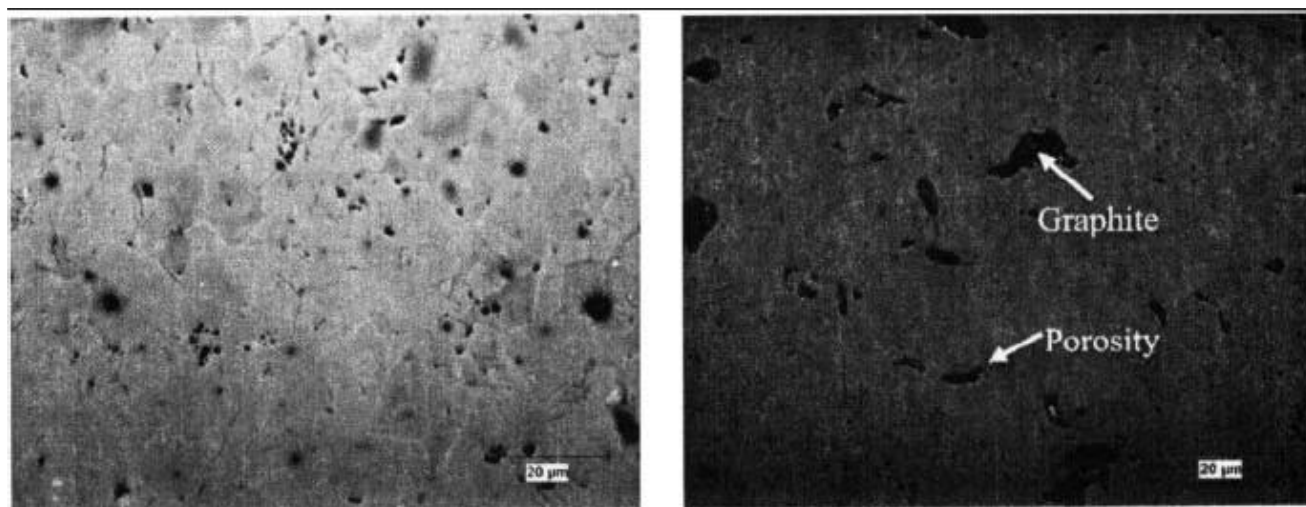


Рисунок 21 – Микроструктуры горячепрессованной керамики B_4C

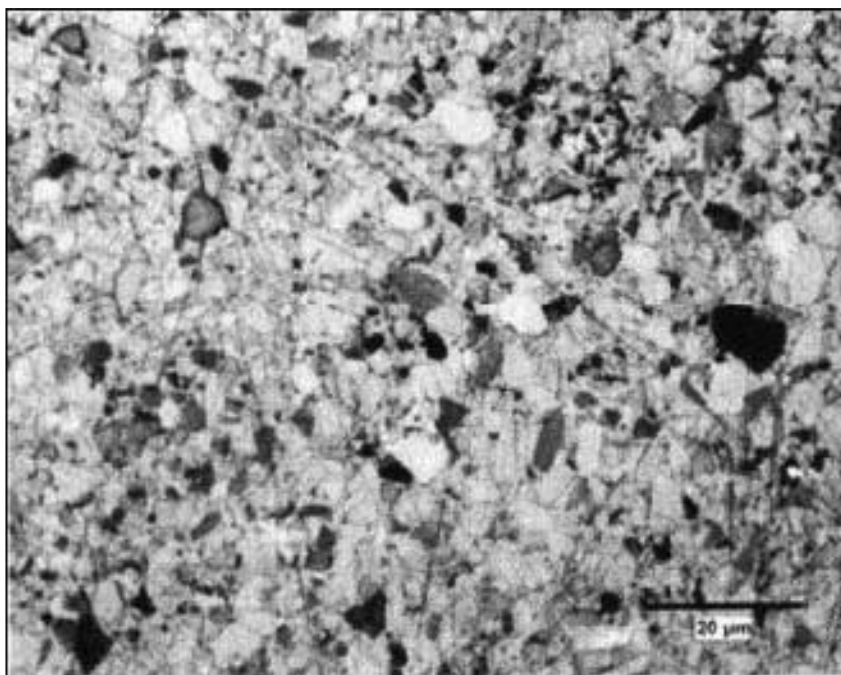


Рисунок 22 – Микроструктура горячепрессованного SiC.

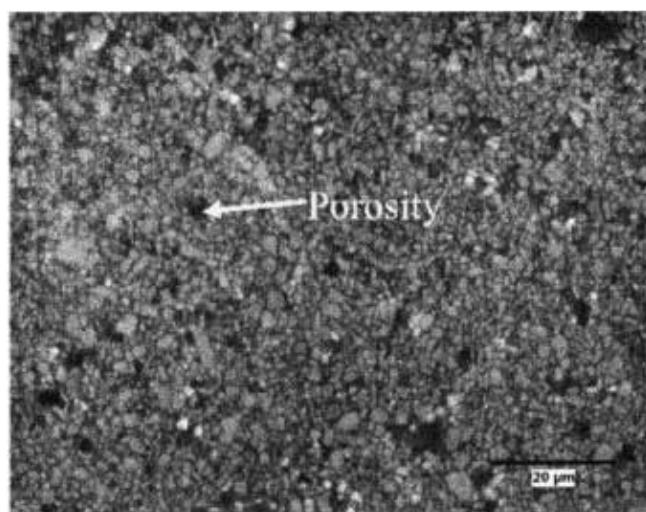
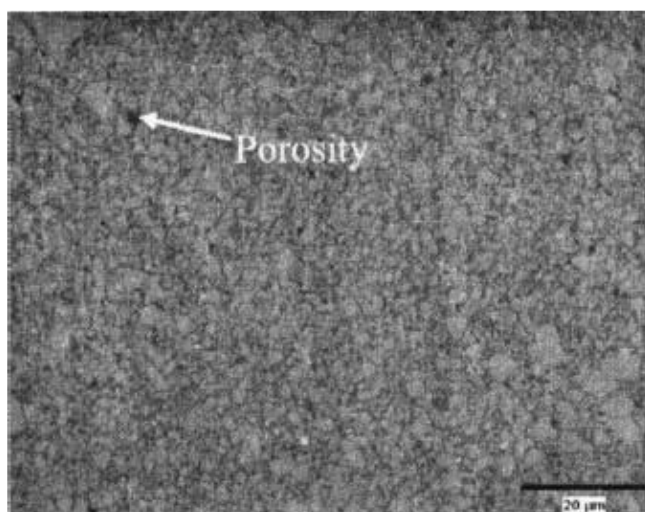


Рисунок 23 – Микроструктуры жидкофазно-спеченной SiC-керамики.

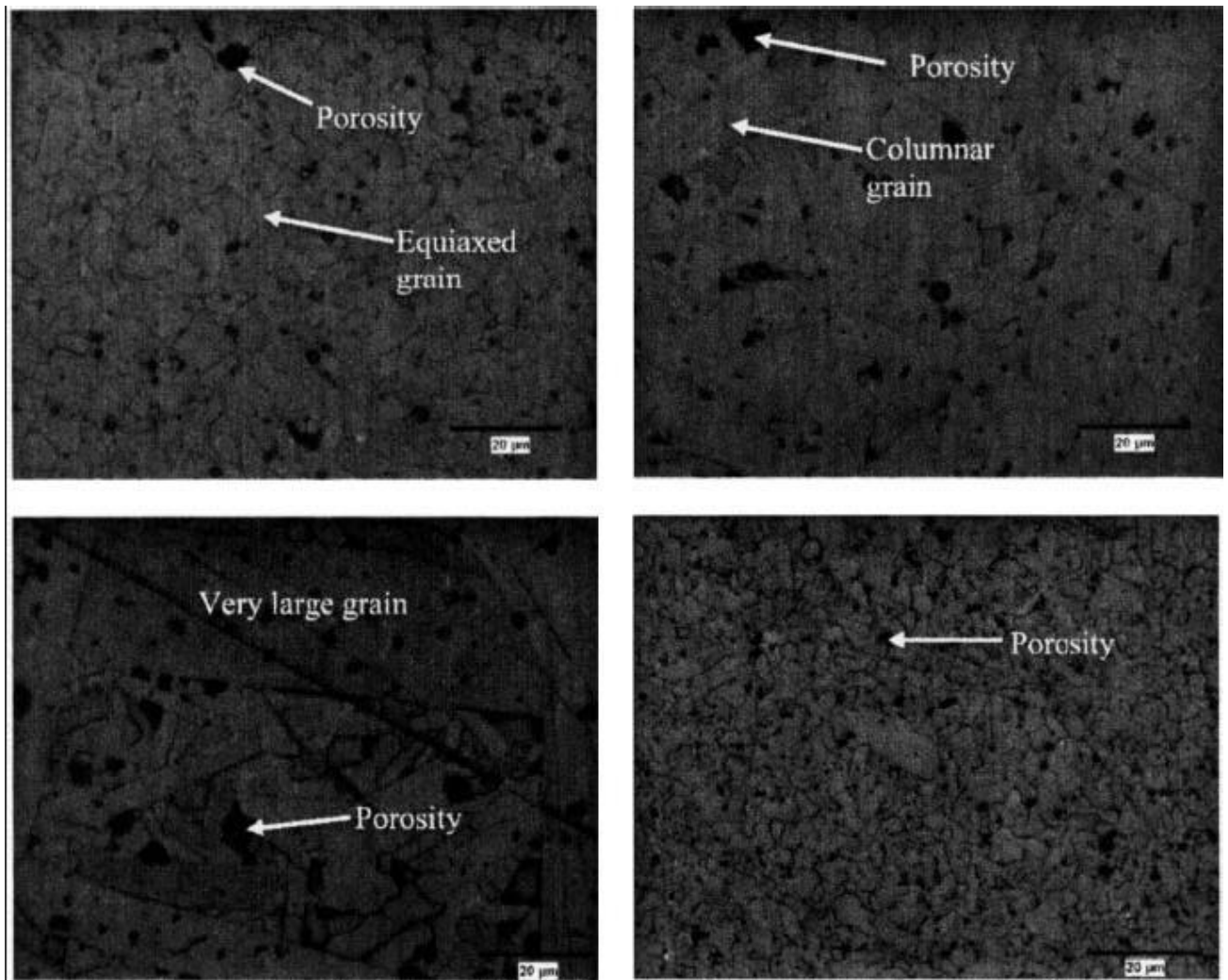


Рисунок 24 – Микроструктуры твердофазно-спекенной SiC-керамики. При изменении параметров спекания изменяется размер зерна микроструктуры.

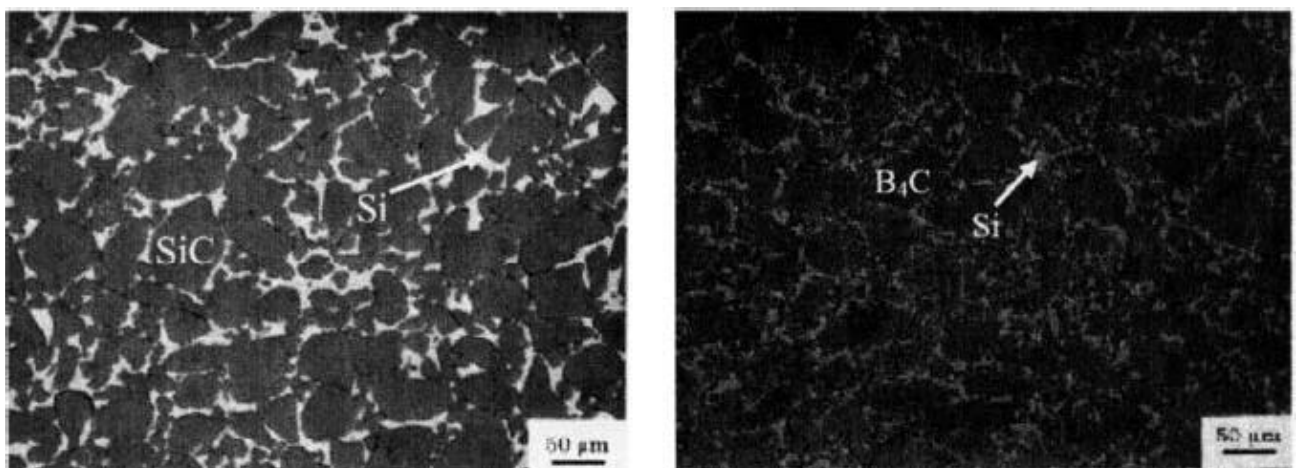


Рисунок 25 – Микроструктуры реакционно-спекенных керамик: Слева: реакционно-спекенный карбид кремния, справа: реакционно-спекенный B₄C. Светлая фаза – свободный Si, темная- SiC (слева) или B₄C (справа).

Влияние размера зерна

Свойства керамики также зависят от размера зерна и распределения зерна по размерам. На рисунке 26 показана зависимость твердости и прочности при сгибе от размера зерна твердофазно-спеченного SiC. Прочность при сгибе по 4 точкам определялась по стандарту ASTM C 1161. По мере роста зерна твердость и прочность снижаются [78, 110, 111]

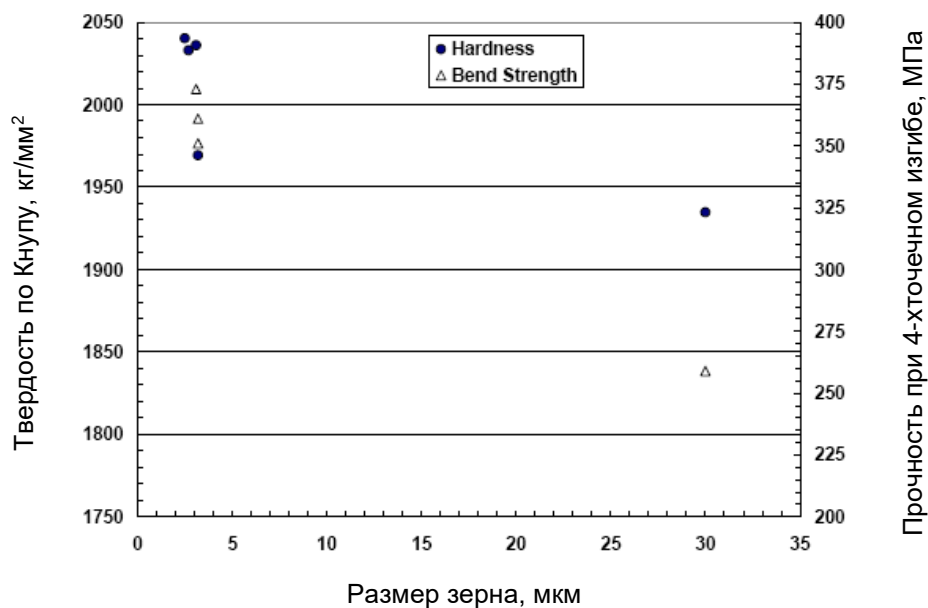


Рисунок 26 – Твердость и прочность керамики (изгиб по 4 точкам) в зависимости от размера зерна на примере карбида кремния, полученного твердофазным спеканием [78]

Для создания эффективных бронекерамик используются как однородные, так и бимодальные микроструктуры [112,113]

Последние характеризуются присутствием одной или двух фаз с двумя сильно различающимися значениями среднего диаметра зерна.

Таким образом, для получения материала с заданными свойствами и высокими защитными характеристиками необходимо осуществлять тщательное управление микроструктурой на всех стадиях технологического процесса, особенно во время спекания. Тем не менее, в готовой керамике могут присутствовать дефекты в виде крупных включений и различных неоднородностей в микроструктуре, значительно ухудшающие баллистические свойства. В настоящее время существуют методы эффективного неразрушающего контроля для проведения дефектоскопии и отбраковки броневых плиток [114].

Влияние дополнительных фаз

Керамические материалы для брони могут содержать различные дополнительные фазы, что связано с особенностями технологий их получения. Горячепрессованные материалы из карбидов кремния и бора, а также карбид кремния, полученный твердофазным спеканием, содержат поры в качестве дополнительной фазы. В горячепрессованном B_4C и твердофазно-спекенном SiC могут присутствовать графитовые и углеродные включения. Жидкофазно-спекенный SiC содержит поры и оксидные стеклофазы. Реакционно-спекенные материалы, как правило, почти не имеют пор, но содержат остаточный кремний. Влияние дополнительных фаз на стойкость материалов к баллистическому воздействию может быть существенным. В целом, присутствие таких фаз снижает модуль упругости. На рисунке 27 приводится зависимость модуля упругости различных видов бронекерамики от содержания дополнительных фаз.

Степень снижения модуля упругости зависит от типа дополнительной фазы. Самое сильное снижение вызывают поры. Предполагается, что пористость аналогичным образом влияет на все свойства, определяющие эффективность бронезащиты [78].

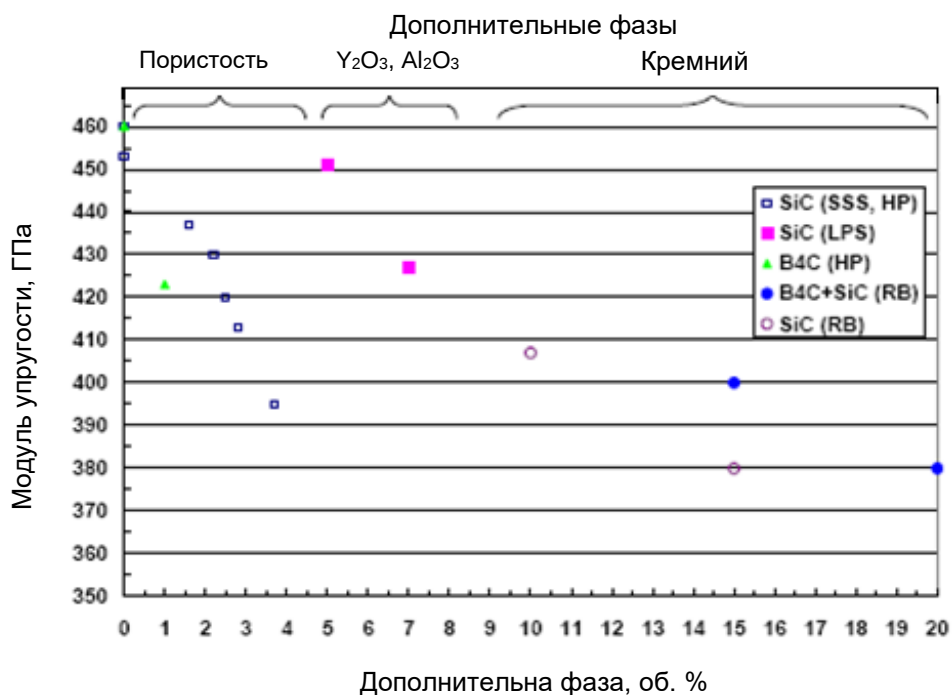


Рисунок 27 – Влияние различных дополнительных фаз на модуль упругости керамических материалов [78]

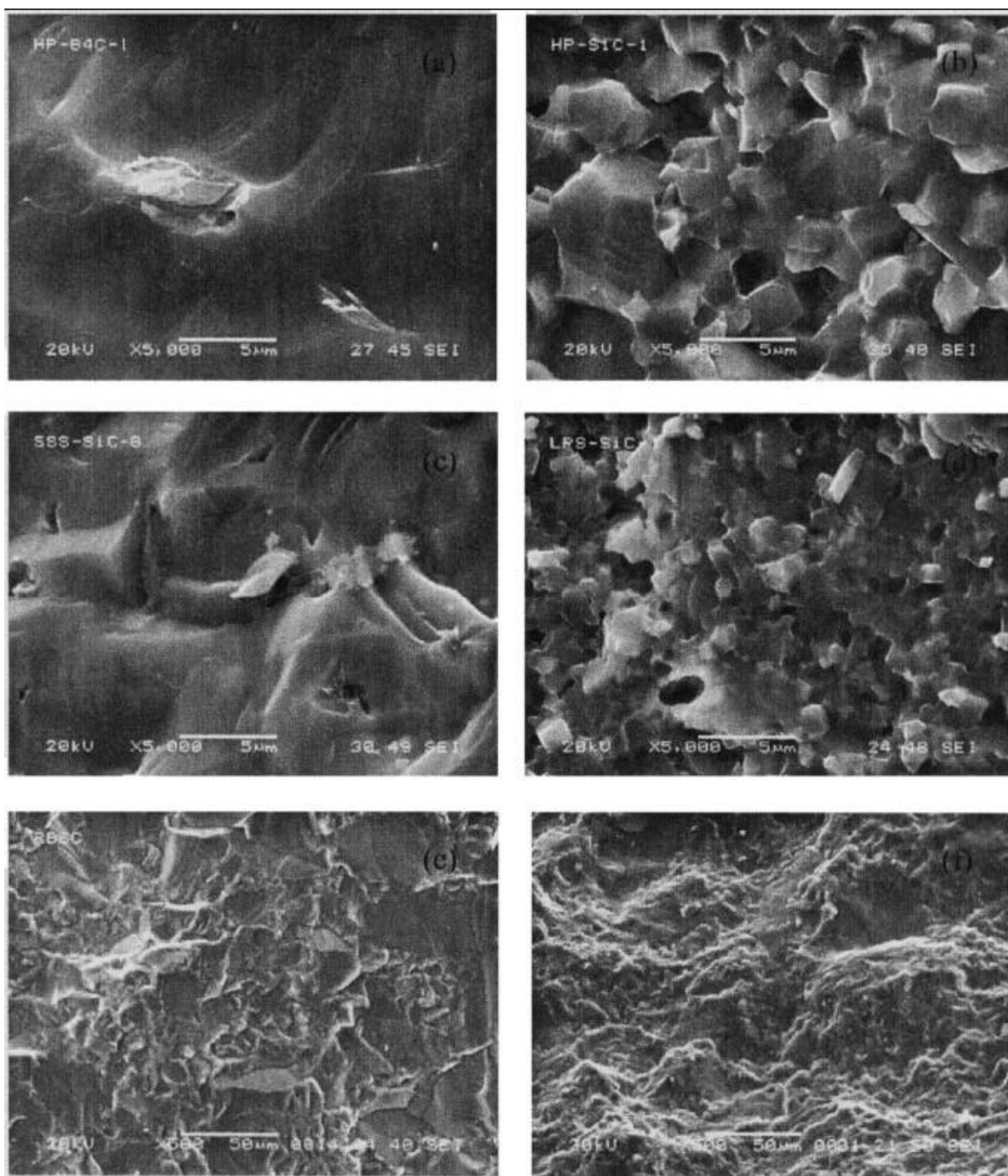
Степень снижения модуля упругости зависит от типа дополнительной фазы. Самое сильное снижение вызывают поры. Предполагается, что пористость аналогичным образом влияет на все свойства, определяющие эффективность бронезащиты [78].

Российскими авторами были проведены исследования по влиянию пористости керамики из карбида кремния, полученной жидкофазным спеканием, на сопротивление высокоскоростному внедрению удлиненных деформируемых ударников [115-117]. В качестве спекающих добавок при получении керамики были использованы оксиды алюминия, иттрия, а также бор и углерод. Средняя пористость образцов изменялась от 1 до 5 %. Результаты испытаний показали, что максимальный уровень сопротивления внедрению наблюдается на первой, ранней стадии. На этой стадии прочностное сопротивление сильно зависит от пористости керамики. На второй, поздней стадии сопротивление внедрению имеет преимущественно инерционную природу и очень слабо зависит от пористости. Кроме того, было обнаружено, что для баллистического разрушения определяющими параметрами являются средние характеристики микропористости, которые определяют величину средней по объему керамики концентрации напряжений на межпоровых перемычках.

Данные по средним перенапряжениям фактически определяют баллистическую прочность керамики, поскольку баллистическое разрушение происходит за счет «массового» разрыва межпоровых перемычек. В этом исследовании также был сделан вывод, что наличие крупных одиночных пор не оказывает заметного влияния на баллистическую прочность, хотя сильно сказывается на статической прочности керамики.

Роль характера разрушения

Для определения типа разрушения различных керамических материалов исследовались фрактограммы поверхности излома этих материалов, разрушенных при квазистатической нагрузке, т.е. при низкой скорости деформации (рисунок 28). В момент баллистического воздействия в точке попадания снаряда скорость деформации намного выше, но она снижается по мере удаления от точки попадания. Таким образом, нагружение в квазистатическом режиме позволяет оценить механизм разрушения областей, удаленных от точки попадания. По мере роста темпа деформации у большинства материалов режим разрушения становится хрупким [78].



- (a) горячепрессованный B_4C – транскристаллитное разрушение;
 (b) горячепрессованный SiC – межкристаллитное (частично – транскристаллитное);
 (c) твердофазно-спеченный SiC – транскристаллитное;
 (d) жидкофазно-спеченный SiC – межкристаллитное;
 (e) реакционно-спеченный SiC – транскристаллитное;
 (f) реакционно-спеченный B_4C – транскристаллитное (кремниевая фаза разрушается пластически)

Рисунок 28 – Поверхности излома различной керамики, демонстрирующие типы разрушения [78]

Горячепрессованный B_4C и твердофазно-спеченный SiC демонстрируют транскристаллитное разрушение, горячепрессованный SiC и жидкофазно-спеченный SiC , напротив, – преимущественно межкристаллитное (с некоторым количеством транскристаллитной составляющей). Соответственно, горячепрессованный B_4C и твердофазно-спеченный SiC характеризуются меньшей трещиностойкостью, чем горячепрессованный SiC и жидкофазно-спеченный SiC . Межкристаллитный характер разрушения приводит к росту трещиностойкости, т.к. разрушение в данном режиме ведет к росту трещины по более извилистой траектории вдоль межзеренных границ, что требует увеличенных затрат энергии на формирование большей поверхности разрушения, что и является причиной повышенной трещиностойкости. При этом жидкофазно-спеченный SiC уступает по твердости твердофазно-спеченному. Здесь наблюдается обратная взаимосвязь между твердостью и трещиностойкостью, аналогичная зависимости, полученной Flinders и др. [92].

Реакционно-спеченный B_4C демонстрирует пластический характер разрушения дополнительной кремниевой фазы, тогда как в реакционно-спеченном SiC кремний разрушается хрупко. В результате, реакционно-спеченный B_4C превосходит реакционно-спеченный SiC по трещиностойкости [78]. В исследованиях компании Ceradupe также было установлено, что сорта SiC , разрушение которых происходит вдоль межзеренных границ (горячепрессованная керамика), обеспечивают более высокую защиту, чем сорта, где излом происходит поперек зерен (EkasicF и EkasicF+, спеченные без давления и подвергнутые дополнительной HIP-обработке) [85].

Аморфизация и фазовая трансформация

Карбид бора отличается минимальной плотностью и максимальной твердостью среди всех видов керамики, которые используются в бронежилетах. При этом было обнаружено, что в некоторых случаях его защитные свойства оказываются ниже ожидаемых, по сравнению с менее твердым и плотным карбидом кремния [118-120]. Описанный дефицит защитных характеристик B_4C связывают с локализацией сдвига (аморфизацией), которая происходит в этом материале под высоким давлением [121]. Максимальное контактное давление, возникающее в керамике, зависит от плотности, скорости, объемного модуля и предела текучести материала снаряда [122]. Если давление превышает критическое, у ряда материалов возможна аморфизация или фазовая трансформация. Фазовая диаграмма карбида бора показывает, что это

нелинейное соединение [123, 124], т.е. оно существует не только при соотношении атомов В:С = 4: 1. Сам карбид бора B_4C представляет собой непрерывную фазу, или твердый раствор с композицией от $B_{11}C$ до $B_{3,7}C$. Решетка B_4C состоит из двенадцатиатомных икосаэдров $B_{12-x}C_x$, соединенных трехатомными меж-икосаэдрическими цепочками [93, 94], которые могут иметь вид С-В-С, С-В-В или С-С-С, т.к. близкие по размеру атомы С и В легко замещают друг друга. Один из политипов, икосаэдры B_{12} с цепочками С-С-С, подвержен разрушению структуры [95], что ведет к локальной аморфизации B_4C под высоким давлением.

Недавно было установлено, что кремний также может подвергаться фазовой трансформации при воздействии давления [96]. Это может отрицательно сказываться на стойкости реакционно-спеченной керамики к ударным нагрузкам, поскольку эти материалы содержат значительное количество остаточного кремния. В отличие от карбида бора, карбид кремния является линейным соединением и не подвержен аморфизации при приложении высокого динамического давления, что положительно сказывается на его защитных характеристиках [89, 90, 125].

Таким образом, такие ключевые свойства керамических материалов, как их плотность, прочность, твердость, размер зерна, содержание дополнительных фаз, фазовая стабильность, характер разрушения и трещиностойкость могут быть основанием для первичного выбора этих материалов с целью использования их в системах бронезащиты.

1.6.5 Характеристики бронекерамики от различных производителей

В таблицах 9-10 приводятся торговые марки и свойства бронекерамики на основе карбида бора и карбида кремния от наиболее крупных производителей. На рисунке 29 изображены фотографии микроструктуры керамических материалов на основе карбида кремния производства CeramTec-ETEC (SICADUR F, SICADUR T) и производства Ceradyne-ESK (Ekasic® C, Ekasic® F, Ekasic® F+ Ekasic® T). На рисунке 30 приведены фотографии микроструктуры керамики на основе карбида бора производства компаний CeramTec (Bocadur), Ceradyne-ESK (Tetrabor ®), M Cubed Technologies (RBBC-751), Schunk Ingenieur-keramik GmbH (CarSIK- B_4C).

Таблица 9 – Свойства коммерческой бронекерамики из карбида кремния

Фирма-производитель, ссылка	Материал	Марка	Состав	Плотность, $\text{кг/м}^3 \times 10^3$	Твердость, HV, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Модуль Вейбулла	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Трещиностойкость, $\text{МПа} \times \text{м}^{1/2}$	Коэффициент Пуассона	Теплопроводность, $\text{Вт/м} \times \text{К}$	КТР, $\text{К}^{-1} \times 10^6$, (20-100°C)	Особенности микроструктуры dср
Ceradyne (ESK Ceramics GmbH) [52,105,106]	HIP SiC	EKasic F	-	<i>DIN EN</i> 623-2 >3,10	<i>DIN EN</i> 843-4 25,5	<i>DIN EN</i> 843-2 410-430	<i>DIN EN</i> 843-5 10	<i>DIN EN</i> 843-1 400	>2200	4	0,17	<i>DIN EN</i> 821-2 125-130	<i>DIN EN</i> 821-1 3,8-4,1	<5 мкм
	LPSSiC (GPS)	EKasic T	-	>3,21	22,5	420	15	500-550	>2500	6	0,16-0,17	75-80	3,5-4,1	<2 мкм
	SiC	EKasic C	-	>3,10	25,5	410-440	10	400	>2500	3,5-4	0,17	125-130	3,8-4,1	Бимодальная (10-1500 мкм)
CeramTec [101]	SSiC	SICADUR F	-	3,1	26	410	-	400	-	3,2	-	-	-	<5 мкм
	LPSSiC	SICADUR T	-	3,21	22	420	-	550	-	5	-	-	-	<2 мкм
CoorsTek [33]	SSiC	CeraShield SC-DS	-	(ASTM-C20) 3,15	26*	(ASTM-C848) 410	-	(ASTM-F417) 480	(ASTM-C773) 3500	3-4	(ASTM-C848) 0,21	(ASTM-C408) 150	(ASTM-C372) 3,5	-
	RbSiC	CeraShield SC-RB (SC-2)	-	3,10	24,5*	393	-	462	2500	3-4	0,19	100	3,5	12 мкм

MC2 ARMOR [73]	RbSiC	RSSC	-	3,04- 3,10	-	390	-	250	2000	4	-	120	4,3	-
M Cubed Technologies Inc. [26]	RbSiC	SSC-FG	SiC - 70 об.%	(ASTM C-135) 3,00	(ASTM C- 1326) 10,8*	(ASTM E- 494) 330	-	(ASTM C-1161) 350	-	(ASTM C- 1421) 4	(ASTM E-494) 0,18	(ASTM E- 1461)1 50	(ASTM E-831) 3,0	-
	RbSiC	SSC-702	SiC - 70 об.%	3,00	11*	350	-	270	-	4	0,18	170	2,9	-
	RbSiC	SSC-903	SiC - 80 об.%	3,01	14,5*	360	-	165	-	4	0,17	170	3,1	-
Morgan [107]	RbSiC	Halsic-I	SiC-88-92 об.%, Si-8-12 об.%	3,1	-	370	-	240-280	-	-	-	100	4,3	-
Saint-Gobain [71]	SSiC	Hexoloy	-	3,13	28*	410	10	380	3900	4,60	0,14	125,6	4,02	4-10 мкм
	RbSiC	Crystar	-	3,1	-	300-380	~10	200	850	4	0,19	160	4,3	-
	RbSiC	Silit SKD	-	3,05	-	300-380	~10	250	850	4	0,19	160	4,1	-
Schunk Ingenieur- keramik GmbH [72]	RbSiC	CarSIK-GD	SiC-77 мас.%, Si-12 мас.%	3,10	24	360	~10	280	2600	-	-	-	-	-
	SSiC	CarSIK- SD**	SiC-99 мас.%	3,14	25	400	10	390	3800	-	-	80	-	-

Примечания: Жирным шрифтом выделены марки реакционно-спеченного карбида кремния

*Твердость по Кнупу

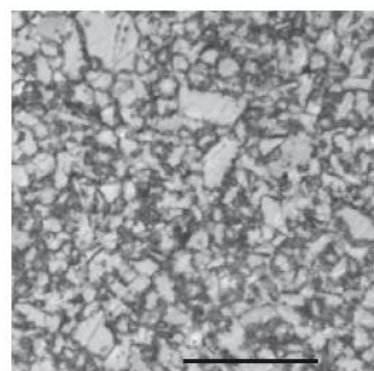
**Данная марка соответствует более дешевой бронекерамике, производимой массово, в частности для защиты транспорта

Таблица 10 – Свойства коммерческой бронекерамики из карбида бора

Фирма-производитель, ссылка	Материал	Марка	Состав	Плотность, $\text{кг/м}^3 \times 10^3$	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Модуль Вейбулла	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Трещиностойкость, $\text{МПа} \times \text{м}^{1/2}$	Коэффициент Пуассона	Теплопроводность, $\text{Вт/м} \times \text{К}$	КТР, $\text{К}^{-1} \times 10^6$, (20-100°C)	Особенности микроструктуры, $\mu\text{м}$
Ceradyne (ESK Ceramics GmbH) [52, 105, 106]	HIP B ₄ C	Tetrabor	-	>2,48	31	420-450	15	460-500	>2800	3-5	0,18	36	4,5	тонкозернистая
	HP B ₄ C	Ceralloy 456	-	2,5	30	450	-	400	-	≈ 3	-	-	-	5 мкм
CeramTec [101]	HP B ₄ C	Bocadur	-	2,48	32	420	-	450	-	3,0	-	-	-	<15 мкм
CoorsTek [33]	RbBC	CeraShield RbB ₄ C	-	2,65*	25,5	379*	-	250*	1721*	3-4	0,18*	50*	4,5*	-
	HP B ₄ C	Cercom PAD B ₄ C	-	2,49	25,5	430	-	450	3070	2,5-3	0,16	45	4,9	-
M Cubed Technologies Inc. [26]	RbBC	RBBC-751	75 об. % B ₄ C- 9 об. % RbSiC- 16 об. % Si	(ASTM C-135) 2,56	(ASTM C-1326) 15,5**	(ASTM E-494) 380	-	(ASTM C-1161) 280	-	(ASTM C-1421) 5	(ASTM E-494) 0,18	(ASTM E-1461) 50	(ASTM E-831) 4,8	морф. особенности < 100 мкм
Saint-Gobain [71]	HP B ₄ C	Norbide	-	2,51	28**	440	-	425	3900	3,1	0,18	90	5	8 мкм
Schunk Ingenieurkeramik GmbH [72, 108]	RbBC	CarSIK-B ₄ C	~30 мас. % B ₄ C - 57 мас. % SiC - 12 мас. % Si	2,85	25	350	~10	220	2900	-	-	-	-	-

Примечание: *Стандарты испытаний указаны для керамики из Al₂O₃ компании CoorsTek, таблица 7

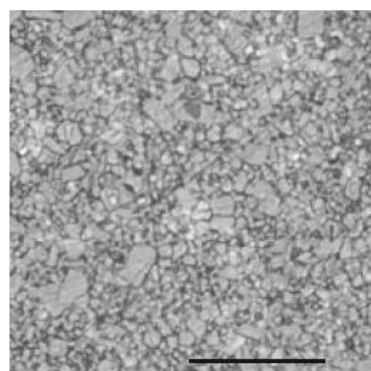
**Твердость по Кнупу



SICADUR F

20 μm

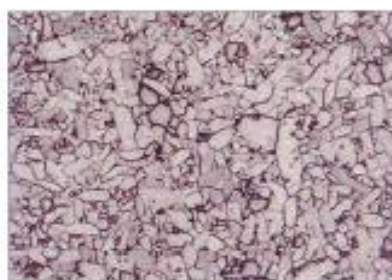
а)



SICADUR T

20 μm

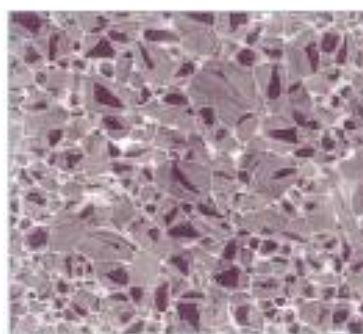
б)



в) 10 μm



г) 10 μm



д) 2 μm

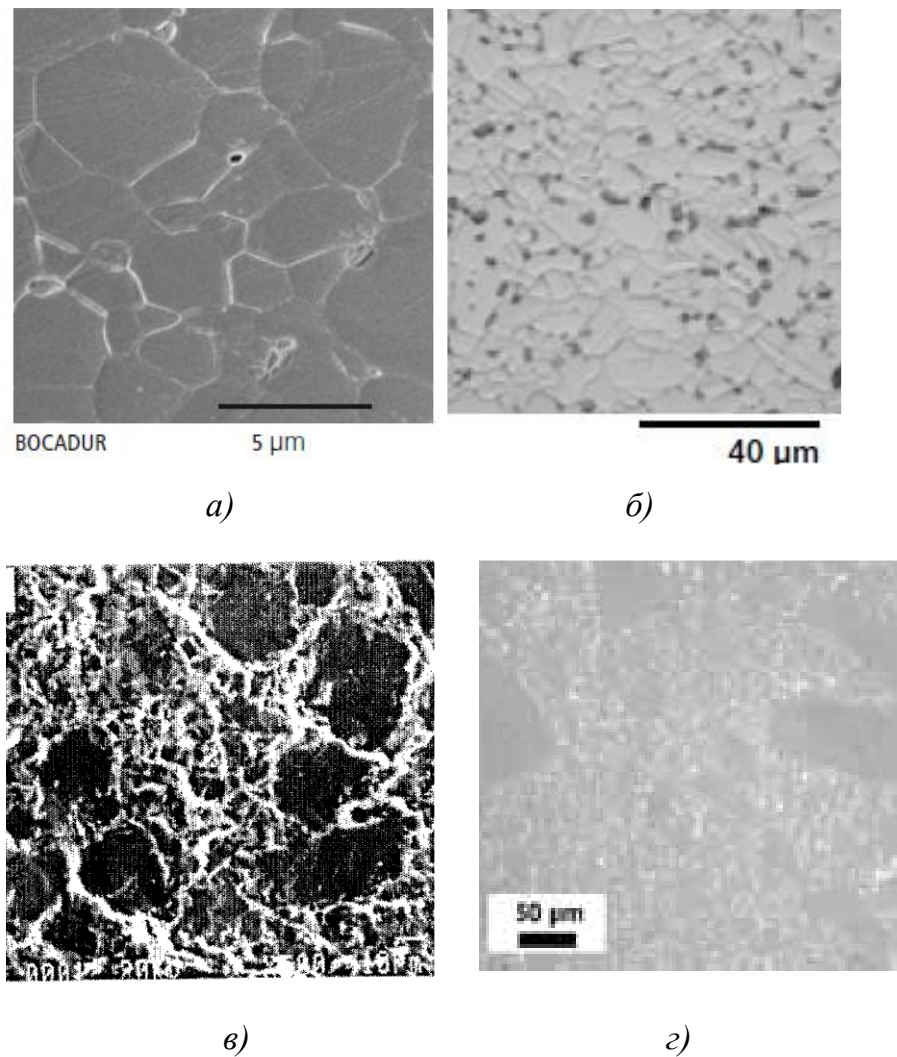


е)

Grain size 10 – 1,500 μm, density > 3.10 g/cm³

CeramTec-ETEC - а) SICADUR F (SSSiC) и б), SICADUR T (LPSSiC); производства Ceradyne-ESK - в) Ekasic® F (зерно <5 мкм, плотность >3,10 г/см³); г) Ekasic® F+(зерно <5 мкм, плотность >3,16 г/см³); д) Ekasic® T (зерно <2 мкм); е) Ekasic® C (зерно 10-1500 мкм) – см. таблицу 9

Рисунок 29 – Микроструктура коммерческой бронекерамики на основе карбида кремния различных производителей [85, 112, 127,128]



а) производства CeramTec-Bocadur (HPB4C) [101]; б) производства Ceradyne-ESK - Tetrabor® (HIPB4C) [112]; в) производства M Cubed Technologies -RBBC-751 (RbBC) [97]; г) производства SchunkIngenieur-keramikGmbH - CarSIK-B₄C (RbBC) – см. таблицу 10 [133].

Рисунок 30 – Микроструктура бронекерамики на основе карбида бора различных производителей

1.6.6 Современные разработки в области бронекерамики

Развитие керамики для баллистической защиты происходит с момента ее появления. Уже в 1969 году было указано, что существует две возможности для улучшения защитных свойств бронесистемы, содержащей керамику: совершенствование подложек и несущих конструкций, куда встраиваются керамические пластины, и разработка новых керамических материалов с улучшенными свойствами [135].

В связи тем, что материалы на основе карбидов кремния и бора более эффективны для баллистической защиты, чем керамика из оксида алюминия, но до сих пор значительно дороже последней, актуальна задача по развитию материалов, полученных наиболее дешевым технологичным методом, таким как реакционное спекание, т.е. спекания при пропитке расплавом кремния. Тенденция развития реакционно-спеченных карбидов кремния и бора определяется как экономическими факторами, связанными с относительной простотой и дешевизной данной технологии и пригодностью ее для массового производства изделий, так и некоторыми преимуществами в свойствах: высокая трещиностойкость, практически 100 %-я плотность [136].

Снижение других характеристик (в первую очередь - твердости), вызванное присутствием кремния, может быть компенсировано за счет сбалансированного управления составом, использования модифицирующих добавок, улучшения микроструктуры материала (достижение более однородных и тонкозернистых микроструктур), создание особых микроструктур и др. способов, что и является целью большинства исследований и разработок в этой области.

Один из видов улучшенной керамики для применения в броне – это биоморфная реакционно-спеченная керамика RbSiC. В Немецком исследовательском центре Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) было проведено изготовление двух видов биоморфной RbSiC-керамики: пластин, полученных с использованием коммерческих MDF-плит и пластин DLR-HWS, изготовленных на основе порошка из бука [137]. Первые предварительные испытания пластин продемонстрировали очень хорошие защитные свойства указанных материалов. В таблице 11 приведены механические и физические свойства указанных материалов. Материал на основе DLR-HWS, по сравнению с материалом на основе MDF, показал значительно более высокое содержание SiC и более низкое содержание кремния и, соответственно – более высокую твердость, что следует из лучшего протекания процесса инфильтрации. По сравнению с композитами, упрочненными волокнами C/C-SiC, оба этих материала продемонстрировали более высокие показатели прочности при изгибе и модуля упругости.

Таблица 11 – Механические и физические свойства биоморфных керамических композитов RbSiC на основе MDF и DLR-HWS-плит и волокнисто-упрочненной керамики C/C-SiC

Свойства керамики	Метод измерения	Ед. изм-я	SiSiC-биоморф. (DLR-HWS)	SiSiC-биоморф. (МДФ)	C/C-SiC (упрочненные углеродной тканью)	C/C-SiC (упрочненные короткими волокнами)
Плотность	DIN EN 993-1	г/см ³	3,1	2,8	1,9	2,0-2,1
Открытая пористость	DIN EN 993-1	%	0,1	1,4	4	< 3
Прочность при изгибе	3-точечный КВ-метод (ASTM C113)	МПа	400	232	160	90-140
Модуль Вэйбула	Метод наименьших квадратов		13	10		
Динамический модуль упругости	DIN EN 843-2	ГПа	386±4	276±1,8	60	50-70
Твердость по Роквеллу (HRA)	DIN EN 10 109		83	77	49	49
Трещиностойкость	SEVNB-метод (ASTM STP 1409)	МПа×м ^{1/2}	2,76±0,17	2,55±0,12		

Материал на основе DLR-HWS, по сравнению с материалом на основе MDF, показал значительно более высокое содержание карбида кремния и более низкое содержание кремния и, соответственно, – более высокую твердость, что следует из лучшего протекания процесса инфильтрации. По сравнению с C/C-SiC-композитами, оба указанных материала продемонстрировали более высокие показатели прочности при изгибе и модуля упругости.

На рисунке 31 изображена микроструктура обоих биоморфных материалов RbSiC. Керамика на основе DLR-HWS демонстрирует более тонкозернистую и более однородную микроструктуру, чем керамика на основе MDF. Этот факт является одним из объяснений разницы в показателях механических свойств.

Результаты специальных испытаний при бомбардировке твердыми ядрами сопоставимы с традиционными материалами. Исследования, проведенные в DLR, показали, что посредством специальной технологии прессования и последующей высокотемпературной обработки, состоящей из процесса пиролиза (1650°C , инертный газ) и силицирования (1650°C , вакуум), может быть изготовлена новая биоморфная RbSiC-керамика, которая, по сравнению с биоморфными керамиками на основе MDF, обладает более гомогенной структурой и повышенным содержанием SiC (85 об. %, по сравнению с 65 об. % SiC для керамики на основе MDF).

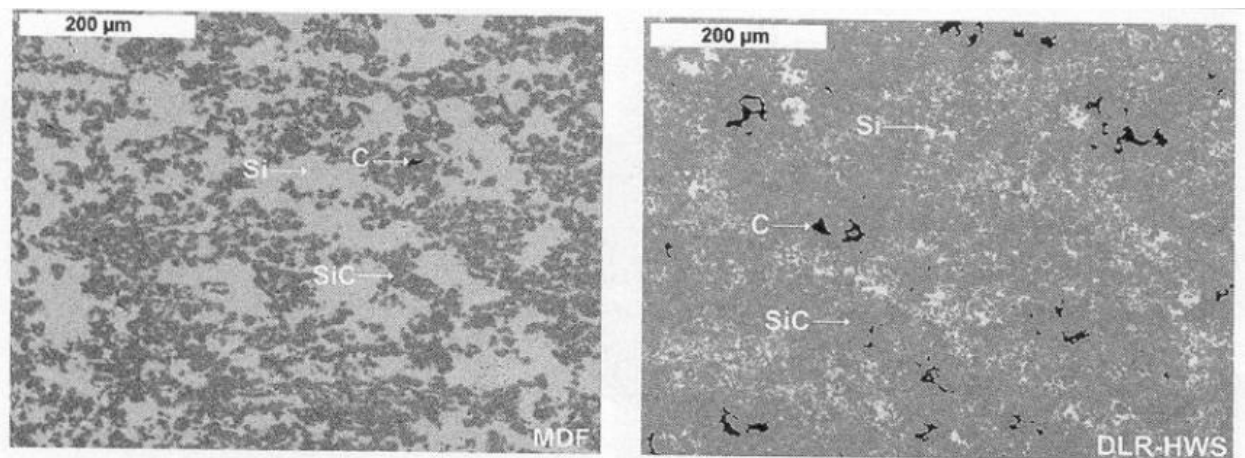


Рисунок 31 – REM-фотографии микроструктуры биоморфных RbSiC-керамик, изготовленных на основе MDF и DLR-HWS

В области реакционно-спеченных карбидокремниевых материалов для броневых применений следует отметить тенденцию развития керамоматричных композитов, упрочненных волокнами, характеризующихся повышенной трещиностойкостью и стойких к множественным ударам. Одной из попыток реализации таких преимуществ является изобретение немецкой фирмы SGL CARBON, относящееся к функционально-градиентному композиционному материалу, упрочненному волокнами с различными зонами, отличающимися свойствами и функциями. Данный материал предназначен для использования в бронезиловках или транспортной броне [138].

Первая зона материала по указанному изобретению предназначена для восприятия ударного воздействия пули и поглощения большей части ее энергии, что сопровождается разрушениями. Эта зона сформирована монолитной керамикой,

преимущественно содержащей карбид кремния, и характеризуется высокой твердостью. Вторая зона расположена на задней стороне первой зоны и образована керамикой из карбида кремния, упрочненной углеродными волокнами (C/SiC), с длиной волокон, постепенно уменьшающейся в направлении к первой зоне. Вторая зона характеризуется высокой трещиностойкостью и способна, в частности, останавливать пули, попадающие рядом друг с другом. Данная зона имеет градиентную структуру за счет изменения длины упрочняющих волокон по толщине зоны, что способствует постепенному изменению свойств в этом направлении и исключает их резкое изменение на границе между зонами. Кроме того, может присутствовать следующая - третья зона, в виде слоя из карбида кремния, упрочненного длинными углеродными волокнами. Функцией третьей зоны является, в частности, поглощение осколков, которые могут проникать из первой и второй зон. Использование технологии пропитки расплавом кремния делает возможным объединение всех трех зон с сильно отличающимися физическими свойствами, за счет превращения системы из промежуточных углеродсодержащих заготовок с разной пористостью в единый материал. Полученный материал включает монолитный RbSiCи керамоматричный композит, в виде матрицы из реакционно-спеченного карбида кремния, упрочненной углеродными волокнами C/RbSiC. Данная технология изготовления функционально-градиентного материала C/RbSiC, имеющего наружный слой из монолитного карбида кремния, известна и описана в изобретениях, касающихся также других областей применения [139].

Одним из направлений оптимизации керамической брони на основе карбида бора является разработка более дешевых способов спекания, с применением и без применения давления. Учеными из Технического университета штата Джорджия был разработан относительно недорогой способ изготовления брони сложной формы из карбида бора для защиты рук и ног на базе технологии компрессионного спекания. Для промышленного освоения новой технологии создана компания Verco Materials [80].

Часть новых разработок в этой области связана со способами спекания без давления композиционной керамики, включающей в своем составе карбид бора. Одним из них является изобретение фирмы General Atomics, которое касается метода изготовления сформованного материала для брони на основе комбинации, по

крайней мере, двух карбидов элементов из ряда B, Si, Ti, W, Zr и Hf и борид элемента IVa, Va или VIa групп Периодической Системы. Метод основан на спекании без давления смеси порошковых материалов при температуре на 50 градусов превышающей температуру эвтектики данной смеси. При выборе составов в указанном изобретении важно, чтобы смесь исходных материалов была по составу очень близка к составу эвтектики. Эвтектика может растворить небольшие количества одного или более ингредиентов, однако, предпочтительно, чтобы их избыток не превышал 5 мас. %. С учетом этого обстоятельства, эвтектический состав по весу для композита карбид кремния/ карбид бора соответствует 45/55, для композита диборид циркония/карбид бора – 52/48, для композита диборид титана/карбид бора – 15/85, для трехкомпонентной системы карбид бора/карбид кремния/ диборид титана, соответственно, - (54-72)/(15-27)/(10-23). Расплавленная эвтектика охлаждается при контролируемых условиях, способствующих формированию слоистой микроструктуры, ориентированной в определенном направлении (вдоль поверхности, воспринимающей удар), в результате чего изделие для брони имеет высокую способность к поглощению удара, произведенного на упомянутую поверхность, а также высокую трещиностойкость [140].

Одним из главных направлений развития керамики из карбида бора и керамической брони в целом является оптимизация реакционно-спеченного карбида бора (RbBC). Как уже отмечалось выше, наибольшую активность в этой области компании M Cubed Technologies (США) и Toto Ltd (Япония).

Что касается российских разработок бронекерамики RbBC, то известно изобретение ООО НПП «Армоком-Центр» [113]. Разработанный материал представляет собой двухкаркасный композит из реакционно-связанных зерен α -SiC (размером 50-100 мкм), реакционно-связанных зерен B_4C (размером ≤ 35 мкм) и межзеренной фазы Si. «Мосты» между зернами α -SiC образованы кристаллами β -SiC, а «мосты» между зернами B_4C образованы фазой твердого раствора карбида кремния в карбиде бора, которая связана с оболочками из кремния и боросилицидов на зернах B_4C . Кристаллы β -SiC образуются при взаимодействии карбида бора с кремнием и растут в ходе перекристаллизации через жидкую фазу. Особенностью материала является поверхностей раздела способствует диссипации энергии удара. Материал демонстрирует достаточно высокие механические свойства: твердость HV

– 25-28 ГПа, предел прочности при изгибе – 280-380 МПа, модуль упругости 380-400 ГПа. Особенностью способа является использование разноразмерных исходных порошков карбида кремния и карбида бора. В шихту может быть также добавлен аморфный бор.

Как утверждается в некоторых источниках, в настоящее время существует относительно полное понимание особенностей, связанных с технологией, а также термодинамических и металлургических основ процесса реакционного спекания. Дальнейшая работа возможно будет ориентирована на улучшение свойств RbBC путем введения соответствующих добавок, оптимизации различных параметров исходных компонентов и параметров процесса инфильтрации, что будет выражаться в формировании особых микроструктур и составов, повышении воспроизводимости качества без повышения стоимости материала [141]

Еще один путь развития керамической брони – это создание наноматериалов на базе композиционной керамики. Получение наноструктурной керамики за счет использования наноразмерных исходных порошков, а также за счет формирования наноструктур в процессе спекания позволяет существенно повысить уровень характеристик [142]. Для получения таких материалов требуется развитие и сырьевой базы, касающейся области керамических нанопорошков. Например, известно, что недавно агентство передовых оборонных исследовательских проектов (Defense Advanced Research Projects Agency – DARPA) выделила грант в 885000 долларов сроком на 4 года в области нанопорошков карбида бора для керамической брони [77]. Развитие наноматериалов означает также развитие современных технологий, позволяющих обеспечить пониженную температуру, а также сокращение времени спекания с сохранением исходного размера зерна на нано-уровне. В настоящее время уже в промышленном масштабе используются такие высокоэффективные технологии как электроимпульсное спекание и микроволновое (высокочастотное) спекание. В области разработки нанокомпозитов применяются методы так называемого «пассивного» управления микроструктурами за счет внедрения наноразмерных вкраплений вторичных фаз в керамические матрицы. Такие вкрапления могут быть меж- и внутризеренные. Нанокомпозиционные материалы такого рода могут быть получены путем введения или формирования очень малого количества добавочных компонентов.

Выводы по аналитическому обзору

1. Карбид бора, при существенно более низкой плотности по сравнению с карбидом кремния среди других тугоплавких соединений с ковалентным типом связи, превышает их по твердости, уступая лишь алмазу и кубическому нитриду бора. Эти качества позволяют эффективно применять его в промышленности как абразивное зерно или порошки, износостойкие изделия, спеченные методом горячего прессования. Одним из важнейших направлений применения карбидов кремния и бора является создание бронекерамики, а также карбид бора широко используется в поглотителях нейтронов в ядерной энергетике.

2. Основными методами изготовления керамики на основе карбида бора является такой способ консолидации, как свободное спекание (без приложения усилия). Спекания карбида бора является сложной задачей, так как этот материал отличается высокой точкой плавления (2450 °C), низким коэффициентом самодиффузии и высоким давлением паров. Известным решением является применение метода горячего прессования, однако, основными недостатками метода являются: высокая стоимость процесса горячего прессования, необходимость механической обработки горячепрессованных заготовок; невозможность получать изделия сложной формы. Частными случаями метода горячего прессования, в которых реализуются аналогичные механизмы уплотнения и достигаются схожие параметры конечного материала, являются метод горячего изостатического прессования (hot isostatic pressing, HIP) и метод SPS (Spark Plasma Sintering).

3. В связи с расширением рынка керамики из карбида бора в области свободного спекания карбида бора ведутся активные исследования, целью которых является создание экономичных способов получения высокоплотных материалов с хорошими механическими характеристиками. Разработчиками керамики предлагаются различные методы активизации свободного спекания карбида бора, например, такие как:

- использование ультрадисперсных исходных порошков карбида бора;
- использование исходных порошков высокой степени чистоты, в том числе с низким содержанием кислорода;

- применение высокоэнергетического размола с целью повышения плотности линейных и планарных дефектов;
- введение углерода или углеродсодержащих соединений, в т.ч. карбидов, для удаления пленки оксида бора с поверхности частиц B_4C ;
- использование определенных скоростей нагрева до температур спекания

4. Реакционное спекание является распространенной альтернативой традиционным процессам спекания, реализуемое за счет введение спекающих добавок, таких как соединения Al, Si, Zr, которые снижают температуру спекания за счет активизации жидкофазного спекания. Ранее исследовали взаимодействие между карбидом бора и жидким кремнием. Авторы исследований сообщили о присутствии тройной фазы в системе B–C–Si, образующейся при введении кремния в матрицу из карбида бора, и показали, что реорганизация частиц и рост зерна карбида бора при спекании сильно зависят от перитектических реакций данной системы и характеристик смачиваемости. Отмечено также, что присутствие после инфильтрации остаточного необогащенного кремния ослабляет механические свойства получаемого РКБ.

5. Независимо от того, какой материал используется, керамическая броня повреждается при ударе. Распространение этого повреждения определяется рабочими характеристиками материала и динамическими (такими как, динамический модуль упругости). Способы оценки и критерии баллистической эффективности материала могут быть разные: глубина проникновения при остановке пули; продолжительность остановки пули; давление, оказываемое на снаряд при проникновении; переходная скорость (скорость выше которой происходит проникновение и ниже которой пуля отклоняется на поверхности керамики); критическая скорость снаряда. Одним из способов оценки баллистической эффективности материала является исследование ударно-волновых явлений с измерением динамического предела упругости. Ранее были проведены измерения эволюции волны ударного сжатия и динамических коэффициентов упругости для различных видов керамик, что позволило создать новое направление в материаловедении броневой керамики.

6. В общих чертах установлена взаимосвязь статических свойств керамики с

эффективностью бронезащиты. Такими свойствами являются микроструктура, плотность, твердость, модуль упругости, прочность, трещиностойкость, характер разрушения (меж- или транскристаллитный).

7. Перспективный путь развития технологии керамической брони – это создание наноматериалов на базе композиционной керамики. Получение наноструктурной керамики за счет использования наноразмерных исходных порошков, а также за счет формирования наноструктур в процессе спекания позволяет существенно повысить уровень характеристик готового материала.

8. Разработка технологии эффективной функциональной керамики должна учитывать множество факторов, как чисто физико-химическое взаимодействие компонентов, так и способы целенаправленного формирования необходимой структуры керамического композиционного материала. Существует ряд технологических приемов, позволяющих исследователю выбирать как способ спекания, так и другие параметры технологии – набор компонентов, разработка температурно-временного режима спекания, последующая механическая обработка и конструирование собственно защитных продуктов против стрелкового и малокалиберного оружия.

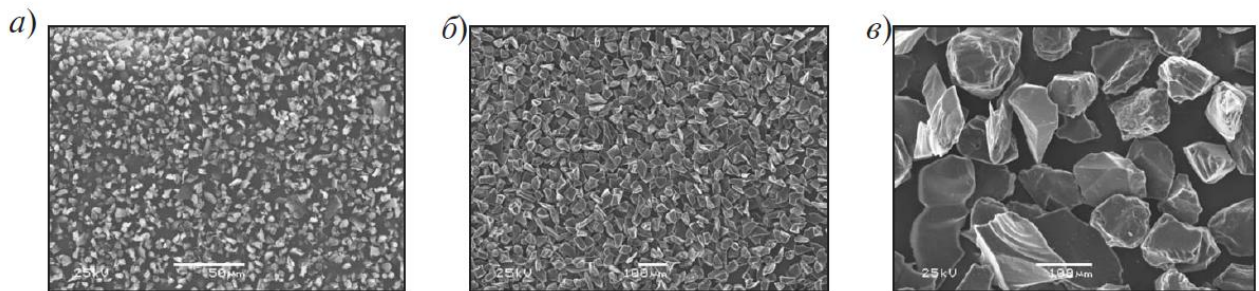
2 Характеристика исходных материалов и методика эксперимента

2.1 Характеристика исходных материалов

Для данного исследования использовались различные исходные материалы, основными из которых являлись порошки карбида бора и карбида кремния, а также другие исходные материалы.

2.1.1 Карбид бора

Для получения реакционноспеченного карбида бора, полученные методом электродуговой плавки с последующим измельчением в струйных мельницах и содержащие до 1 % свободного углерода. В основном использованы порошки карбида бора марки F150 – основная фракция 106-75 мкм (ГОСТ 5744-85. «Материалы шлифовальные из карбида бора. Технические условия»), шлифпорошки карбида бора марок M40 и M5 с размером основной фракции фракции 28-40 и 3-5 мкм соответственно (ГОСТ 3647-80. Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав). Морфология исходных порошков карбида бора показана на рисунке 32.



а – F150; б – M40; в – M5

Рисунок 32 – Микрофотографии порошков карбида бора разной зернистости:

Также в ходе работы использовались микрошлифпорошки карбида бора марок F280 и F1200 с размером основной фракции 36,5-44,5 и 3-4,5 мкм соответственно (ГОСТ Р 52381-2005 Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков.).

2.1.2 Карбид кремния

Для получения реакционноспеченного карбида кремния использованы порошки карбида кремния производства «Saint Gobain» (SG) и производства «Волжского абразивного завода – ВАЗ». Следует отметить, что карбид кремния производства «SG» отличается меньшим количеством примесей. В некоторых случаях производилась очистка карбида кремния от примесей углерода.

Параметры исходных и очищенных порошков карбида кремния приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристика исходных порошков SiC

Показатели по стандарту (по паспортным данным)	Импортное сырье: порошок SiC производства «SG»	Отечественное сырье: порошок SiC производства «ВАЗ»	Отечественное сырье: очищенный порошок SiC производства «ВАЗ»
Содержание основного вещества, % (мас.)	Не менее 99	Не менее 98,5	Не менее 99
Содержание примесей железа, % (мас.)	Не более 0,1	Не более 0,25	Не более 0,1
Содержание свободного углерода (количественная оценка), % (мас.)	Не более 0,2	Не более 0,2	Не более 0,2
Содержание свободного углерода (оптическая оценка)	Не более двух включений размером не более 20 мкм на 100 мм ² анализируемой площади материала	До 30 включений размером не более 20 мкм на 100 мм ² анализируемой площади материала	Не более трех включений размером не более 20 мкм на 100 мм ² анализируемой площади материала

Другие использованные в работе исходные вещества представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Характеристика исходных веществ

Наименование вещества	Химическая формула	Марка	ГОСТ, ТУ
Углерод технический	C	K354	ГОСТ 7885-86
Кремний	Si	Kp00	ГОСТ 2169-69
Бор	B		ТУ 6-02-923-74

2.2 Методы исследований и обработка экспериментальных данных

Для получения необходимых сведений об исследуемых материалах определялись: дисперсность используемых порошков, для полученных образцов измерялись линейная усадка, плотность, пористость, предел прочности при поперечном изгибе, модуль Юнга, твердость, микротвердость, трещиностойкость, изучались фазовый состав и микроструктура. Проводились исследования баллистических характеристик методом отстрела.

2.2.1 Металлографический анализ

С помощью металлографического анализа методом оптической микроскопии с использованием материаловедческого микроскопа Leica-DM-2500-M с автоматическим анализатором изображения «ВидеоТест-Структура 5.2» исследовали микроструктуру полученных материалов. Для проведения анализа изготавливали аншлифы по ГОСТ 9391–80.

2.2.2 Определение плотности

Плотность спеченных материалов определялась в соответствии с ГОСТ 20018-74 по формуле:

$$\rho = \frac{m_i \rho_{\text{в}}}{m_i - m_{\text{в}}}, \text{ кг/м}^3, \quad (4)$$

где m_i – масса сухого образца, кг; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, кг/м³; $m_{\text{в}}$ – масса образца в воде, кг.

2.2.3 Растровая электронная микроскопия

Микрорентгеноспектральный количественный анализ и получение изображений микроструктуры при различном увеличении проводили с использованием сканирующего (растрового) электронного микроскопа *JSM 6460*, *JSM 7001F* в комплексе с рентгеновским микроанализатором EDAX, модель FP 2012/12.

Сертифицированные методики: методика получения электронных растровых

изображений (в цифровой форме, до 3584×3094 *pix*) исследуемых поверхностей; методика регистрации характеристических рентгеновских спектров как из отдельно взятой точки поверхности образца, так и усредненных по выбранному участку поверхности, с последующей идентификацией химических элементов.

2.2.4 Определение предела прочности при поперечном изгибе

Предел прочности при изгибе при комнатной температуре по трехточечной схеме испытаний определялся на испытательной машине Test 113.100 kN в соответствии с ГОСТ 20019-74.

Оценка значения предела прочности при изгибе выполнялась по формуле:

$$\sigma_{изг} = \frac{P \cdot K}{b \cdot h^2}, \text{ МПа}, \quad (5)$$

где P – разрушающая сила, Н; K – коэффициент базы испытаний с учетом плеча приложения нагрузки; B – ширина образца, м; h – высота образца, м.

2.2.5 Определение твердости по Виккерсу

Твердость, микротвердость по Виккерсу определялась на шлифованных образцах индентированием правильной четырехгранной алмазной пирамиды с использованием твердомера Falcon-508 (твердость по Виккерсу) и ПМТ-3 (микротвердость) с последующим измерением отпечатка диагональная по ГОСТ 9450-76.

Значение твердости и микротвердости Виккерсу оценивали по формуле:

$$HV = 1,8544 P/d^2, \text{ ГПа} \quad (6)$$

где: P – нагрузка, Н; d – размер диагонали отпечатка, мм.

2.2.6 Определение коэффициента трещиностойкости

Определение коэффициента интенсивности критических напряжений (коэффициента трещиностойкости K_{Ic}) проводилось по методике № 09/0100302-2010/2012 (сертифицировано РОСНАНО, метрологический центр) при

индентирования пирамидой Виккерса по следующим формулам:

$$K_{1c} = 0,073P_K c^{-3/2}, \text{ МПа/м}^{1/2} \quad (7)$$

где K_{1c} – параметр трещиностойкости материал, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, P_K – нагрузка в кг, c – длина трещины от центра отпечатка, м.

Длина трещин определялась с помощью оптического микроскопа с точностью до 1 мкм.

2.2.7 Определение модуля упругости

Упругие свойства измерялись ультразвуковым методом по ГОСТ 25095-82 на установке «Звук 130», на образцах в форме балочек прямоугольного сечения определялась резонансная частота собственных вынужденных колебаний. Далее модуль Юнга определялся по формуле:

$$E = 4\rho l^2 \cdot f^2, \quad (8)$$

где: ρ – плотность образца, кг/м^3 ; l – длина балочки, м; f – резонансная частота собственных вынужденных колебаний, кГц.

2.2.8 Рентгенофазовый анализ

При рентгенофазовом анализе использовался метод порошка. Для съемки по методу порошка образцы измельчали до размера частиц менее 60 мкм. Съемку проводили на рентгеновском дифрактометре «Дрон-4». Съемка осуществлялась со скоростью 2 °/мин с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения с Ni – фильтром. Для идентификации соединений при фазовом анализе использовали литературные данные и картотеку PDF2.

2.2.9 Баллистические характеристики

В ходе исследований баллистических характеристик использовались две методики отстрела.

Методика испытаний, аналогичная оценке глубины проникновения DoP (depth of penetration) [85].

Определение баллистических характеристик керамик проводили в Санкт-

Петербурге на испытательном стенде «Ржевский полигон». В качестве подложки для испытаний бронеэлементов изготавливали блоки размерами 300×300 мм из плотно прижатых 10 листов алюминия АМг6 толщиной 2 мм. Блок расчерчивался таким образом, чтобы на нем было однозначно определено расположение 8 бронеэлементов. На закрепленный блок наклеивали по одному бронеэлементу.

Обстрел бронеэлемента, закрепленного на блоке, проводился из снайперской винтовки СВД (калибр 7,62 мм) с дистанции 10 м одной пулей Б32 (патрон 7-Б3-3). Выстрел производится в центр бронеэлемента. Скорости пули при испытаниях находились в интервале 815-840 м/с.

После завершения отстрелов всех опытных бронеэлементов определяли количество пробитых листов при каждом выстреле и измеряли глубину «вмятин» на последнем 10-м листе при помощи индикаторного глубиномера.

Методика испытаний ОАО «НИИ Стали»

Определение баллистических характеристик броневого керамик проводили на исследовательской базе РЦИ СИЗ ОАО ИИ Стали» [143]. Были проведены оценочные испытания по определению безразмерного параметра задержки проникновения элементов снаряда в материал ($n_{пр}$).

Методика испытаний заключается в обстреле образцов с дистанции 10 метров с измерением скорости пули в каждом выстреле. Образец свободно подвешивался в рамке (фиксировался клейкой лентой), которая устанавливается в пулеулавливатель внутри испытательной камеры перпендикулярно направлению стрельбы.

Выстрел производился пулей Б-32 патрона 7-Б3-3 из винтовки СВД (калибр 7,62 мм) в центр образца. После каждого испытания из пулеулавливателя извлекали фрагмент сердечника пули и измеряли его остаточную длину. Для каждого опыта определялось время задержки проникновения пули в керамику t_p из соотношения:

$$t_p = \frac{l_n - l_c}{v_0}, \quad (9)$$

где l_n – начальная длина сердечника пули, l_c – остаточная длина сердечника после пробития преграды, v_0 – начальная скорость пули.

Для каждого опыта определялось безразмерное время задержки проникновения из соотношения:

$$n_{\text{пр}} = t_p \frac{c_k}{h_k}, \quad (10)$$

где h_k – толщина керамики, c_k – скорость звука в керамике, $n_{\text{пр}}$ – безразмерное время задержки проникания.

Скорости пули при испытаниях находились в интервале 810–820 м/с.

2.2.10 Обработка результатов эксперимента

Обработка результатов эксперимента проводилась в соответствии с ГОСТ Р 8.736–2011.

Погрешности результатов измерений оценивались путем расчета средних значений и определением границ доверительного интервала. При исследовании плотности, прочности, модуля упругости и других физико-механических свойств на композициях каждого состава определение проводилось не менее чем по 6–15 образцам. Среднее значение определялось по формуле:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i, \quad (11)$$

где x_i – измеренное значение; n – число измерений.

Среднее квадратичное отклонение измерений равно:

$$\Delta S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]} \quad (12)$$

Для выбранной доверительной вероятности ($\alpha = 0,95$) вычисляли абсолютную погрешность результата измерений:

$$\Delta X_{\bar{x}} = t_{\alpha} \times \Delta S_{\bar{x}}, \quad (13)$$

где t_{α} – коэффициент Стьюдента.

Результат представлялся в виде $X = \bar{X} \pm \Delta X_{\bar{x}}$. Относительную погрешность оценивали как $\varepsilon_x = (\Delta X_{\bar{x}} / X_{\bar{x}}) \times 100$ %.

При непрерывных измерениях погрешность оценивалась, исходя из точности измерительной аппаратуры.

3 Ударопрочная керамика на основе карбида кремния

3.1 Броневая керамика на основе карбида кремния

Применение керамики на основе карбида кремния для защиты личного состава и техники от средств поражения огнестрельного оружия началось со второй половины XX века по мере совершенствования боеприпасов и распространения снарядов с высокотвердыми стальными и твердосплавными сердечниками [135, 144-148].

Применение таких бронебойных снарядов позволило увеличить пробой броневых сталей на 60 %. Под влиянием требований обеспечения высоких защитных свойств при уменьшенной массе бронезащиты для личного состава (бронезилеты) и широкого спектра военной техники, включая летательные аппараты и водные средства передвижения, интенсифицировалась разработка и постановка на вооружение бронезащиты с керамическими элементами [137, 149].

Основным преимуществом керамической брони, в том числе 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 [137].

Керамика применяется преимущественно для защиты от малокалиберного и автоматического оружия. При этом достижение аналогичных защитных характеристик керамической брони от крупнокалиберных средств поражения ударного действия представляет собой сложную и самостоятельную задачу [149].

Современные системы защиты от малокалиберных средств поражения представляют собой, как правило, конструкцию, состоящую из слоев керамики и металлической или композитной основы [149]. Типичная система брони для средств индивидуальной защиты включает наружный слой из волоконно-армированного композита с полимерной матрицей (ВКМ), керамическую плитку и подложку из ВКМ [83]. Для защиты транспортных средств в качестве основы кроме названных используются металлы (например, алюминий) [137].

Большинство технологий керамической брони до сих пор фокусировалось на

конструкции, представляющие собой, как правило, сборки из закрепленных плоских плиток или единичную композиционную многоугольную плитку на различных подложках или в оболочках. В 1990-е гг. отмечено появление керамической брони различного назначения на основе дискретных «таблеток» или иных единичных керамических элементов, внедренных в податливую матрицу. Механизм отражения здесь дополняется неоднородностью сечения, где множество керамических элементов различных форм и конструкций головок не только дробят снаряд, но и приносят дополнительный эффект вращения, усиливающий характеристики брони. Такая бронезащита предназначена для защиты от мелкокалиберных снарядов и осколков артиллерийских снарядов [149].

Предпочтение на сегодняшний день отдается материалам на основе реакционно-спеченного карбида кремния (РКК), который широко применяется в системах баллистической защиты и, 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 [137].

В последние годы в бронежилетах и в военной технике (ВТ) более широко стали применяться бронеэлементы из B_4C и SiC которые активно вытесняют из этой области оксид алюминия. Это связано с тем, что по мере увеличения толщины брони для эффективной защиты от усовершенствованных поражающих факторов, применение оксида алюминия стало сопряжено с существенным утяжелением бронежилета или техники [150].

Исходя из обозначенных тенденций, в ООО «Вириал» была поставлена задача разработки широкой номенклатуры бронеэлементов из РКК для средств индивидуальной защиты (СИЗ) и ВТ, а также организация выпуска этой продукции из отечественного сырья.

Проблема отечественного сырья для получения керамики РКК стоит достаточно остро. На сегодняшний день в нашей стране в промышленном масштабе порошки карбида кремния производит только ОАО «Волжский абразивный завод» (ВАЗ), выпускающий шлифпорошки, содержащие некоторое количество свободного

углерода, который при получении керамики из РКК остается в конечной структуре спеченного материала. Наличие свободного углерода в РКК сопоставимо с наличием пор и, как следствие, ведет к снижению прочностных характеристик керамики. По данным [152] минимизация пористости является базовой задачей для производства броневой керамики, т. к. она влияет на механизмы разрушения бронезлемента при столкновении со снарядом, снижая баллистические характеристики.

Механизмы взаимодействия снаряда с керамической броней достаточно подробно изучены и рассмотрены в работах [78, 86, 88, 149, 153].

При попадании снаряда (пули) в броню происходят следующие процессы:

- 1) снаряд сталкивается с керамической поверхностью и передает ей свою кинетическую энергию;
- 2) в керамике возникает волна напряжений: растягивающие, сжимающие и сдвиговые напряжения, магнитуда которых зависит от характеристик снаряда;
- 3) в керамике образуется система периферических (конусных) и радиальных трещин;
- 4) керамика сообщает напряжения снаряду, снаряд деформируется, разрушается или подвергается эрозии;
- 5) снаряд или его осколки, по мере внедрения в керамику, снижают свою скорость за счет механизмов передачи энергии;
- 6) энергия передается телу человека или корпусу техники.

Образовавшиеся осколки снаряда и керамики могут проникать в подложку и застревать в ней. Если броня не гасит энергию снаряда полностью, то возможен пробой подложки или чрезмерная деформация задней поверхности подложки. Керамика должна быть достаточно прочной, чтобы успешно остановить снаряд и разрушить его на осколки или существенно его деформировать и тем самым настолько уменьшить его кинетическую энергию, чтобы подложка смогла остановить его без чрезмерной деформации задней поверхности. Соответственно, необходимо обеспечивать более длительное взаимодействие снаряда с керамикой [86, 88, 153].

Постановка задачи разработки бронезлемента из РКК и освоение их производства базировалась на многолетнем опыте компании по выпуску триботехнических изделий из карбида кремния по ТУ 1915-010-23042805-2003 при

использовании порошков импортного карбида кремния производства «Saint Gobain» (SG).

Получение карбидокремниевых изделий методом реакционного спекания основано на пропитке в вакууме расплавом и парами кремния пористых заготовок, отформованных из исходных порошков карбида кремния и углерода с органическим связующим. В процессе силицирования происходит химическое взаимодействие между твердым углеродом (находящимся в заготовке) и жидким или газообразным кремнием (поступающим извне) с образованием вторичного карбида кремния на зернах исходного карбида кремния и заполнением пор свободным кремнием [150].

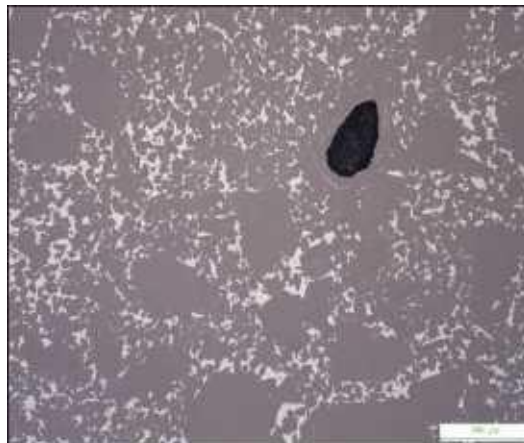
Отработана методика очистки отечественного карбида кремния, основанная на контролируемом окислении, которая показала хорошие результаты по производительности и качеству конечного продукта, сравнив его по содержанию примесей углерода с порошком производства «Saint Gobain» (SG). Для исследования влияния примесей углерода в исходном порошке карбида кремния производства «ВАЗ» на физико-механические характеристики РКК было приготовлено несколько составов с неочищенными и очищенными порошками, а также состав с порошками производства «SG» – для сравнения (см. таблицу 14). Карбид кремния производства «SG» отличается наличием меньшего количества примесей. Параметры исходных и очищенных порошков карбида кремния приведены в главе 2.

Таблица 14 – Составы исходных SiC-порошков для получения керамики РКК

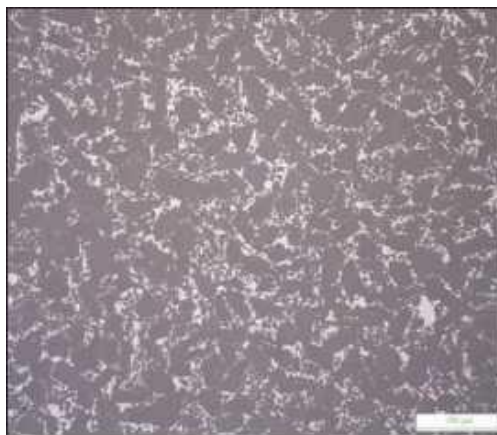
Состав	Тип исходного SiC-порошка
1	Смесь частиц SiC, производства «SG», дополнительно измельченных в струйных мельницах и отличающихся сферической формой
2	Смесь частиц SiC осколочной формы, производства «ВАЗ»
3	Смесь частиц SiC осколочной формы очищенных от примесей углерода, производства «ВАЗ»
4	Смесь мелкозернистых частиц SiC, производства «SG»
5	Смесь частиц SiC осколочной формы производства «SG»

Во все исходные составы добавлялся сажевый пигмент, имеющий удельную поверхность порядка $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

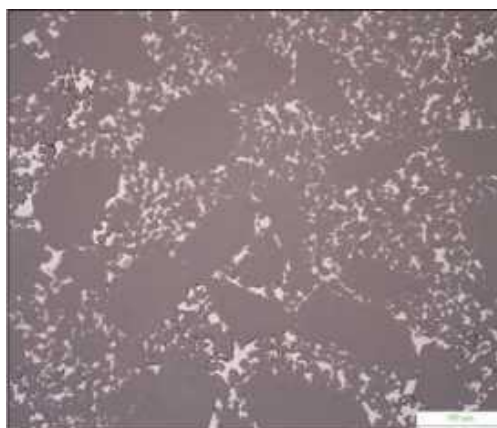
На рисунке 33 (а-д) приведены микроструктуры материалов бронезащитных элементов,



6)



2)



d)

a – состав № 1, *б* – состав № 2, *в* – состав № 3, *г* – состав № 4, *д* – состав № 5

Рисунок 33 – Микроструктуры бронез элементов из керамики РКК, полученных с использованием разных составов исходных порошков (см. таблицу 14)

Таблица 15 – 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

Физико-механические характеристики образцов керамики различных составов приблизительно одинаковые, за исключением состава № 2. Низкий предел 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.

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 опытных составов из РКК проведены на образцах с габаритными размерами 50×50×9 мм [151]. В ходе исследований баллистических характеристик использовались две методики отстрела (см. гл. 2), результаты баллистических испытаний бронезащитных элементов представлены в таблице 16.

Таблица 16 – 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 (Ппр)
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 повысить баллистические характеристики образцов керамики.
4. Не выявлено влияние размера и формы частиц исходного SiC на баллистические свойства бронезащиты.

На текущий момент достаточно сложно установить взаимосвязь между защитными свойствами брони и характеристиками отдельных материалов или их статическими свойствами [88]. Защитные свойства брони определяются целым комплексом факторов: тип и скорость снаряда, материал и свойства керамической пластины, геометрическая форма и толщина керамического бронезащитного элемента, материал подложки и общая конструкция системы брони в целом, и поэтому не могут быть напрямую соотнесены со свойствами керамики [85, 137].

Проведенные на испытательном стенде «Ржевский полигон» баллистические

испытания керамических плит размером $200 \times 200 \times 30$ мм и $100 \times 100 \times 30$ мм, изготовленных из очищенного порошка производства ВАЗ, показали влияние размерного фактора бронезэлемента из РКК. Плитки наклеивали на алюминиевый лист АМг6 размерами $300 \times 300 \times 40$ мм, толщина клея составляла 1-2 мм. Обстрел бронезэлемента, 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 $100 \times 100 \times 30$ мм выявлено незначительное разрушение поверхности алюминия глубиной 7-8 мм и без деформации внутренней поверхности алюминия. Тогда как под плитками $200 \times 200 \times 30$ мм никакого разрушения и деформации алюминиевого листа не зафиксировано. На рисунке 34 приведены фотографии образцов бронеплит до и после испытаний.



а)



б)



в)



г)

а – плита $200 \times 200 \times 30$ мм, б – плита $100 \times 100 \times 30$ мм и после испытаний:

в – $200 \times 200 \times 30$ мм, г – плита $100 \times 100 \times 30$ мм

Рисунок 34 – Фотографии образцов бронеплит с бронезэлементами из РКК до и после испытаний

В работе [154] указывается влияние сдвиговой прочности адгезива, используемого для сборки бронезащиты с керамическими элементами, на ее защитные свойства. В частности, достаточное прочное соединение керамических плиток и исключение их проскальзывания (смещения) представляет собой оптимальный вариант сопряжения для конструкций брони типа «керамика/металл» и обеспечивает рост баллистических защитных характеристик. Авторы работы [155] проводили исследование влияние толщины слоя адгезива, соединяющего керамику и металл, а также толщины слоя, соединяющего керамику с ограничительным каркасом. Минимальный разброс результатов наблюдался при минимальной толщине соединительных слоев (адгезива) на задней и боковых поверхностях керамики.

В связи с этим для каждой системы брони необходимо проводить проверочные испытания в соответствии с заданными критериями, чтобы установить адекватность системы для защиты от конкретных видов поражения. При выборе материалов для изготовления бронезащиты следует учитывать ряд критериев: характеристики конкретных снарядов и прочих поражающих факторов, от которых необходимо защищать, допустимый объем и массу системы бронезащиты в целом, а также ее стоимость. Из-за многочисленности конструкторских критериев систем бронезащиты не существует единого «оптимального» материала для всех видов брони. По этой причине в бронезащите используются различные керамические материалы [78].

В результате на производственной базе ООО «Вириал» освоено промышленный выпуск всех востребованных российскими заказчиками бронезащитных элементов 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. Эта продукция выпускается согласно ТУ 1915-025-23042805-2012.

Широкая номенклатура выпускаемых изделий обеспечена применением различных способов формования, используемых на предприятии: двустороннее прессование на программируемых 4-х уровневых автоматических прессах, гидростатическое формование, литье под давлением [156] и др. [157, 158]. Суммарный выпуск изделий из РКК в 2023 году составил 40 т при технологических возможностях выпуска 100 т в год.

Однако проблемой остается отсутствие в России исходного высококачественного карбидокремниевого сырья, без которого невозможно реализовать все запланированные программы по расширению производства бронезащитных элементов из РКК. В связи с этим в ООО «Вириал» 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.

3.2 Композиционные порошковые материалы на основе карбида кремния и их применение

Основными целями данного раздела работы являлось проведение сравнительной оценки технологии изделий из композиционных порошковых материалов на основе карбида кремния для применения в триботехнических узлах и выделение перспективных направлений использования композиционных порошковых материалов для решения новых задач в области триботехники и прогноз развития требований к эксплуатационным и физико-механическим характеристикам триботехнических порошковых материалов.

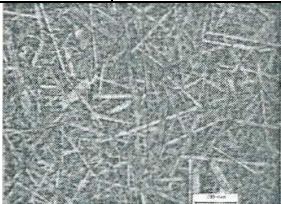
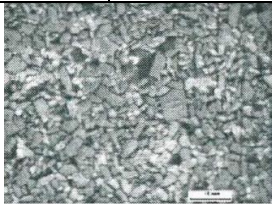
В настоящее время применение высокотвердых износостойких и коррозионностойких материалов на основе керамики из карбида кремния в триботехнических узлах (подшипников качения и скольжения, пар трения контактных уплотнений валов, направляющих и др.) стало общепринятой тенденцией. Это обусловлено уникальными физико-механическими свойствами, которые определяют их эксплуатационные преимущества, такие, как высокая твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, теплостойкость, температурная стабильность, низкий коэффициент трения.

Наибольшее распространение эти материалы нашли в узлах подшипников скольжения насосной техники, перекачивающей агрессивную среду (коррозионноактивную, содержащую твердые механические включения), в частности в нефтедобывающей и нефтехимической промышленности.

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 [159]. В таблице 17 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 17 – 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
7. Микроструктура						

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.

Материал, полученный методом реакционного спекания, содержащий фазы первичного и вторичного карбида кремния и свободного кремния [160], незначительно уступает по физико-механическим характеристикам материалам, полученным свободным спеканием, и имеет высокую коррозионную стойкость. Кроме того, процесс реакционного спекания достаточно простой для реализации в серийном производстве, а исходное сырье значительно дешевле. При этом геометрические размеры получаемых заготовок могут быть максимально приближены к заданным в силу безусадочности материала, что сокращает объем дорогостоящих операций механической обработки.

Кроме того, процесс реакционного спекания достаточно простой для реализации в серийном производстве, а исходное сырье значительно дешевле. При этом геометрические размеры получаемых заготовок могут быть максимально приближены к заданным в силу безусадочности материала, что сокращает объем дорогостоящих операций механической обработки. При том, что технология реакционного спекания является наиболее целесообразной для массового производства SiC-изделий, в том числе триботехнического назначения, следует отметить, что методы свободного твердофазного и жидкофазного спекания тоже остаются востребованными, когда требуется изготовить триботехнические узлы для химически активных сред, для узлов, работающих в среде с высоким содержанием механических примесей.

В качестве перспективных материалов рассматриваются порошковые композиты на основе карбида кремния [161].

Композиционные порошковые материалы на основе карбида кремния уже сейчас существенно превосходят металлы и сплавы по основным эксплуатационным параметрам, влияющим на трение (таким, как термостойкость, твердость, коррозионная стойкость, износостойкость). Однако они все-таки имеют один существенный недостаток: низкую трещиностойкость. Повышенная склонность таких материалов хрупкому разрушению связана с исключительно низкой подвижностью дефектов, обусловленной прежде всего специфическим характером связи в карбидных структурах. Поэтому усилия исследователей направлены в первую очередь на устранение этого недостатка различными приемами, связанными с рецептурой исходного сырья, введением армирующих элементов или с их

выращиванием в процессе получения гетерофазных материалов, получением нанокompозитов [162].

Стоит отметить, что в настоящее время появились новые методы консолидации порошковых материалов, которые могут оказать влияние на их дальнейшее развитие. В частности, одной из перспективнейших технологий является метод электроимпульсного спекания, основанный на воздействии импульсов тока на порошковый компакт. Результаты, демонстрируемые данной технологией, открывают новые перспективы перед разработчиками и производителями порошковых изделий.

Выводы по главе 3

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

2. Широкая номенклатура выпускаемых изделий обеспечена применением различных способов формования, используемых на предприятии: двустороннее прессование на программируемых 4-х уровневых автоматических прессах, гидростатическое формование, литье под давлением, экструзия. Суммарный выпуск изделий из РКК в 2023 году составил 40 т при технологических возможностях выпуска 100 т в год.

3. Проблемой остается отсутствие в России исходного высококачественного карбидокремниевых сырья, без которого невозможно реализовать все запланированные программы по расширению производства бронезащитных элементов из РКК. В связи с этим ООО «Вириал» 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.

4. Получение карбида кремния методом реакционного спекания является

оптимальным для массового производства изделий триботехнического назначения;

5. Развитие технического уровня агрегатов требует применения новых высокоэффективных материалов в триботехнических узлах, определяющих надежность и долговечность изделий. Применение высокотвердых композиционных материалов (керамик) на основе карбида кремния дает наибольший технико-экономический эффект в экстремальных условиях эксплуатации, при повышенных температурных, эрозионных и коррозионных нагрузках на узел подшипника скольжения.

4 Получение и свойства керамических композиционных материалов на основе карбида бора

4.1 Реакционноспеченный карбид бора: структура, свойства и перспективы применения в качестве броневой керамики

Карбид бора (B_4C), благодаря специфике межатомного взаимодействия, связанного со сложным электронным обменом $2S_{22p}$ атома бора и $2S_{22p2}$ атома углерода и образования сложной кристаллической структуры, проявляет комплекс уникальных свойств и занимает особое место в группе высокотвердых тугоплавких неметаллических материалов, обладая уникальным сочетанием свойств, таких как высокая твердость (40-45 ГПа по Виккерсу), низкая плотность (2,50-2,52 г/см³), высокий модуль упругости (450-470 ГПа). Благодаря этим свойствам карбид бора выделяется среди всех видов керамики, которые используются для создания средств бронезащиты.

В настоящее время на стадии активного развития находится керамика из реакционноспеченного карбида бора (РКБ), которая представляет собой композит с низким удельным весом, содержащий фазы кремния (Si), карбида кремния (SiC), сложного карбида на основе карбида бора ($B_{4-x}Si_yC$) и карбида бора (B_4C), получаемый методом пропитки пористой заготовки расплавом кремния при температурах 1450–1650 °С. Хотя по сравнению с горячепрессованным карбидом бора РКБ имеет более низкую твердость и износостойкость, этот материал обладает значительно более низкой ценой и другими преимуществами, связанными с технологией реакционного спекания [163].

Разработки в области создания керамики из РКБ ведутся достаточно давно и начаты почти одновременно с получением реакционноспеченного карбида кремния (РКК) [45]. Получение РКБ описано в работах Telle и Petzow [164], Науин и др. [3-8 – 49-54], Chen и др. [58], Dariel и Frage [141], Barick и др. [165]. 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 параметрами технологии получения РКБ и характеристиками, в том числе динамическими, получаемых керамик, а также даны рекомендации по созданию РКБ броневых

назначения. Несмотря на большой массив исследований, приведенный в вышеперечисленных работах, в них отсутствуют экспериментальные данные баллистических испытаний бронезащитных элементов из РКБ, что не позволяет определить взаимосвязь между параметрами керамики (структура, свойства) и ее баллистическими характеристиками.

Достаточно полный обзор достижений в области создания керамики из РКБ на момент начала XXI века проведен у в 2002 и др. [89]. Данную работу стоит выделить отдельно, т. к., несмотря на то что эти исследования были опубликованы давно (в 2002 г.), она остается практически единственным источником, в котором приводятся данные баллистических испытаний бронезащитных элементов из РКБ. На основе проведенных исследований авторы рекомендуют минимизировать реакцию между Si и B_4C в процессе пропитки для достижения наилучших баллистических характеристик получаемой керамики. Авторы отмечают, что, если не препятствовать реакции $Si+B_4C$, происходит рост зерна керамики и, как следствие, рост размера дефектов, приводящий к снижению свойств керамики. Минимизация реакции между Si и B_4C достигалась путем целенаправленного подбора технологических параметров: низкой температуры, кратковременной выдержки и введения добавки элементарного бора (B) в пропитывающий порошок Si. Далее эта работа получила продолжение в серии патентов [62-66]. К сожалению, Aghajanian и др. в своей работе приводят результаты баллистических испытаний только бронезащитных элементов на основе РКБ-керамик, имеющих оптимальные, с точки зрения авторов, параметры и свойства. Отсутствие данных о баллистических испытаниях бронезащитных элементов из РКБ с различными параметрами структуры и свойств является проблемой при организации промышленного производства подобной керамики, т. к. структура конечного продукта весьма чувствительна к изменениям условий реакционного спекания, которые не могут быть абсолютно одинаковы в промышленном оборудовании. Автором работы проведены исследования возможности получения изделий методом горячего прессования и SPS-спекания [166-168].

Важнейшим направлением применения реакционноспеченного карбида бора (как, впрочем, и карбида кремния) является изготовление средств как индивидуальной защиты от поражения стрелковым оружием, так и защиты военного транспорта и бронетехники. При непосредственном участии автора организовано производство

бронезащитных элементов, что отражено в ряде публикаций [169-176].

Главной задачей при получении РКБ является подавление реакции между частицами карбида бора и расплавом кремния на стадии силицирования (пропитки кремнием). Этого можно 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.

В данном исследовании сходный зерновой состав частиц карбида бора подбирался таким образом [177-183], чтобы содержание карбида бора в отпрессованной заготовке было максимальным. Для этого использовались порошки карбида бора, описанные в гл. 2.

Для запланированных исследований на основе вышеупомянутых порошков карбида бора были приготовлены различные смеси порошков (см. таблицу 18). 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 [184-186].

Таблица 18 – 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 направлялись на аттестацию и дальнейшие исследования. Была изучена плотность, упругие свойства, прочность при изгибе, фазовый состав, параметры трещиностойкости [187], микроструктура по методикам, описанным в гл. 2. В ходе исследований баллистических характеристик использовались две методики отстрела, также описанным в гл. 2.

Все образцы, судя по данным РФА, состояли из четырех фаз [188]: исходный B_4C , твердый раствор $B_{12}(C, Si, B)_3$, β -SiC и остаточный Si (рисунок 35).

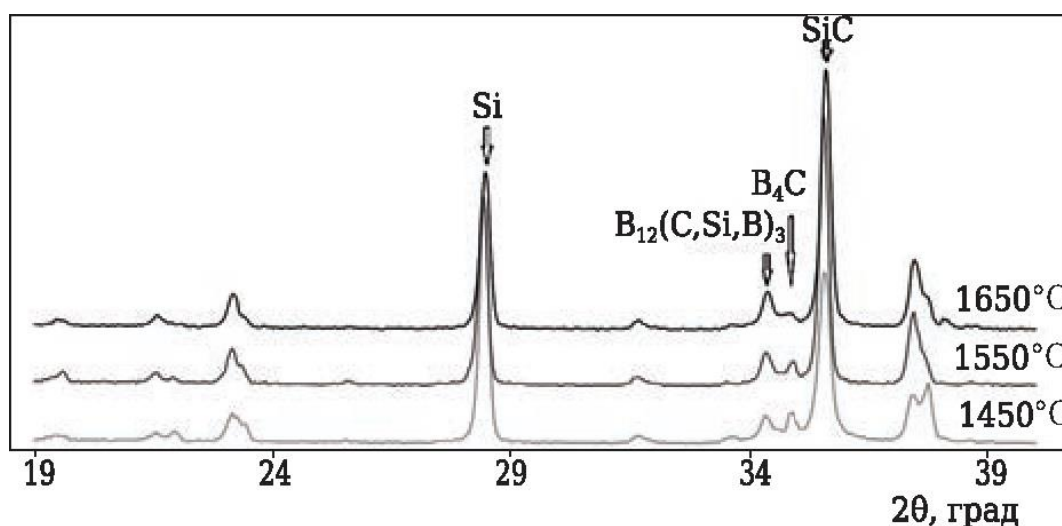


Рисунок 35 – Дифрактограммы образцов РКБ спеченных при разных температурах

В отличие от физико-механических свойств, структура конечной керамики чувствительна как к изменению состава исходной шихты, так и к росту температуры силицирования [189]. Морфология и распределение этих фаз существенно отличается при разных температурах 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 (рисунок 36). Образованные зерна β -SiC растут с увеличением температуры силицирования и достигают $d \sim 100$ мкм и более, нарушая равномерность структуры материала.

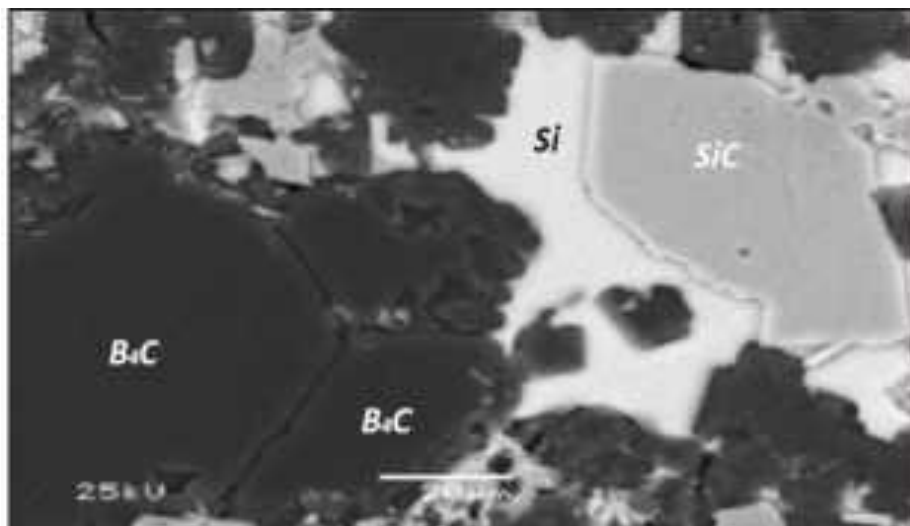


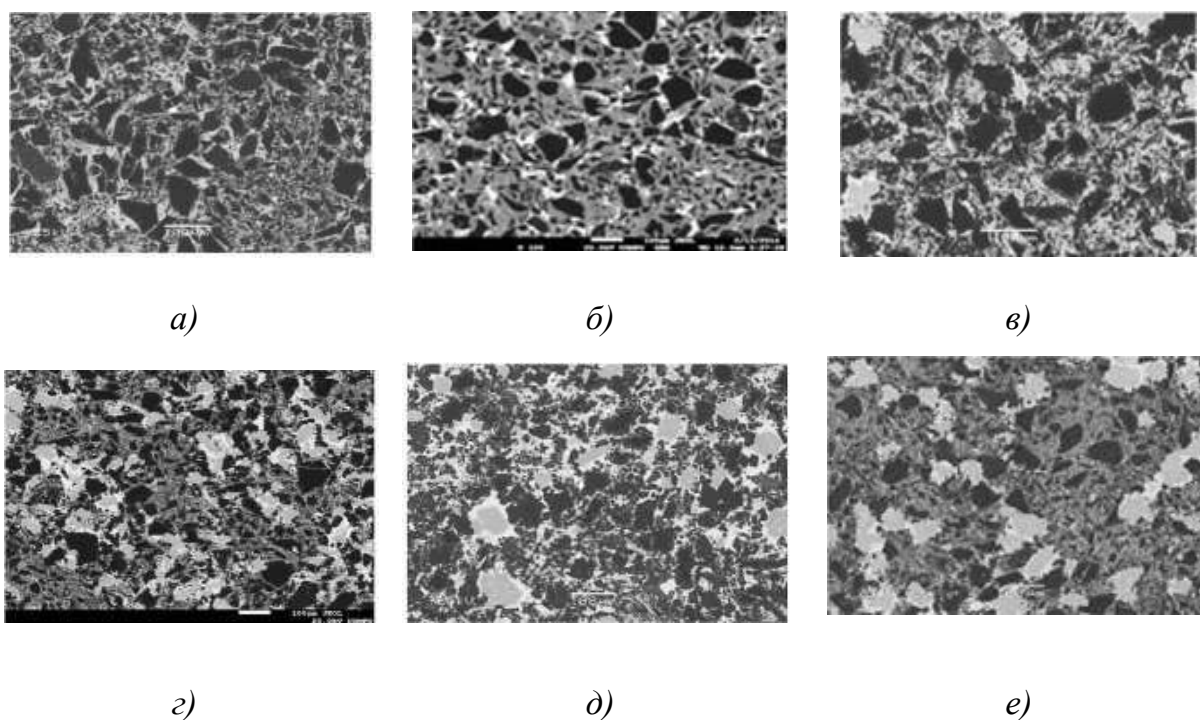
Рисунок 36 – Структуры РКБ, зерна β -SiC при температурах 1550-1650 °С (отдельные пластинчатые зерна)

На рисунке 37 приведены структуры керамик на основе РКБ, которые получены из разных составов и при различных температурах спекания.

Следует отметить, что 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 «разъедены» 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 (см. таблицу 19).



a – состав №1, $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$; *б* – состав №2, $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$; *в* – состав №1, $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$; *г* – состав №2 $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$; *д* – состав №1, $T = 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$; *е* – состав №2, $T = 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 37 – Структуры РКБ (черные пятна – зерна B_4C и $\text{B}_{12}(\text{C},\text{Si},\text{B})_3$, серые пятна – зерна SiC), полученных из разных составов и при различных температурах спекания

Таблица 19 – Физико-механические свойства керамик на основе РКБ

Состав	Температура спекания, $^{\circ}\text{C}$	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

Результаты [190-192] баллистических испытаний исследуемых материалов по двум методикам (см. гл. 2) представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты баллистических испытаний бронеэлементов из РКБ

Состав	Температура спекания, °C	«НИИ Стали»		«Ржевский полигон»		
		Выборка, шт.	Среднее время задержки проникновения пули в керамику (n_{np})	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±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:

1. Материал состава № 1 дал худший результат по безразмерному времени задержки проникновения пули в керамику, несмотря на довольно высокие физико-механические свойства.

2. Обе методики баллистических испытаний керамик показали сопоставимые результаты.

3. Добавление технического углерода в состав шихты для получения реакционноспеченного карбида бора повышает уровень баллистических свойств материала. Данный материал является альтернативой горячепрессованному карбиду бора, обладая всеми преимуществами реакционного спекания.

4. Повышение температуры силицирования приводит к снижению уровня баллистических свойств.

Проведенные исследования положены в основу серийного производства на базе ООО «Вириал» опытных партий броневых элементов из реакционноспеченного карбида бора в соответствии с ТУ 3988–026–23042805. Опробован выпуск востребованных российскими заказчиками форм: шары, цельпессы, плоские и радиусные плитки различных габаритов.

Опытная партия броневых керамических образцов из реакционно-спеченного карбида бора, изготовленного в ООО «Вириал», прошла успешные испытания на исследовательской базе ЗАО «НПО Специальные Материалы». Оценочные испытания проводились в соответствии с ГОСТ 50744 «Бронежилеты. Классификация и общие технические требования» на безпробойную защиту бронепанели и соответствие требованиям по запреградному воздействию.

По результатам работ получен патент РФ на изобретение № 2621241 [193].

4.2 Керамика на основе реакционноспеченного карбида бора

Структура керамики окончательно формируется на стадии спекания. Спекание порошков карбида бора B_4C является сложной задачей, так как это соединение является ковалентным и отличается высокой температурой плавления ($2450\text{ }^{\circ}C$), низким коэффициентом самодиффузии и высоким давлением паров. Из-за высокой доли ковалентных связей в B_4C механизмы транспорта, такие как объемная и зернограничная диффузия, обеспечивающие общую усадку материала и уплотнение, активизируются при температурах, соответствующих условию $T_{\text{спек}} = 0,9T_{\text{пл}}$ ($>2000\text{ }^{\circ}C$). Все эти особенности обуславливают высокие требования к исходным порошкам B_4C , которые должны обладать высокой дисперсностью, контролируемой структурой, элементным и фазовым составами в пределах гомогенности в системе бор – углерод.

Реакционное спекание (РС) является распространенной альтернативой традиционным процессам спекания, таким как твердофазное и жидкофазное спекание, горячее прессование и др. При РС B_4C структурообразование материала происходит в предварительно уплотненной пористой порошковой заготовке на основе частиц B_4C за счет химических реакций с расплавом кремния, направленных на образование вторичных фаз [58, 66, 113, 164, 193]. Данный метод позволяет управлять структурными свойствами конечного материала и получать крупногабаритные изделия сложной формы. Кроме того, РС проводится при существенно более низких температурах ($1450\text{--}1550\text{ }^{\circ}C$) по сравнению с твердофазным, жидкофазным спеканием или горячим прессованием ($2000\text{--}2200\text{ }^{\circ}C$).

Механизм структурообразования РКБ состоит из трех основных процессов, которые протекают одновременно [59]:

- конгруэнтное растворение зерен B_4C в расплаве Si с последующей перекристаллизацией и образованием твердого раствора $Bi_2(C, Si, B)_3$ [53.];
- взаимодействие углерода с кремнием с образованием $v-SiC$ [61];
- растворение кремния в частицах B_4C [60].

В результате конечный материал состоит из частиц B_4C , свободного Si , а также продуктов реакции $Si + B_4C$, приводящих к образованию вторичного $\beta-SiC$ и нестехиометрических фаз B_xSi_yC и SiB_n , кристаллизующихся, как правило, на зернах первичного B_4C , образуя структуру ядро – оболочка [49, 52, 141, 165, 194]. Физико-механические характеристики керамики из РКБ зависят от состава и размера частиц исходных порошковых смесей, поровой структуры сформованных заготовок, параметров РС, наличия в структуре вторичных фаз и доли свободного Si [52, 141, 165, 194].

Легковесная керамика из РКБ привлекает интерес разработчиков в области создания керамических бронезащитных элементов. Известно о выпуске бронезащитных элементов на основе РКБ компаниями MC2 (Австралия) [195], Schunk (Германия) [196] и M Cubed Technologies Inc. (США) [80]. В работах [89, 177, 178] приведены результаты исследований защитных свойств и баллистических испытаний бронезащитных элементов из РКБ. Авторы отмечают, что одной из основных задач при получении бронезащитных элементов из РКБ является подавление реакции $Si + B_4C$, которая приводит к уменьшению доли B_4C , росту содержания твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$ и $\beta-SiC$, увеличению размера частиц $\beta-SiC$, снижая физико-механические и баллистические свойства конечного материала.

Основная задача данного раздела работы – анализ фазового состава, свойств и параметров структуры образцов РКБ, полученных с использованием различных технологических параметров и исходных составов.

В обзоре [196] был сделан анализ фазовых равновесий и свойств кристаллических фаз в системе $B-C-Si$. Отмечено, что фазовый состав РКБ зависит как от состава исходной сформованной заготовки и пропитывающего расплава, так и от условий РС. Обозначено, что на процессы структуро- и фазообразования при пропитке B_4C расплавом Si сильное влияние оказывает вид источника углерода: свободный C или углерод из состава B_4C .

Основной задачей при подборе составов исходных порошков являлась оценка влияния на процессы структуро- и фазообразования, а также свойства конечного материала:

- плотности прессовок, т. е. доли свободного Si в конечном материале;
- размера частиц порошков B_4C ;
- отсутствия или наличия в составе исходной смеси различного количества технического углерода.

Исходные составы приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Составы исходных композиций, мас. %

Номер состава	B_4C			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	-

Используемый технический углерод имел развитую удельную поверхность около $100 \text{ м}^2/\text{г}$, а подобранные условия смешения обеспечивали равномерное распределение частиц углерода по поверхности зерен B_4C . Кроме того, 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.

Заготовки образцов формовали методом двустороннего прессования при давлении от 20 до 40 МПа с целью получить образцы в форме плиток размером $50 \times 50 \times 10 \text{ мм}$ различной плотности и, как следствие, с различной пористостью. В качестве связующего использовался раствор бакелитового лака, продукты которого после пиролиза также служили дополнительным источником углерода. РС сформованных образцов осуществляли в вакууме при 1450, 1550 и 1650 °С. Пропитку

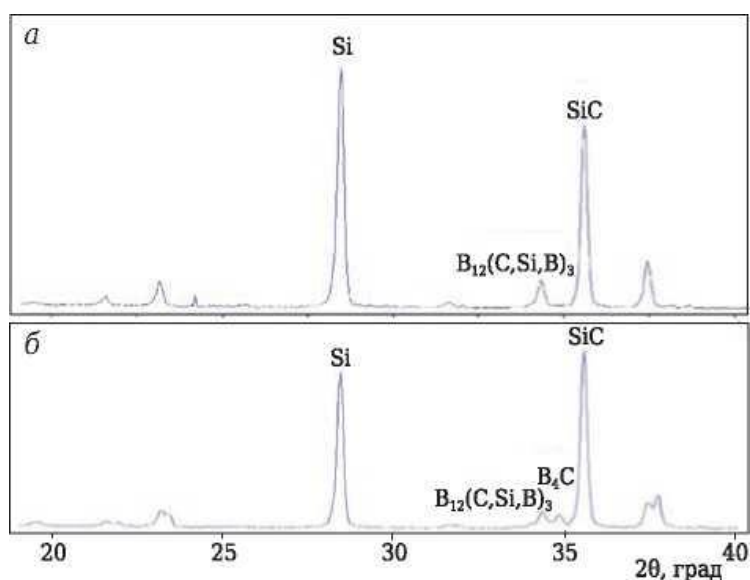
осуществляли чистым расплавом Si и с добавкой 5 % мас. B_4C . Добавку B_4C в расплав Si вводили с целью снижения взаимодействия между исходными частицами B_4C и расплавом Si. После РС образцы подвергались пескоструйной обработке.

На полученных образцах исследовали структуру, фазовый состав и физико-механические характеристики [197, 198].

При РС протекают сложные реакции взаимодействия частиц B_4C и углерода с расплавом Si. В результате реакции B_4C с расплавом Si образуется твердый раствор $B_{12}(C, Si, B)_3$ и выделяется углерод, который при дальнейшей реакции с расплавом Si преобразуется в частицы β -SiC. Частицы технического углерода, которые вводились в исходную смесь, реагируют с расплавом Si с образованием частиц β -SiC. Как правило, в результате конечный материал состоял из четырех фаз: исходный B_4C , твердый раствор $B_{12}(C, Si, B)_3$, β -SiC и остаточный Si.

С ростом температуры РС реакции взаимодействия с расплавом Si усиливаются, что приводит к снижению содержания B_4C , увеличению содержания SiC, твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$ и Si в конечном материале.

Результаты РФА анализа образцов РКБ составов 1 и 2, полученных при 1550 °C, показали, что размер исходных частиц B_4C также влияет на фазовый состав конечного материала (рисунок 38).



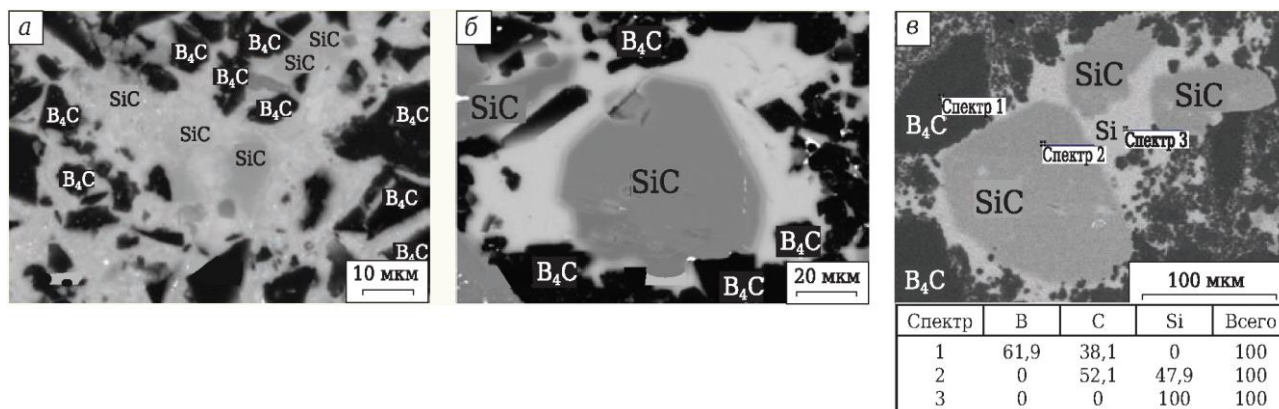
а – состав 1; б – состав 2

Рисунок 38 – Дифрактограммы образцов, полученных при температуре РС 1550 °C:

Частицы B_4C фракции F1200 полностью растворялись в расплаве Si с образованием твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$, в то время как частицы фракции F150 реагировали с расплавом Si лишь частично, образуя на поверхности частиц B_4C оболочку из твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$, которая препятствовала дальнейшей реакции между B_4C и Si (см. рисунок 38).

Структура РКБ зависит от множества факторов: состава исходной смеси, поровой структуры заготовок, температуры РС, состава расплава на основе Si. Регулируя данные параметры, можно управлять структурой конечного материала.

Морфология образующихся частиц β -SiC зависит от типа источника углерода, участвующего в реакции с расплавом Si. Если источником углерода служил введенный в исходную смесь технический углерод, образующиеся частицы β -SiC имели форму многогранников (рисунок 39).



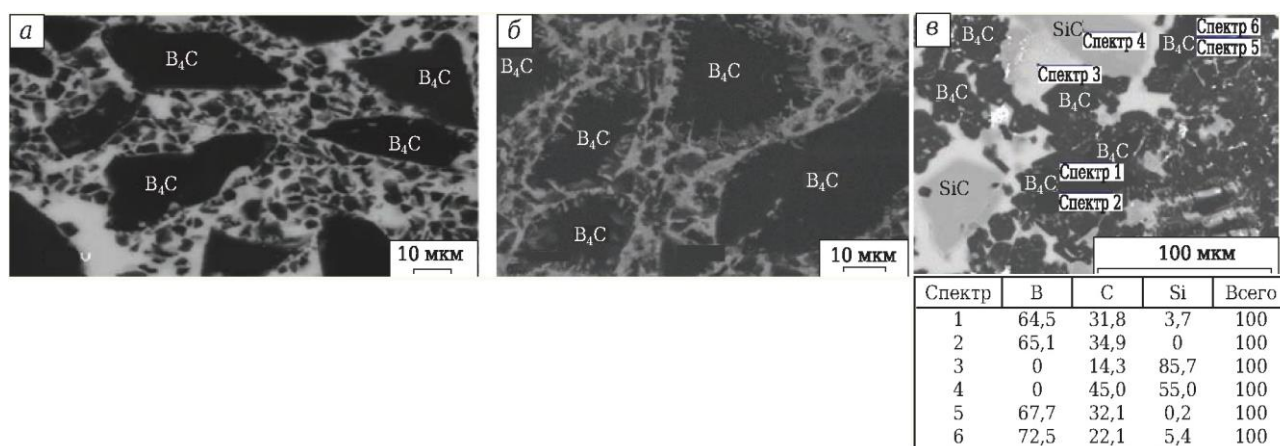
a – 1450 °C, частицы β -SiC размером меньше 10 мкм; *б* – 1550 °C, частицы β -SiC больше 20 мкм; *в* – 1650 °C, частицы β -SiC больше 100 мкм

Рисунок 39 – Микроструктура образцов состава 4 после РС при различных температурах спекания

С увеличением температуры РС наблюдается перекристаллизация и рост частиц β -SiC, размер которых может превышать 100 мкм, что подтверждают результаты спектрального анализа (см. рисунок 39, *в*). Если в исходной смеси не было дополнительного источника углерода, частицы β -SiC имели пластинчатую форму (рисунок 40).

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 °C (см. рисунок 40, *а*). При 1550 °C на поверхности частиц

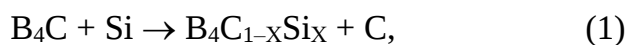
карбида бора видны хорошо сформированные частицы β -SiC пластинчатой формы. В структуре образцов РКБ, полученных при 1650 °C (см. рисунок 40, в), также зафиксированы частицы β -SiC в форме многогранников размером ~50 мкм, которые могли образоваться как за счет перекристаллизации частиц β -SiC пластинчатой формы, так и за счет реакции расплава кремния с углеродом, который получается при пиролизе бакелитового лака, вводимого в качестве связующего на стадии формования образцов.



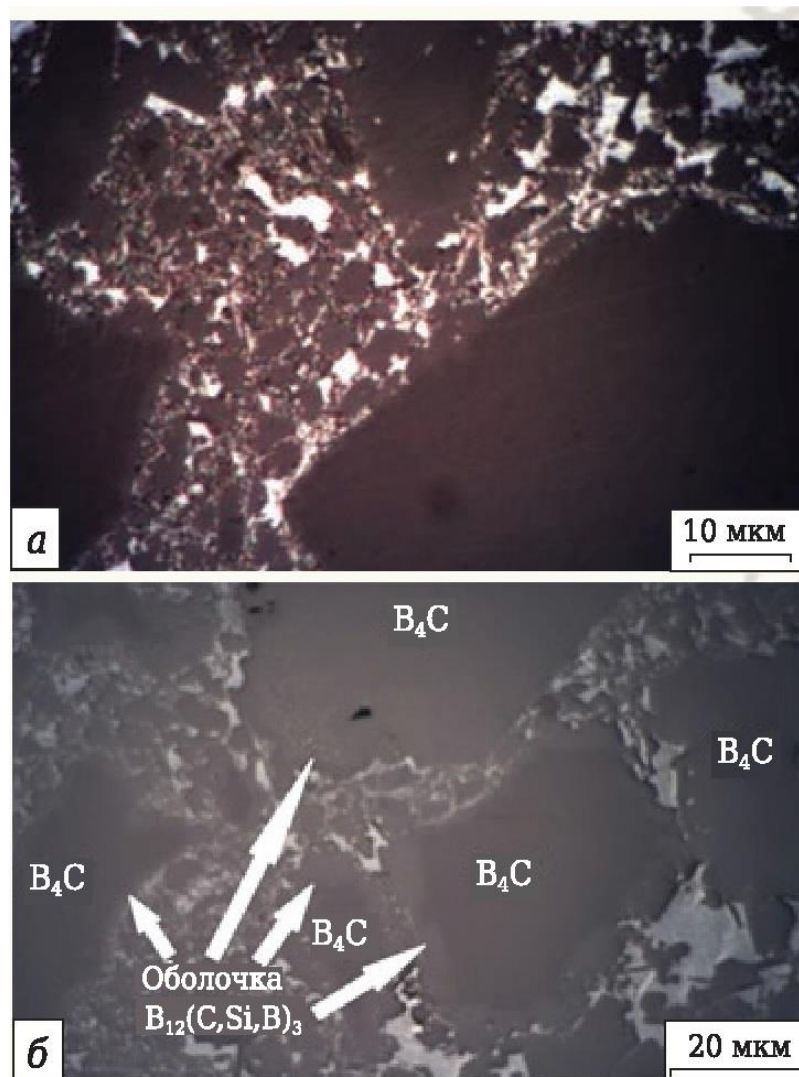
a – 1450 °C; *б* – 1550 °C; *в* – 1650 °C

Рисунок 40 – Микроструктура образцов состава 3 после РС при различных температурах спекания

Такие частицы образовывались на поверхности частиц B_4C в результате взаимодействия между частицами B_4C и расплавом Si по реакциям:



Источник углерода в составе исходной смеси не только влияет на морфологию зерен частиц β -SiC, но и препятствует растворению B_4C в расплаве Si. При растворении B_4C 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 (рисунок 41, б).



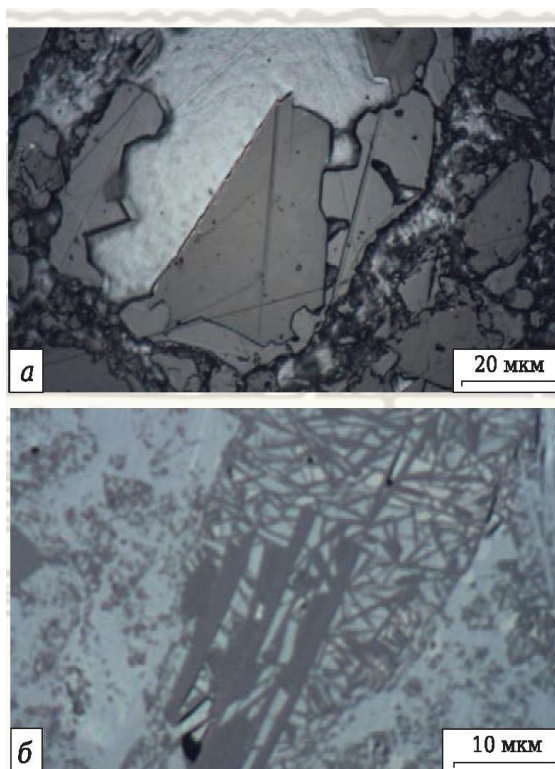
а – состав 4, зерна B_4C без структуры ядро – оболочка;

б – состав 3, на зернах B_4C видна структура ядро – оболочка

Рисунок 41 – 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 41, а).

Увеличение температуры РС также приводит к существенному снижению доли B_4C в получаемом материале. Установлено, что, если при РС расплав Si находится в избытке по отношению к B_4C (масса расплава Si больше в 2 и более раз массы частиц B_4C в пропитываемой заготовке), происходит растворение в расплаве Si даже частиц B_4C размером ~100 мкм (рисунок 42).



а – состав 4; б – состав 3

Рисунок 42 – Микроструктура образцов после травления (температура РС 1650 °С):

Следует отметить, что использование в составе исходной смеси источника углерода с развитой удельной поверхностью, введение в расплав Si 5 % В₄С, а также низкая температура РС позволяют сохранить в структуре конечного материала исходные мелкозернистые частицы В₄С и получить частицы β-SiC в виде наноразмерных кристаллов, армирующих кремниевую матрицу (рисунок 43), позволяя получить достаточно высокий уровень физико-механических характеристик для данного типа керамик (таблица 22).

Таблица 22 – Физико-механические свойства образцов РКБ, температура реакционного спекания 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

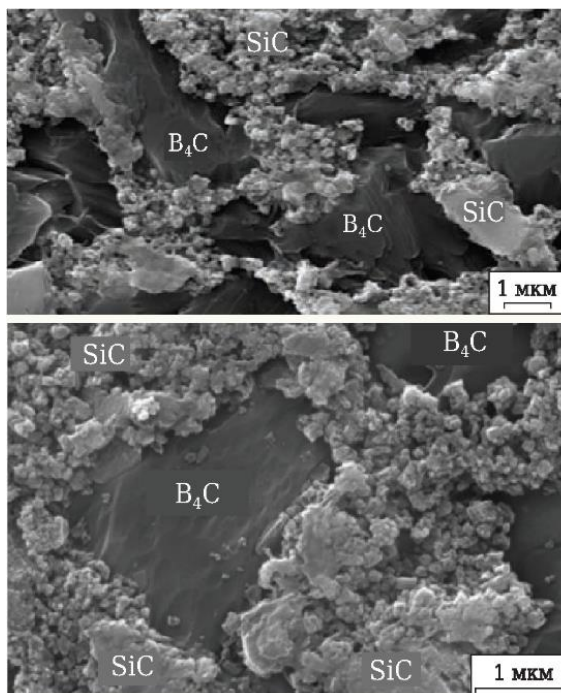


Рисунок 43 – Микроструктура образцов состава 4 после травления, температура реакционного спекания 1450 °C

Исследование физико-механических свойств показало влияние ряда параметров на свойства образцов. Значения плотности ρ и модуля упругости E зависят от соотношения SiC, B₄C и Si в конечном материале.

С увеличением доли B₄C ($\rho = 2,52 \text{ г/см}^3$) и Si ($\rho = 2,40 \text{ г/см}^3$) плотность снижается, а при увеличении доли SiC ($\rho = 3,21 \text{ г/см}^3$), наоборот, повышается. Наибольшее содержание SiC было у образцов, в состав которых вводился технический углерод, реагирующий на стадии РС с расплавом Si с образованием SiC (реакция протекает с увеличением объема в 2,3 раза). Таким образом, образцы состава 5 с наибольшим содержанием углерода в исходной смеси (15 %) имели самую высокую ρ , а образцы с наибольшим содержанием Si (составы 1, 2, 3, 7), наоборот, самую низкую (рисунок 44, а). Содержание Si в конечном материале зависит не только от количества углерода в составе исходной смеси, но и от пористости сырой заготовки, уменьшение которой достигалось использованием полидисперсных исходных порошков B₄C. Поэтому образцы состава 1 и 2 обладали наименьшей пористостью сырой заготовки и, как следствие, более высоким содержанием Si в конечном материале. При увеличении содержания свободного Si в материале фиксируется снижение E (рисунок 44, б).

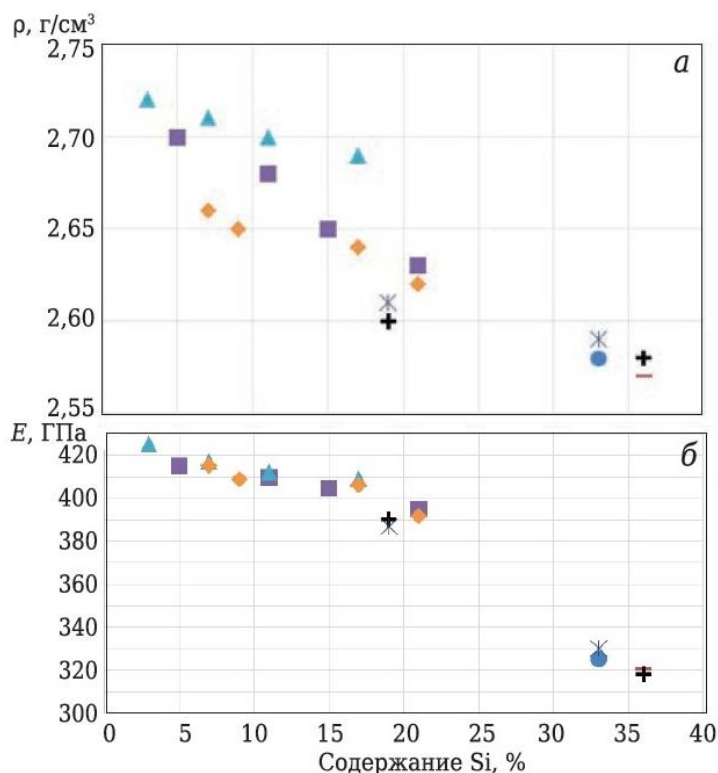


Рисунок 44 – Зависимость ρ (а) и E (б) образцов от содержания свободного Si. (• – 1; – – 2; + – 3; ■ – 4; ▲ – 5; ♦ – 6; * – 7)

Отметим, что на ρ и E влияет только фазовый состав материала. Размер частиц порошков W_4C в исходной смеси, морфология и размер образующихся зерен $\beta\text{-SiC}$ на значения данных величин практически не влияют. На твердость HV главным образом влияет количество Si в материале, как наименее твердой фазы, с увеличением доли которой HV снижается (рисунок 45, а).

При измерении микротвердости Н (нагрузка на индентор составляла 100 г) частиц W_4C и Si образцов состава 4 было зафиксировано, что при температуре РС, равной 1650 °С, Н частиц W_4C снижается, в то время как $H_\mu \text{ Si}$, наоборот, увеличивается (рисунок 45, б). Этот эффект можно объяснить тем, что с ростом температуры РС происходит разрушение исходных зерен W_4C из-за реакции с расплавом Si, а также увеличения растворимости W_4C и SiC в расплаве Si.

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}.

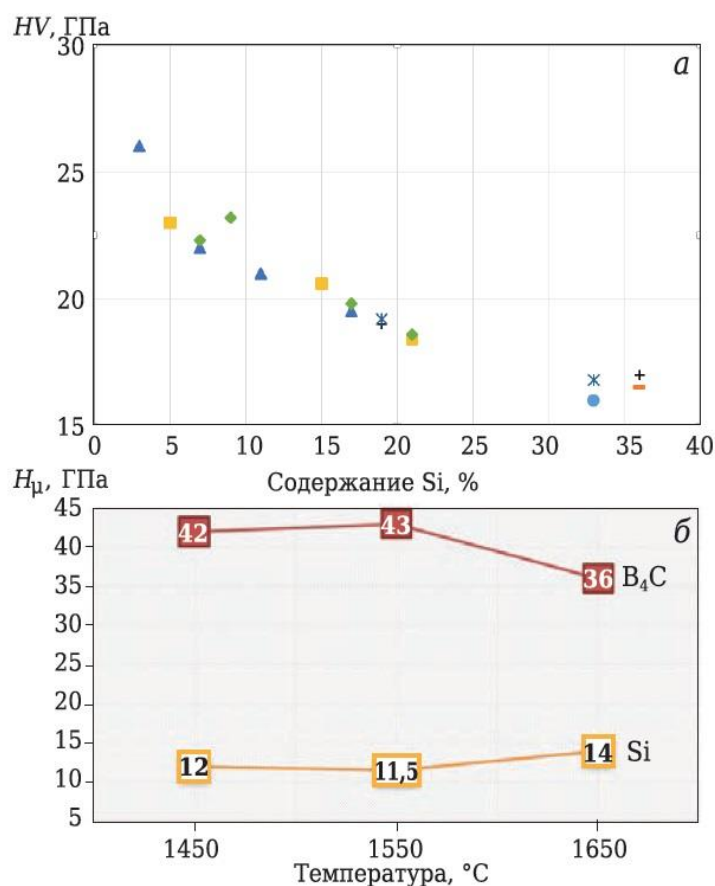
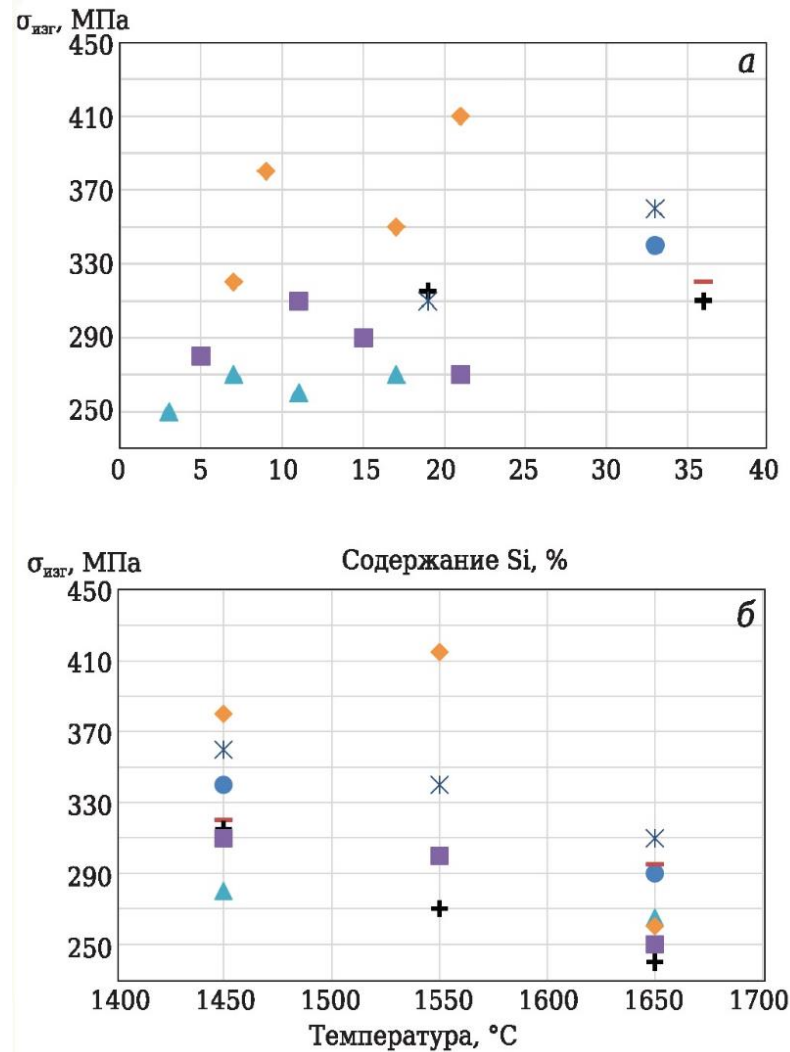


Рисунок 45 – Зависимость HV образцов различного состава (• – 1; - – 2; + – 3; ■ – 4; ▲ – 5; ◆ – 6; * – 7) от содержания Si (а) и зависимость H частиц B₄C и Si (указаны на кривых) от температуры РС (б) (образцы состава 4)

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. В работе [199] подробно исследован K_{IC} образцов керамики на основе B₄C и SiC. Показано, что K_{IC} образцов РКБ увеличивается с ростом содержания Si, причем эта тенденция имеет предельное значение содержания Si (≈ 30 об. %), достижение которого должно приводить к снижению K_{IC} . Гипотезу о повышении K_{IC} с увеличением содержания Si также подтверждают результаты работы [59], в которой показано, что рост температуры РС с 1450 до 1650 °C, приводящий к увеличению содержания Si от 21,4 до 28,4 об. %, повышает K_{IC} от $\approx 3,3$ до $4,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Исследование $\sigma_{\text{изг}}$ образцов показало, что количество свободного Si и морфология частиц β -SiC незначительно влияют на прочность, значения $\sigma_{\text{изг}}$ оказались сопоставимы для образцов, содержащих в исходной смеси технический углерод, и образцов аналогичного состава, но без технического углерода. Размер частиц исходных порошков W_4C (образцы составов с меньшим размером частиц порошка W_4C имели более высокий $\sigma_{\text{изг}}$) оказывает сильное влияние (рисунок 46, а).



Составы: • – 1; – – 2; + – 3; ■ – 4; ▲ – 5; ◆ – 6; * – 7

Рисунок 46 – Зависимость $\sigma_{\text{изг}}$ от содержания свободного кремния (а) и температуры РС (б)

Повышение температуры РС, приводящее к увеличению размера частиц β -SiC и усилению реакции между частицами W_4C и расплавом Si, снижает $\sigma_{\text{изг}}$ (рисунок 46, б). Таким образом, значение $\sigma_{\text{изг}}$ главным образом зависит от размера частиц W_4C 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. Учитывая, что пористость РКБ практически равна нулю ($< 0,1 \%$), наличие дефектов в основном связано с напряжениями на границах частиц B_4C , SiC и Si, которые вызваны различием ТКЛР данных фаз.

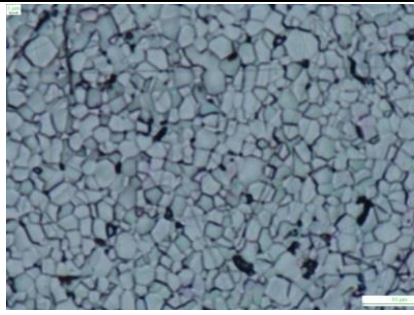
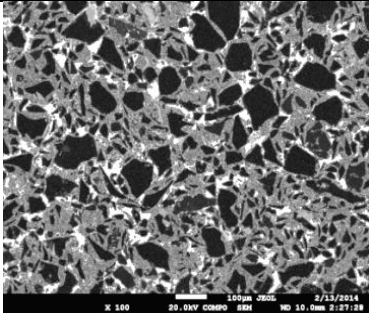
Таким образом в данном разделе работы проанализированы фазовый состав, свойства и параметры структуры образцов РКБ, полученных с применением различных технологических параметров и составов исходных смесей. Показано влияние составов исходных смесей и параметров РС на физико-механические свойства и процессы структуро- и фазообразования РКБ. Основной задачей при получении РКБ является подавление реакции между B_4C и расплавом Si за счет использования в составе исходной смеси источника углерода, введения в расплав кремния источника бора и использования низких температур РС.

Для оценки влияния технологии на функциональные свойства исследованы баллистические характеристики керамик на основе реакционноспеченного карбида бора (RBBC) и горячепрессованного карбида бора (HPBC) [201]. Исследование физико-механических свойств и структуры образцов проводили по стандартизованным методикам, описанным в гл. 2.

Результаты диагностирования физико-механических свойств и микроструктуры образцов-свидетелей, полученных в рамках данной работы, показаны в таблице 23.

На рисунке 47 приведен график зависимости изменения значения твердости (сопротивления внедрению) при увеличении нагрузки индентирования. Для HPBC с увеличением нагрузки индентирования от 5 до 100 кг наблюдается падение величины сопротивления внедрению практически в 2 раза. Характер кривой позволяет сделать предположение, что при дальнейших увеличениях нагрузки, величина сопротивления внедрению продолжит снижаться. Данный эффект может быть объяснен нестехиометричностью карбида бора, как фазы переменного состава. Для RBBC при увеличении нагрузки индентирования величина сопротивления внедрению практически не изменяется.

Таблица 23 – Физико-механические свойства и микроструктура карбида бора, полученного методами горячего прессования и реакционного спекания

Физико-механические свойства	НРВС ТУ 3988-033-23042805-2013	RBBC ТУ 3988 -026 -23042805-2012
Плотность, г/см ³	2,50-2,52	2,63-2,66
Микротвердость, ГПа	42-45	38-42
Прочность при 3-х точечном изгибе, МПа	450-500	300-350
Прочность при изгибе, МПа	190-220	200-220
Трещиностойкость, МПа*м ^{1/2}	2,5-3,5	3,0-4,0
Модуль упругости, ГПа	450-470	400-410
Микроструктура		

На рисунке 47 приведен график зависимости изменения значения твердости (сопротивления внедрению) при увеличении нагрузки индентирования.

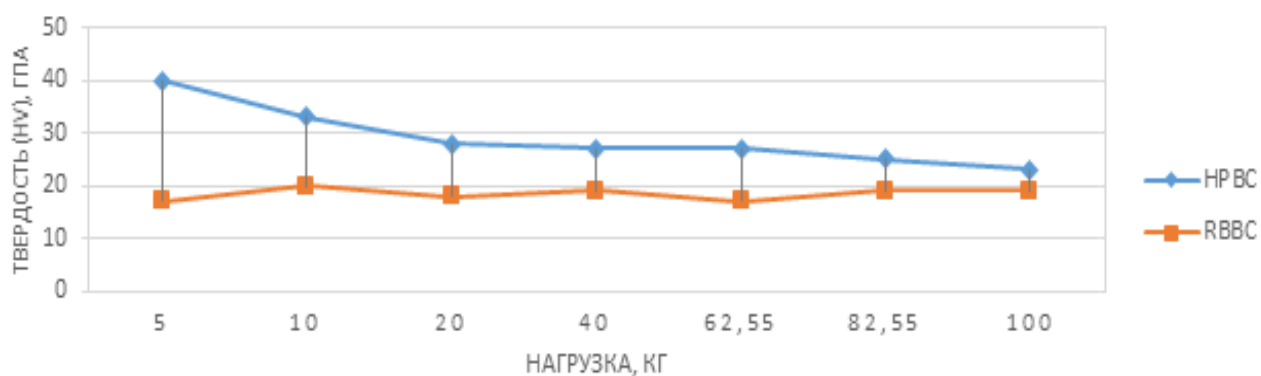


Рисунок 47 – График изменение твердости (сопротивления внедрению) при различных нагрузках

Для НРВС с увеличением нагрузки индентирования от 5 до 100 кг наблюдается падение величины сопротивления внедрению практически в 2 раза.

Характер кривой позволяет сделать предположение, что при дальнейших увеличениях нагрузки, величина сопротивления внедрению продолжит снижаться. Данный эффект может быть объяснен нестехиометричностью карбида бора, как фазы переменного состава. Для RBBC при увеличении нагрузки индентирования величина сопротивления внедрению практически не изменяется.

Баллистические испытания образцов-свидетелей из HPBC и RBBC показали сопоставимые результаты. Безразмерный параметр задержки времени проникновения пули в керамику ($n_{пр}$) составил 20,5, в случае RBBC и 20,0, в случае HPBC соответственно.

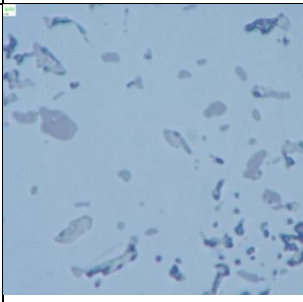
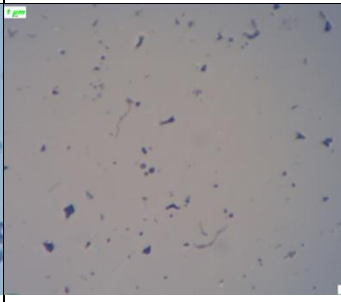
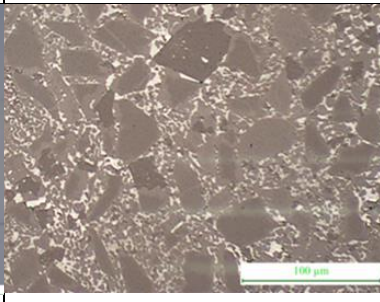
Таким образом, продемонстрирована возможность получения керамик из RBBC с баллистическими параметрами аналогичными ($n_{пр}$) HPBC при существенно большей простоте и экономичности технологии.

Горячее прессование и реакционное спекание являются наиболее распространенными способами получения плотной керамики на основе карбида бора, однако, эти способы имеют свои недостатки. Для горячего прессования – ограничение по форме изделий (только простые формы), малая производительность, продолжительность процесса, недолговечность графитовых пресс-форм и, как следствие, высокая себестоимость изделий. Для реакционного спекания – присутствие посторонних фаз, ухудшающих свойства материала. Автором предложено получение керамики на основе карбида бора спеканием без давления [200].

В качестве исходных порошков карбида бора (B_4C) использовался измельченный порошок фракции менее 3 мкм (M3) и активирующие спекание добавка – технический углерод. Формование заготовок осуществлялось одноосным прессованием при давлении 40-60 МПа в стальной пресс-форме, спекание осуществлялось в вакуумной печи при температуре 2100-2200 °С в атмосфере аргона.

Результаты изучения физико-механических свойств и микроструктуры представлены в таблице 24. Приведено сравнение свойств и микроструктуры образцов-свидетелей из спеченного карбида бора в сравнении с образцами горячепрессованного (ТУ 3988-033-2304-2805-2013) и реакционноспеченного (ТУ 3988-034-2304-2805-2013) карбида бора.

Таблица 24 – Физико-механические свойства и микроструктура образцов спеченного, горячепрессованного и реакционноспеченного карбида бора

Материал	Спеченный карбид бора (SBC)	Горячепрессованный карбид бора (HPBC)	Реакционноспеченный к
Плотность, г/см ³	2,30-2,42	2,50-2,55	
Прочность при изгибе, МПа	200-220	390-450	
Модуль Юнга, ГПа	350-390	430-480	
Твердость (по Виккерсу), ГПа	30-32	35-38	
Трещиностойкость, МПа*м ^{1/2}	3,0-3,5	2-3	
Микроструктура			

Свободное спекание реализовывали при температуре, не сильно превышающей температуру горячего прессования (2100-2200 °С), но за счет достижения равномерного распределения активирующей добавки – высокодисперсного углерода с развитой поверхностью для активации спекания частиц карбида бора – в результате реакции восстановления и удаления оксидной пленки с поверхности частиц удалось получить материал с высокой плотностью и физико-механическими свойствами, практически не уступающими горячепрессованному и реакционноспеченному материалу. Такой способ спекания материала позволяет получать изделия более сложной формы, чем при горячем прессовании, также такой способ спекания обеспечивает большую производительность и более низкую плотность материала в отличие от реакционного спекания, благодаря отсутствию посторонних фаз.

Такой способ спекания материала позволяет получать изделия более сложной формы, чем при горячем прессовании, обеспечивает большую производительность и более низкую плотность материала в отличие от реакционного спекания, благодаря отсутствию посторонних фаз.

4.3 Эволюция ударных волн в горячепрессованных керамиках карбида бора и карбида кремния

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. В силу дороговизны сложных керамических изделий актуальным становится прогнозирование результатов ударных воздействий методами компьютерного моделирования. Для построения адекватных моделей и определяющих соотношений, описывающих сопротивление высокоскоростному деформированию и разрушению в условиях высокоскоростного удара, в частности, необходимо правильно оценить вклад релаксации напряжений в этом временном диапазоне [104].

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. Так, например, особенностью упругопластического перехода в ванадии при ударно-волновом нагружении является ярко выраженная область быстрой релаксации напряжений за фронтом упругого предвестника. Выход фронта упругой волны сжатия на поверхность образца сопровождается формированием за фронтом упругого предвестника ниспадающего профиля – «зуба текучести», что традиционно связывается с интенсивным размножением дефектов дислокационного типа и выделением пластического фронта. В работе [202] зарегистрировано затухание упругого предвестника из керамики оксида алюминия. Найдено, что уменьшение толщины от 3 до 0,25 мм привело к увеличению величины динамического предела упругости с 6,5 до 13 ГПа при комнатной температуре. Формирование «зуба текучести» в керамике из оксида алюминия начинается при температурах, превышающих 800 К в образцах толщиной менее 3 мм. В отличие от пластичных сред для неупругого деформирования высокотвердых хрупких материалов характерны процессы локализации деформации и энергии растрескивания, которое может инициироваться даже при напряжениях несколько ниже предела упругости,

дилатансионные и другие специфические эффекты.

Ранее поведение керамики из карбида кремния в условиях ударного сжатия исследовалось в работах [100, 105, 203-205]. Было найдено, что с увеличением плотности керамики карбида кремния от 3,09 до 3,24 г/см³ ее динамический предел упругости возрастает от 8 до 16 ГПа. В процессе сжатия при напряжениях выше динамического предела упругости имеет место значительное деформационное упрочнение. При разгрузке из ударно-сжатого состояния материал ведет себя как упругопластическое тело с сильным эффектом Баушингера [100]. С увеличением толщины образцов от 0,5 до 8,3 мм у реакционно-спеченного карбида кремния не выявлено затухания упругого предвестника или других признаков релаксации напряжений [105]

Карбид бора обладает высокими механическими характеристиками, прежде всего твердостью, износостойкостью, высокими модулями упругости [124, 206]. Кроме того, относительно низкая плотность в сочетании с высокими механическими характеристиками обуславливают широкое использование этого материала (режущий инструмент, шлифовальные порошки, износостойкие покрытия).

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. При горячем прессовании карбида бора и карбида кремния основным механизмом уплотнения является пластическая деформация. Высокая температура и давление при горячем прессовании приводят к увеличению контактной поверхности частиц, интенсификации диффузионных процессов, что позволяет получать конечные материалы с минимальной пористостью.

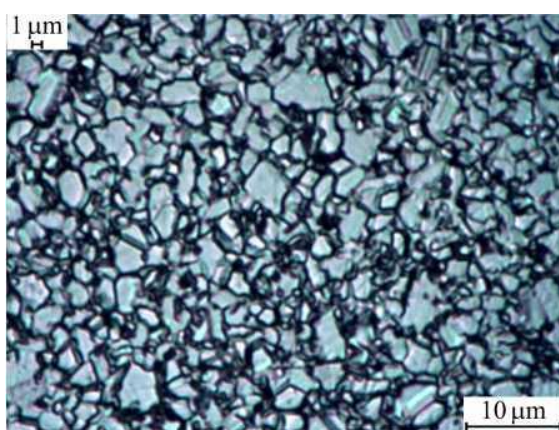
В настоящей работе горячее прессование субмикронных порошков карбида бора и карбида кремния осуществлялось в графитовых пресс-формах при температуре 2050 °С и давлении 35 МПа в среде аргона на горячем прессе HP-W-125-FCT [207]. Из полученных заготовок в виде дисков диаметром 180 мм и толщиной 8 мм изготавливались образцы требуемых геометрических размеров и

толщины для изучения их свойств. Измерение толщины подготовленных к ударно-волновым экспериментам образцов проводилось с точностью ± 2 мкм. Исследование физико-механических свойств проводилось по стандартизованным методикам (таблица 25).

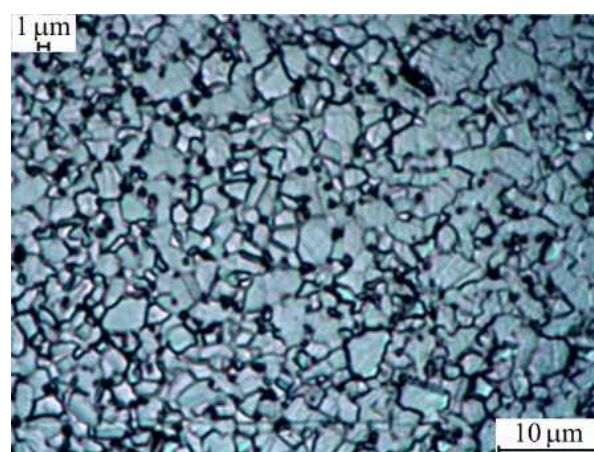
Микроструктуры горячепрессованных материалов после травления характеризуются присутствием зерен как изометрической, так и многогранной формы со средним размером частиц 5 мкм (рисунок 48).

Таблица 25 – Физико-механические свойства исследованных материалов

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



a)



б)

a) – B₄C; b) – SiC

Рисунок 48 – Микроструктуры материалов после травления

Общая пористость керамики карбида бора не превышает 0,6 %, карбида кремния – 0,3 %. Измеренное значение продольной скорости звука в карбиде бора составило $c_l = 13,6 \pm 0,1$ км/с, в карбиде кремния – $11,9 \pm 0,1$ км/с. Для обеспечения максимальной точности измерения продольной скорости звука проводились на образцах толщиной 8 мм.

Исходные образцы карбида бора и карбида кремния представляли собой плоскопараллельные пластины номинальной толщиной 8, 4, 2, 1 и 0,5 мм. Образцы вырезались из одной пластины алмазным диском с высокой точностью и затем подвергались шлифованию на алмазном круге. Нагружение образцов керамики карбида бора 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 [104]. Образцы керамики карбида кремния нагружались алюминиевым ударником толщиной 10 мм со скоростью 2,6 км/с. Во всех экспериментах нагружение проводилось через алюминиевый экран толщиной 2 мм для отсечения воздушной волны, образующейся перед летящим ударником.

В процессе нагружения образцов с помощью лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR, имеющего временное разрешение ~ 1 нс, регистрировались профили скорости контактной поверхности $u_p(t)$ между образцом и водяным окном, либо окном из монокристаллического фторида лития. Отражение лазерного излучения в экспериментах с использованием водяного окна происходило от слоя алюминия толщиной несколько микрон, нанесенного на поверхность образца вакуумным напылением. При использовании окна из монокристаллического LiF алюминий напылялся на окно. Поперечные размеры образцов были достаточными для обеспечения условия одномерной деформации в течение всего времени регистрации.

На рисунке 49 показаны измеренные профили скорости контактной поверхности $u_p(t)$ образцов керамики горячепрессованного карбида кремния на границе с водяным окном при ударе алюминиевой пластиной толщиной 10 мм со скоростью 2,6 км/с, что соответствует максимальному давлению в образце ~ 34 ГПа.

В общих чертах профили волн сжатия подобны полученным ранее для горячепрессованной [10], поликристаллической [102] и для реакционноспеченной керамики SiC [105]. На волновых профилях регистрируется второй подъем

скорости, указанный на рисунке 48 стрелками, вызванный переотражением волны разрежения от поверхности экран-образец. Так как динамический импеданс керамики SiC выше, чем динамический импеданс алюминиевого экрана, отражение волны разрежения происходит с изменением ее знака, в результате переотраженная волна является волной сжатия. В лагранжевых координатах средние значения скорости фронтов волны разрежения, распространяющейся по сжатому материалу, и волны сжатия в разгруженном материале находятся в диапазоне $13,25 \pm 0,05$ км/с, что несколько превышает измеренную продольную скорость звука при нулевом давлении.

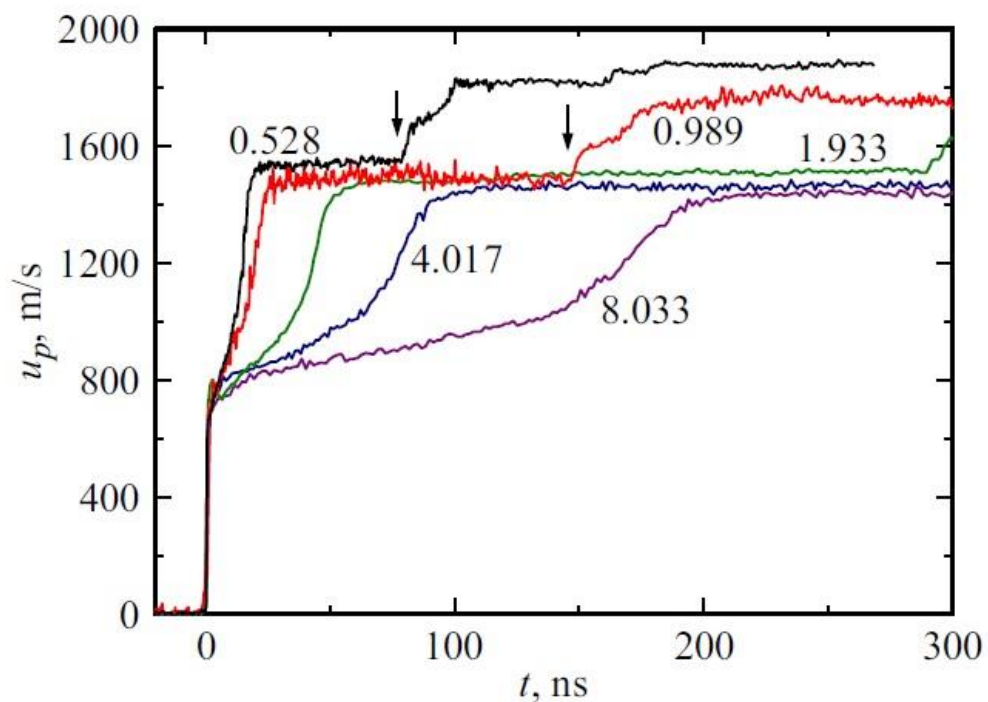


Рисунок 49 – Профили скорости контактной поверхности образцов керамики карбида кремния на границе с водяным окном толщиной от 0,5 до 8 мм при ударе 10 мм алюминиевой пластиной со скоростью 2,6 км/с через алюминиевый экран толщиной 2 мм. Цифрами указаны толщины образцов в мм. Стрелками указан момент выхода на контактную поверхность переотраженной волны сжатия

Данный факт косвенно свидетельствует о том, что материал не претерпевал разрушения при давлениях, превышающих динамический предел упругости в процессе одномерного сжатия и последующей разгрузки, поскольку наличие трещин оказывает значительное влияние на скорость распространения волновых возмущений.

Величина динамического предела упругости σ_{HEL} определяется путем восстановления параметров ударных волн в керамике карбида кремния по измеренным значениям массовой скорости на границе между образцом керамики и водяным окном. Для анализа волновых взаимодействий использовались ударная адиабата окна и волновой луч для упругой части адиабаты керамики карбида кремния в виде $P = \rho_0 c u$, где P – давление, ρ_0 – начальная плотность, u – значение массовой скорости. Из измеренного профиля контактной поверхности керамики SiC определялось значение массовой скорости U_{HEL} соответствующее упругопластическому переходу.

Измеренные значения давления и массовой скорости на входе в «окно» лежат на ударной адиабате воды и соответствуют состояниям в отраженных волнах с изменением знака нагрузки. Наклон волнового луча упругой части адиабаты керамики карбида кремния выше, чем наклон адиабаты воды, что свидетельствует об отражении ударной волны в керамике карбида кремния в виде волны разрежения от границы образец–окно. По пересечению волнового луча упругой части адиабаты керамики карбида кремния и волнового луча упругой части карбида кремния, выходящего из точки U_{HEL} на адиабате воды, соответствующего разгрузке, определялось искомое значение U_{HEL} керамики карбида кремния.

Из непосредственного сопоставления профилей $up(t)$ на рисунке 50 видно, что напряжение сжатия за фронтом упругого предвестника волны сжатия незначительно уменьшается с уменьшением толщины образца. Представленные на рисунке 49 нормированные волновые профили, в которых вместо времени t используется отношение t/h , где h – толщина образца, подтверждают уменьшения величины U_{HEL} с уменьшением толщины образца. Сопоставление нормированных волновых профилей обнаруживает эту закономерность в их положении друг относительно друга с небольшими отклонениями, связанными, по-видимому, с небольшими вариациями плотности и распределением пор по толщине образца.

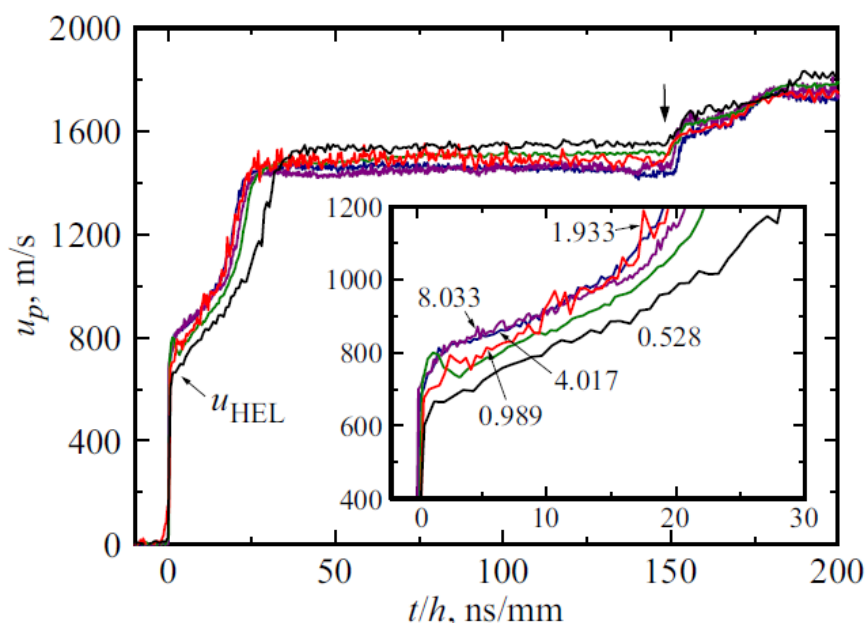


Рисунок 50 – Профили скоростей контактной поверхности образцов керамики карбида кремния, представленные в нормированных координатах по времени. Цифрами указаны толщины образцов в мм. Стрелкой указан выход на контактную поверхность переотраженной волны сжатия

Подтверждением этого являются эксперименты с образцами толщиной 0,987 и 0,528 мм. В отличие от более толстых образцов в них регистрируются значительно меньшие значения скорости второй пластической волны.

Выход на контактную поверхность отраженной волны сжатия от алюминиевого экрана (рисунок 49) происходит в приблизительно один момент времени, что свидетельствует о постоянстве времени реверберации волны сжатия между экраном и контактной поверхностью, не зависящем от толщины образца. Определенные значения массовой скорости U_{HEL} , лежащие на адиабате воды и рассчитанные по ним значения σ_{HEL} , представлены в таблице 26. На вкладке рисунка 49 видно, что регистрируемые значения массовой скорости U_{HEL} у образцов толщиной 8,033 и 4,017 мм близки, у остальных образцов значение U_{HEL} ниже.

Полученное значение динамического предела упругости для образца керамики толщиной 8 мм составляет $15 \pm 0,1$ ГПа, что хорошо согласуется с ранее выполненными измерениями для различных по плотности, структуре и методам изготовления керамик карбида кремния [105, 203-205].

Таблица 26 – Определенные значения массовой скорости U_{HEL} и рассчитанные значения σ_{HEL} для образцов SiC различных толщин h

h , мм	U_{HEL} , м/с	σ_{HEL} , ГПа
8,033	742	15,1
8,030	736	14,9
4,017	714	14,5
1,933	690	14,0
0,989	706	14,4
0,987	599	12,1
0,528	630	12,7

На рисунке 51 показаны измеренные профили скорости контактной поверхности образцов керамики горячепрессованного карбида бора толщиной от 0,5 до 8 мм на границе с водяным окном при ударе алюминиевой пластиной толщиной 10 мм со скоростью 2,6 км/с, что соответствует максимальному давлению в образце около 32 ГПа.

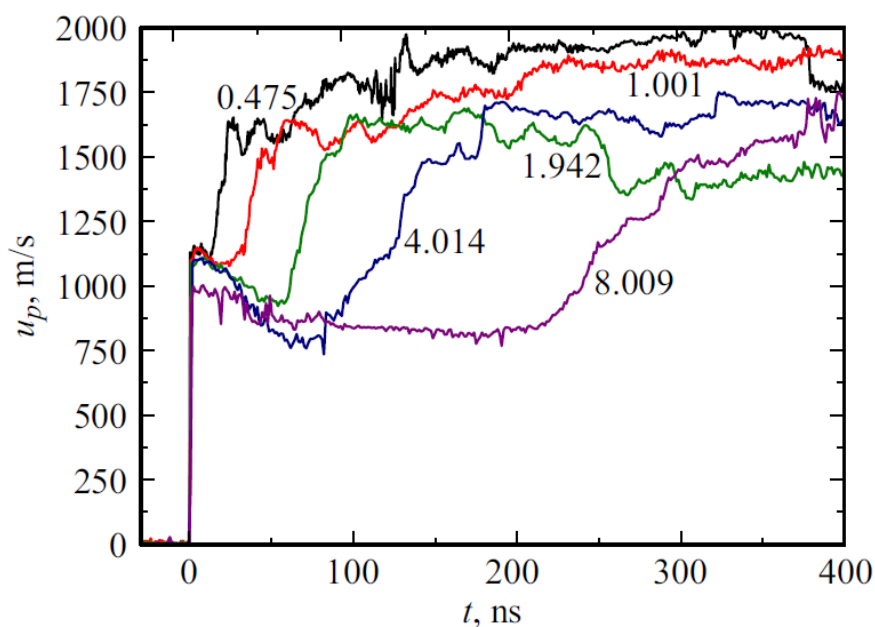


Рисунок 51 – Профили скорости контактной поверхности керамики карбида бора на границе с водяным окном толщиной от 0,5 до 8 мм при ударе 10 мм алюминиевой пластиной со скоростью 2,6 км/с через алюминиевый экран толщиной 2 мм. Цифрами указаны толщины образцов в миллиметрах

Волновые профили демонстрируют выход на поверхность упругого предвестника с резким скачком напряжения до величины динамического предела упругости и последующей релаксацией напряжений за увеличением толщины образца релаксация напряжений происходит глубже, когда толщины образцов не превышают 4 мм. У образца толщиной 8 мм релаксация напряжений выражена не так отчетливо. В работе [208] получены профили свободной поверхности для реакционноспеченного карбида бора, где релаксация напряжений за фронтом упругого предвестника не наблюдается, что, по-видимому, связано со структурой материала. Далее регистрируется выход второй пластической волны. Время выхода пластической волны в каждом эксперименте согласуется по времени с толщиной образца, что свидетельствует об одинаковой скорости распространения второй пластической волны.

Полученные профили скорости контактной поверхности керамики карбида бора содержат нерегулярные осцилляции в отличие от волновых профилей для керамики карбида кремния, которые имеют регулярный характер и хорошо воспроизводимы. Сильные осцилляции скорости контактной поверхности для керамики карбида бора, очевидно, есть результат значительной гетерогенности неупругой деформации. Для керамики карбида кремния регистрируется монотонное нарастание параметров за фронтом упругого предвестника с плавным переходом в пластическую волну сжатия, в то время как в случае керамики карбида бора имеет место значительный спад параметров за фронтом упругого предвестника. В отличие от керамики карбида кремния в ней не регистрируется переотражение волны сжатия от алюминиевого экрана, что свидетельствует о растрескивании образца под действием давления.

Для подтверждения релаксационного поведения керамики карбида бора при ударном сжатии были проведены дополнительные эксперименты с окном из монокристаллического фторида лития при меньшем давлении. На рисунке 52 показаны измеренные профили скорости контактной поверхности образцов карбида бора толщиной от 0,5 до 8 мм при ударе алюминиевой пластиной толщиной 2 мм со скоростью 1,8 км/с через алюминиевый экран толщиной 2 мм, что соответствует максимальному давлению ударного сжатия 24 ГПа.

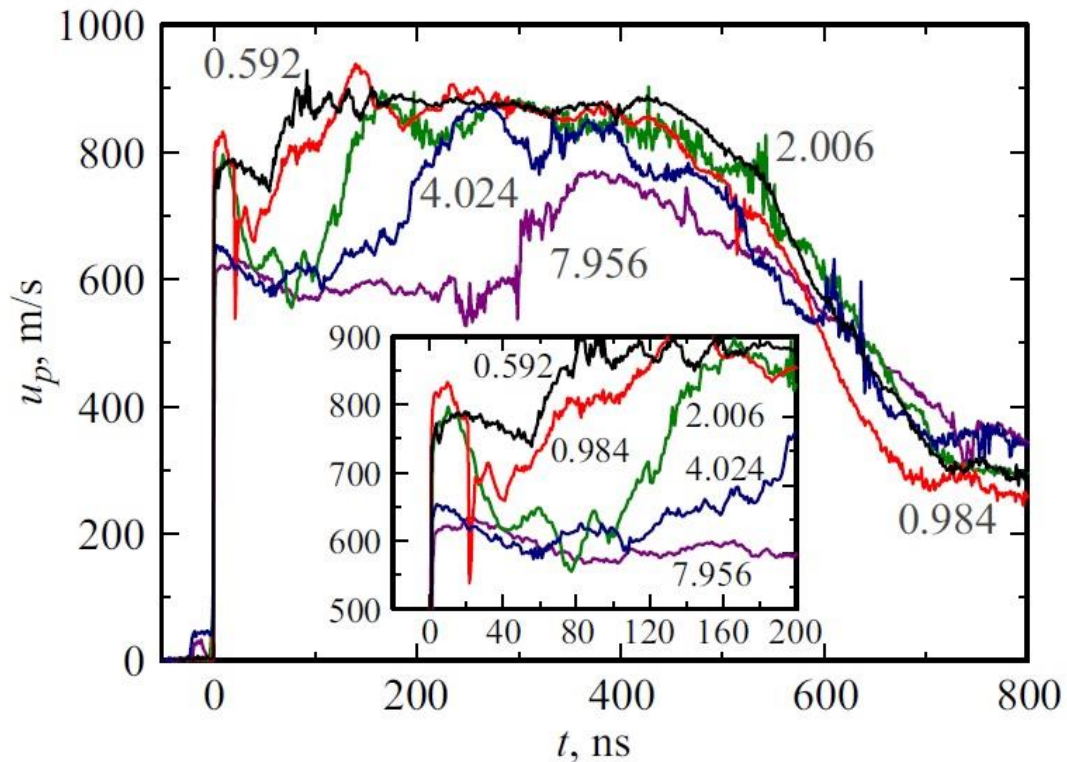


Рисунок 52 – Профили скорости контактной поверхности образцов керамики карбида бора толщиной от 0,5 до 8 мм на границе с окном из монокристаллического LiF при ударе 2 мм алюминиевой пластиной со скоростью 1,8 км/с через алюминиевый экран толщиной 2 мм. Цифрами указаны толщины образцов в миллиметрах

В общих чертах полученные результаты для опытов при меньшем давлении совпадают с результатами, полученными в экспериментах с водяным окном. Волновые профили демонстрируют выход на поверхность упругого предвестника с резким скачком напряжения до величины динамического предела упругости, после чего фиксируется релаксация напряжений за фронтом упругого предвестника. Профили контактной поверхности, как и при давлении 32 ГПа, также насыщены сильными осцилляциями скорости, связанными с гетерогенностью неупругого деформирования и растрескиванием материала.

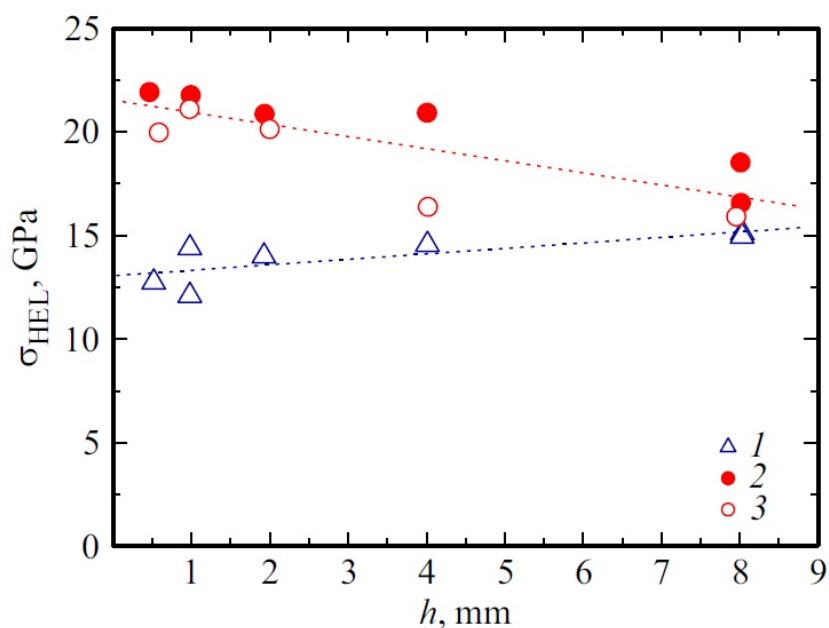
Значения динамического предела упругости керамики карбида бора рассчитывались аналогично тому, как это делалось для керамики карбида кремния. Результаты расчета динамического предела упругости при различных давлениях представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Определенные значения массовой скорости U_{HEL} и рассчитанные значения σ_{HEL} для образцов $\text{В}_4\text{С}$ различных толщин h при двух значениях максимального давления

h , мм	U_{HEL} , м/с	σ_{HEL} , ГПа
32 ГПа		
0.475	1148	21.9
1.001	1142	21.8
1.942	1098	20.8
4.014	1100	20.9
8.009	982	18.5
8.011	883	16.5
24 ГПа		
7.956	632	15.9
2.006	793	20.1
0.984	830	21.1
4.024	652	16.4
0.592	787	19.9

Полученное значение динамического предела упругости горячепрессованной керамики карбида бора образца толщиной 8 мм составило $\sigma_{\text{HEL}} = 17,2 \pm 1,3$ ГПа, что также соответствует значениям динамического предела упругости различных керамик на основе карбида бора [107, 208], анализ этих данных показывает, что с увеличением плотности керамики с 2,1 до 2,52 г/см³ динамический предел упругости $\text{В}_4\text{С}$ возрастает с 8 до 19,5 ГПа.

На рисунке 53 суммированы полученные значения динамического предела упругости горячепрессованных керамик карбида бора и карбида кремния в зависимости от толщины образца.



1 – карбид кремния, 2 – карбид бора при максимальном давлении 32 ГПа, 3 – карбид бора при максимальном давлении 24 ГПа

Рисунок 53 – Зависимость динамического предела упругости керамик SiC и B₄C от толщины

Видно, что с ростом толщины образца значение U_{HEL} для керамики карбида бора незначительно падает, в то время как для керамики карбида кремния наблюдается его незначительный рост. Уменьшение σ_{HEL} для керамики карбида кремния с уменьшением толщины образца, по-видимому, связано с имеющейся пористостью и возможным неоднородным распределением пор по толщине образца. Еще одной возможной причиной такого результата экспериментов с тонкими образцами керамики карбида кремния может быть технология тонких образцов – долговременное шлифование до нужной толщины могло повлиять на концентрацию дефектов в приповерхностном слое. В работе [105] эксперименты с реакционноспеченной керамикой карбида кремния толщиной от 0,5 до 8,3 мм не обнаруживают затухания упругого предвестника и показывают, что эволюция волны сжатия соответствует простой волне. Образцы реакционноспеченной керамики карбида кремния, исследованные в этой работе, вырезались электроэрозионным методом практически без какого-либо влияния на их внутреннюю структуру.

Затухание упругого предвестника с увеличением толщины для керамики карбида бора регистрируется как при максимальном давлении 32 ГПа, так и при 24 ГПа. При этом в экспериментах при 32 ГПа регистрируются более высокие значения

динамического предела упругости при тех же толщинах образцов. Заметный разброс этих данных может быть связан с наличием пористости и крупных пор в объеме образца.

Подводя итоги, можно заключить, что измерения эволюции профилей скорости контактной поверхности в образцах горячепрессованных керамик карбида бора 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 карбида кремния. Керамика на основе карбида бора демонстрирует признаки релаксации напряжений за фронтом упругого предвестника, тогда как у керамики карбида кремния 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 карбида кремния сохраняет свою внутреннюю структуру неповрежденной, а керамика карбида бора растрескивается. Измеренные значения динамического предела упругости у образцов толщиной 8 мм карбида кремния составили $\sigma_{HEL} = 15 \pm 0,1$ ГПа, для карбида бора $\sigma_{HEL} = 17,2 \pm 1,3$ ГПа; эти величины с учетом плотности керамики хорошо согласуются с известными литературными данными.

Работа выполнена по проекту госзадания, № госрегистрации 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»

4.4 Карбидоборная керамика для радиационной защиты

Благодаря способности изотопа ^{10}B поглощать тепловые нейтроны его применяют для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов, служащих для прекращения или замедления реакции деления. Способностью бора активно захватывать нейтроны пользуются и для защиты от нейтронного излучения [39].

Применение карбида бора в качестве поглотителя для стержней системы управления и защиты (СУЗ) в реакторах на быстрых нейтронах обусловлено его высокими нейтронно-физическими и технологическими свойствами,

удовлетворительной радиационной стойкостью, технической доступностью, хорошей изученностью его свойств и широкой применяемостью в реакторах на быстрых нейтронах. Основная часть стержня содержит поглотитель нейтронов из карбида бора и имеет длину 7 метров (высота активной зоны реактора) [209].

Получены результаты долгосрочных испытаний на дегазацию больших объемов керамики, которую планируется использовать в диагностических портах ИТЭР (Международный экспериментальный термоядерный реактор. Скорость дегазации керамики из карбида бора, производимой Virial Ltd, соответствует требованиям «Справочника по вакууму ИТЭР» [210]. Показано, что значительное количество керамики может быть использовано для нейтронной защиты. Проведенные эксперименты по активации керамики из карбида бора быстрыми нейтронами показали быстрое снижение остаточной радиоактивности и отсутствие опасных примесей.

В рамках данной работы для требуемого снижения потока нейтронов в диагностических портах-заглушках реактора ITER, расположенных в вакуумной камере, исследована возможность применения спеченного карбида бора [211]. Этот материал имеет низкую плотность и высокое сечение взаимодействия нейтронов. Продемонстрировано соответствие требованиям ITER по примесям. В институте им. Будкера керамика на основе спеченного карбида бора подвергалась длительному нейтронному облучению для изучения деградации механических свойств и демонстрации сопротивления растрескиванию. Эксперименты проводились на протонном ускорителе, разработанном для лучевой терапии на основе эффекта захвата нейтронов бором. Выполнены расчеты газовыделения из диагностических портов ITER с керамической нейтронной защитой; подготовлена и согласована с организацией ITER спецификация (ITER-D-457ТВН) на керамику карбида бора. К керамике предъявляются очень жесткие требования: скорость газовыделения ограничена на уровне $1 \cdot 10^{-8} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ для водорода при 100 °С.

Для экваториального порта № 11, верхних портов № 02, 07 и 08, которые интегрирует институт им. Будкера [1], выбрана спеченная керамика производства ООО «Вириал». Согласовано техническое задание и запущено серийное производство керамики, включая процессы очистки керамики производителем в соответствии с требованиями ITER.

Проведены вакуумные испытания поставленных партий керамики, которые показали соответствие документу ITER Vacuum Handbook и спецификации ITER–D–457ТВН.

Для обеспечения эффективной внутривакуумной нейтронной защиты в портах строящегося во Франции экспериментального термоядерного реактора ИТЭР было предложено использовать керамику карбида бора [212]. При жестком ограничении на массу порт-плагов и требуемого уровня радиационной защиты, керамика карбида бора имеет преимущество благодаря низкой плотности и эффективному поглощению как быстрых, так и медленных нейтронов.

Но керамика карбида бора исходно не была одобрена для использования в большом количестве в вакуумной камере ИТЭР, поэтому потребовались многочисленные исследования химического состава, тепловых и вакуумных свойств для подтверждения возможности её использования. Были проведены тесты различных видов керамики В₄С нескольких российских производителей, в том числе, для большей достоверности – с использованием значительного количества керамики. Тесты проводились согласно требованиям ITER Vacuum Handbook, условия тестов были согласованы с Вакуумной группой ИТЭР.

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 ИТЭР, согласована спецификация на изготовление данной керамики и начато её серийное производство на ООО Вириал.

Выводы по главе 4

1. Оценка уровня баллистических свойств керамики на основе карбида бора по протоколу двух методик, использованных в работе, показали сопоставимые результаты.

2. 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.

3. 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. Основной задачей при получении РКБ является подавление реакции между B_4C и расплавом Si за счет использования в составе исходной смеси источника углерода, введения в расплав кремния источника бора и использования низких температур РС. Повышение температуры силицирования приводит к снижению уровня баллистических свойств.

4. Керамика на основе карбида бора демонстрирует признаки релаксации напряжений за фронтом упругого предвестника, тогда как у керамики карбида кремния 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 карбида кремния сохраняет свою внутреннюю структуру неповрежденной, а керамика карбида бора растрескивается. Измеренные значения динамического предела упругости у образцов толщиной 8 мм карбида кремния составили $\sigma_{HEL} = 15 \pm 0,1$ ГПа, для карбида бора $\sigma_{HEL} = 17,2 \pm 1,3$ ГПа; эти величины с учетом плотности керамики хорошо согласуются с известными литературными данными.

5. Проведенные исследования положены в основу серийного производства на базе ООО «Вириал» опытных партий броневых элементов из реакционноспеченного карбида бора в соответствии с ТУ 3988–026–23042805. Опробован выпуск востребованных российскими заказчиками форм: шары, цельпессы, плоские и радиусные плитки различных габаритов. 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 [193].

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 на ООО Вириал. Исследования выполнены 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».

5 Фазообразование в процессе реакционного спекания композитов $B_4C-SiC-Si(Al)$

Карбиды бора и кремния широко используются при разработке материалов, для эксплуатации которых важны их уникальные физические свойства – твердость, износостойкость, жаростойкость и жаропрочность [213, 214]. Порошковая (керамическая) технология получения таких ковалентных карбидов осложняется их трудной спекаемостью, что требует применения таких приемов, как горячее прессование и электроимпульсное спекание (SPS) [23, 28, 124]. Однако создание крупногабаритных и сложных по форме изделий с применением указанных методов проблематично.

Разработаны методы реакционного спекания, основанные на возможности пропитывать прессовки из порошков $SiC-C$, B_4C , B_4C-C , B_4C-SiC или $B_4C-SiC-C$ расплавом кремния [66, 113, 141, 150, 193]. Эффективность пропитки определяется общей пористостью прессовки, размером пор, способных наполняться расплавом, а также смачиваемостью частиц карбидов и углерода жидким кремнием. Температура расплава кремния превышает $1450\text{ }^{\circ}C$, что не исключает протекания сложных процессов взаимодействия между компонентами неравновесной системы. Также известны методы пропитки пористых заготовок из порошка B_4C и смеси B_4C-SiC расплавом Al (патенты США №№ 4605440, 5508120, 7160627 и 8186565) и Al совместно с Si [215]. При взаимодействии B_4C с расплавом Al также вероятно протекание сложных процессов, сопровождающихся образованием новых фаз. Возможность пропитки B_4C расплавом Al связана в первую очередь с низкой температурой плавления Al ($660\text{ }^{\circ}C$), но ограничена плохой смачиваемостью в системе $B_4C-Al_{ж}$ при температуре ниже $1000\text{ }^{\circ}C$.

Анализ фазовых равновесий и свойств кристаллических фаз в объеме системы $Al-B-C-Si$ [196] представляет важную для практики задачу, так как является необходимым условием для рационального планирования и проектирования свойств, структуры и состава реакционно-спекенных композитов B_4C/Si (рисунок 54, разрез I), B_4C-SiC/Si (см. рисунок 54, разрез I'), B_4C/Al (см. рисунок 54, разрез II), B_4C-SiC/Al (см. рисунок 54, разрез II'), $B_4C/Al-Si$ (см. рисунок 54, разрез III) и $B_4C-SiC/Al-Si$ (см. рисунок 54, разрез III').

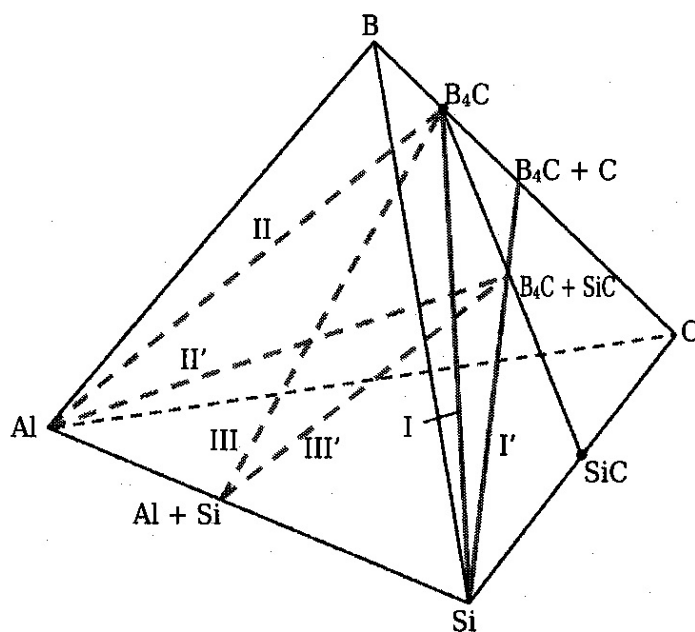


Рисунок 54 – Разрезы «исходный состав прессовки – пропитывающий расплав» в системе Al-B-C-Si

ФАЗЫ В СИСТЕМЕ B-C-Si

В соответствии со строением системы B-C-Si (рисунок 55), B_4C сосуществует с углеродом, SiC и силицидами бора: изоструктурным карбиду бора SiB_3 , а также SiB_6 и SiB_n , где $n \approx 23-36$ [19] (таблица 27).

Таблица 27 – Стабильные кристаллические двойные и тройные фазы в системе B-C-Si [1, 141, 194]

Фаза	Температура плавления (разложения), °C	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Плотность, г/см ³	Твердость, HV, ГПа
B_4C ($B_{13}C_2$)	2450	$R3m$	$a = 0,5651 \pm 0,5607$; $c = 1,2196 \pm 1,2095$	2,52	40-49
$B_{12}(B,C,Si)_3$ *	Нет данных	$R3m$	$a > 0,5617$; $c > 1,2137$	2,33	12
α -SiC (6H)	2760-2830	$P6_3/mc$	$a = 0,30807$; $c = 1,51174$	3,22	31-33
β -SiC (3C)	2000	$R43m$	$a = 0,43581$		
SiB_3 ($SiB_{2,89}$)	1270	$R3m$	$a = 0,632 \pm 0,635$; $c = 1,269 \pm 1,275$	2,52	53,52
SiB_6	1850	$Pnnm$	$a = 1,4397$; $b = 1,8318$; $c = 0,9911$	2,43	HK 19,1
SiB_n ($n \approx 23$)	2037	$R3m$	$a = 1,101$; $c = 2,390$	Нет данных	

* Твердый раствор на основе B_4C .

В процессе реакционного спекания происходит пропитка прессовки из смеси $B_4C + C$ заданного состава расплавом Si, количество которого в пропитываемом образце определяется параметрами его пористой структуры – объемом пор и их размерными характеристиками. Температура процесса пропитки (1450-1800 °C) может существенно превышать температуру плавления кремния, равную 1414 °C. Это связано с необходимостью снижения вязкости расплава Si и улучшения смачивания B_4C и C для облегчения капиллярной пропитки.

Точка $B_4C + C$ на треугольнике концентраций (см. рисунок 55) и в тетраэдре Al-B-C-Si (см. рисунок 54) соответствует условному исходному составу пропитываемой заготовки. Разрез Si-($B_4C + C$) (см. рисунок 53 и 54, разрез I') пересекает область трехфазного равновесия B_4C -SiC-SiB₃, что предопределяет появление в образце новых фаз в зависимости от количества введенного расплава Si.

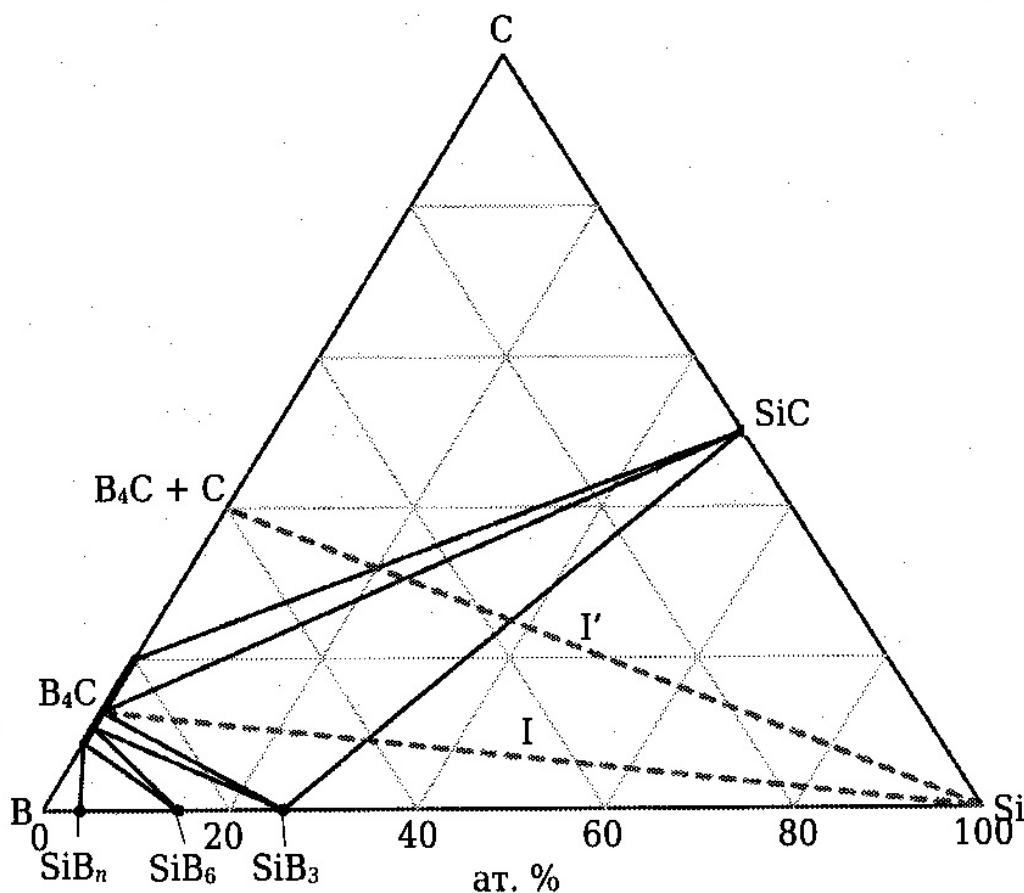


Рисунок 55 – Треугольник концентраций B-C-Si с выделенными разрезами Si- B_4C и Si-($B_4C + C$)

В объеме образца, пропитанного расплавом Si ($T > 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$), помимо SiC и B_4C появляются дополнительные частицы SiC и силицидов бора различной стехиометрии, между которыми при выдержке устанавливается равновесие. На фазовой диаграмме в пределах области B_4C -SiC-SiB₃ (SiB₆, SiB_n) протекают сложные реакции взаимодействия Si_ж с B_4C и C. Появляется SiC при взаимодействии введенных C и Si; B_4C взаимодействует с расплавом Si с образованием твердого раствора $\text{B}_4\text{C}_{1-x}\text{Si}_x$ и выделением C, который является основой для возникновения вторичного высокодисперсного SiC:



Постоянное вытеснение углерода из B_4C кремнием приводит к образованию твердого раствора по разрезам B_4C -SiB₃, B_4C -SiB₆ и B_4C -SiB_n и, как следствие, области сосуществования SiC с фазой переменного состава $\text{B}_4\text{C}_{1-x}\text{Si}_x$. Следовательно, в системе (рисунок 55) появляется квазибинарный разрез SiC-SiB₃, в котором реализуется плавление по эвтектическому механизму.

Если реакционному спеканию подвергать объекты из чистого B_4C (см. рисунок 54 и 55, разрез I), то в продуктах реакции появляются фазы высокодисперсного SiC и твердого раствора $\text{B}_4\text{C}_{1-x}\text{Si}_x$ вплоть до «чистого» SiB_{3...n} при соответствующем составе (при отсутствии кинетических ограничений).

В реальных условиях исходные составы содержат свободный C (см. рисунок 53 и 54, разрез I' Si – B_4C + C), 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 B и C. Кристаллизуясь в порах, остаточный Si негативно влияет на физико-механические свойства материала, снижая его твердость и трещиностойкость. Снижение количества свободного Si до содержания 8-10 об. % возможно путем уменьшения пористости исходных прессовок до оптимального значения ~ 25 % [49, 141].

В составе реакционно-спеченных композитов на основе B_4C практически отсутствуют фазы силицидов бора. Это связано с механизмом взаимодействия B_4C с расплавом кремния по реакции (14): B_4C растворяется в расплаве Si; в момент достижения перенасыщения раствора на поверхность «первичного» зерна B_4C осаждаются высокодисперсные частицы твердого раствора $\text{B}_4\text{C}_{1-x}\text{Si}_x$.

Выделяющийся при этом С расходуется на образование SiC по реакции (15). Процесс растворения-осаждения продолжается до тех пор, пока формирующаяся оболочка $B_4C_{1-x}Si_x$ не изолирует ядро B_4C от расплава Si, прервав тем самым взаимодействие по реакциям (14) и (15). В результате конечный состав оболочки представлен фазами $B_4C_{1-x}Si_x$, SiC и элементарным Si [49, 58, 141]. Морфология этого слоя зависит от условий процесса реакционного спекания и от вида источника углерода: свободного С или углерода в составе B_4C . В последнем случае формируется структура, самоармированная пластинчатыми частицами SiC и обладающая повышенными физико-механическими характеристиками [51, 141].

ФАЗЫ В СИСТЕМЕ В-С-АІ

Диаграмма состояния системы В-С-АІ [222, 223] (рисунок 56) имеет более сложное строение, чем рассмотренная выше система В-С-Si.

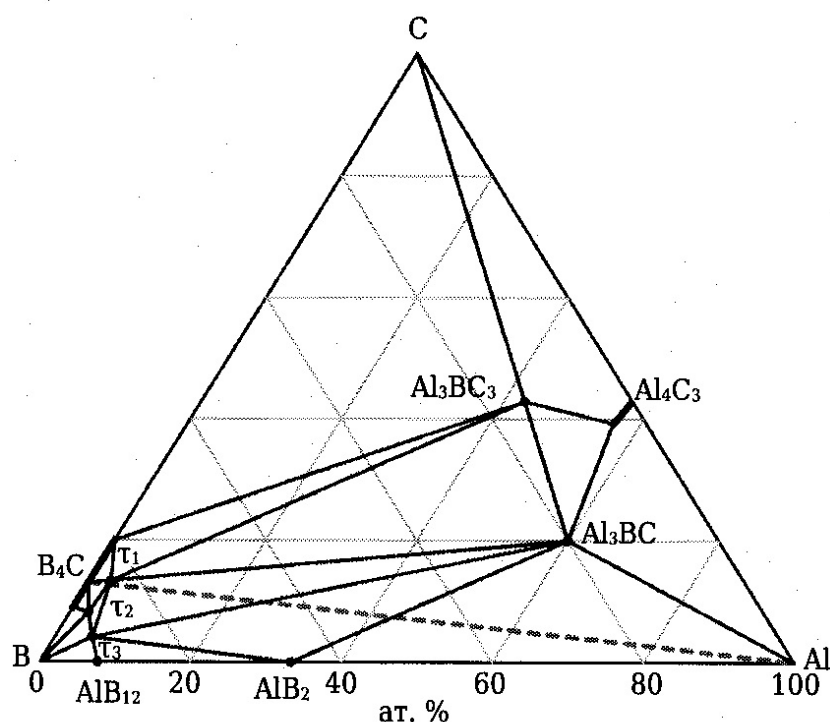


Рисунок 56 – Треугольник концентраций В-С-АІ с выделенным разрезом АІ –В₄С

Можно выделить несколько областей трехфазного равновесия между B_4C и борокарбидами алюминия различной стехиометрии.

Двойные и тройные фазы (таблица 28) в системе В-С-АІ имеют существенные различия в температурах плавления (разложения).

Таблица 28 – Стабильные кристаллические двойные и тройные фазы в системе Al-B-C*¹ [216, 217]

Фаза	Температура плавления (разложения), °C	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Плотность, г/см ³	Твердость, ГПа
AlB ₂	956	<i>P6/mmm</i>	<i>a</i> = 0,3006; <i>b</i> = 0,3252	3,19	<i>HV</i> 14-23
α-AlB ₁₂	2050	<i>P4₁2₁2</i>	<i>a</i> = 1,0158; <i>c</i> = 1,4270	2,65	НК 19,6 <i>HV</i> 37
Al ₄ C ₃	2156	<i>R3m</i>	<i>a</i> = 0,3338; <i>c</i> = 2,5117	2,36	<i>HM</i> 10,0-14,3
Al ₃ BC ₃ (τ ₄ , «Al ₈ B ₄ C ₇ »)	1835-1900	<i>P3c1</i>	<i>a</i> = 0,58997; <i>c</i> = 1,5890	2,66	<i>HV</i> 20,7 (0,25 Н), <i>HV</i> 18,2 (0,5 Н)
Al ₃ BC (τ ₅)	1100	<i>P3c1</i>	<i>a</i> = 0,6050; <i>c</i> = 1,1540	2,83	Нет данных
Al _{2,1} B ₅₁ C ₈ (τ ₁)	Нет данных	<i>Cmcm</i>	<i>a</i> = 0,5690; <i>b</i> = 0,8881; <i>c</i> = 0,9100	2,54	<i>HK</i> 22,6 (2 Н) <i>HK</i> 26 (5 Н)
AlB ₄₀ C ₄ (τ ₂)	Нет данных	<i>R3m</i>	<i>a</i> = 0,5642; <i>c</i> = 1,2367	2,52	<i>HV</i> 35
Al ₃ B ₄₈ C ₂ (τ ₃)	650* ²	<i>Imma</i>	<i>a</i> ₀ = 1,2407; <i>b</i> ₀ = 1,2623; <i>c</i> ₀ = 1,0144 <i>a</i> = 1,234; <i>b</i> = 1,263; <i>c</i> = 0,508	2,60	<i>HV</i> 25,7-30,5 (1 Н), <i>HV</i> 33,6 (2 Н)
	Нет данных	<i>P42/nmm</i>	<i>a</i> = 0,885; <i>c</i> = 0,508		
				Нет данных	

Примечание. В скобках указана нагрузка.

*¹ Информация о фазах в системе B-C приведена в таблице 27.

*² Температура перехода в высокотемпературную модификацию.

Например, для AlB₂ температура разложения по перитектической реакции:

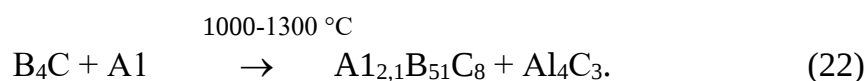
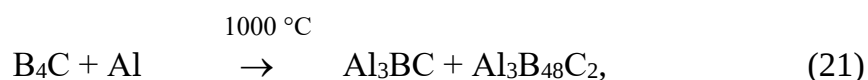
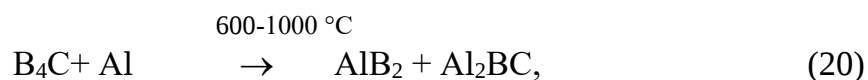
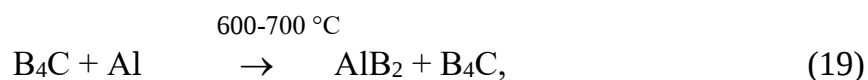


составляет 956 °C, тогда как Al₄C₃ перитектически разлагается при 2156 °C:

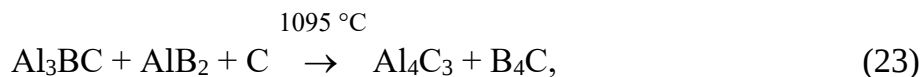


Это обуславливает существенную зависимость фазового состава реакционно-спеченных материалов в системе B₄C – Al_ж не только от исходного состава, но и от

температуры спекания. По данным [215-217] можно предложить следующие условные схемы образования фаз в зависимости от температуры реакционного спекания:



Однако в реальных условиях реакционное спекание при температурах ниже 1100 °С практически невозможно вследствие высокого значения угла смачивания B_4C 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, в том числе образовавшихся при взаимодействии продуктов реакций (18)-(22) между собой [217]:



В ряде случаев для достижения требуемого фазового состава реакционное спекание материалов в системе $\text{B}_4\text{C}-\text{Al}$ проводят в два этапа:

- 1) пропитка расплавом Al при T_1 ;
- 2) отжиг при температуре изотермической выдержки T_2 .

Как отмечается в [193], для обеспечения достаточно низких значений угла смачивания α B_4C расплавом Al температура пропитки должна приближаться к 1200 °С. Так, при $T_1 = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ за время 100 мин угол смачивания изменяется от $\alpha = 100-110^\circ$ до $\alpha = 20-30^\circ$, тогда как при $T_1 = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ за то же время угол смачивания снижается от $\alpha = 30^\circ$ до значений, близких к нулю. Температура T_2 , наоборот, не должна превышать 1200 °С, чтобы исключить формирование нежелательных фаз, в частности Al_4C_3 , по реакциям (23) и (24).

Присутствие в структуре фазы Al_4C_3 приводит к разрушению материала под

действием влаги воздуха вследствие гидролиза:



Образование обладающих большей стойкостью к влаге боридов и борокарбидов алюминия позволяет исключить негативное влияние гидролиза Al_4C_3 .

ФАЗЫ В СИСТЕМАХ Al-B-Si и Al-C-Si

В системе Al-B-Si подтверждено существование только одного тройного соединения $\text{Al}_3\text{SiB}_{48}$ [218] (таблица 28), изоструктурного высокотемпературной модификации фазы $\text{Al}_{13}\text{B}_{48}\text{C}_2$. В системе Al-C-Si существуют пять тройных фаз (см. таблицу 29): Al_4SiC_4 , $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$, Al_8SiC_7 , $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_6$ и $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{C}_7$ [45-47].

Таблица 29 – Стабильные кристаллические двойные и тройные фазы в системах Al-Si-B [218] и Al-C-Si*¹ [219-221]

Фаза	Температура плавления (разложения), °C	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Плотность, г/см ³	Твердость, ГПа
Al_4SiC_4	2037	<i>P6₃mc</i>	$a = 0,325;$ $c = 4,01$	3,03	<i>HV</i> 12,7-13,1* ²
Al_8SiC_7	2000-2100	Нет данных	$a = 0,331;$ $c = 1,924$	Нет данных	Нет данных
$\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$	1970	R3m	$a = 0,328;$ $c = 2,180$	3,04	Нет данных
$\text{Al}_3\text{SiB}_{48}$	1500	<i>P4₂/nnm</i>	$a = 0,891;$ $c = 0,505$	Нет данных	<i>HV</i> 24, 34

*¹ Информация о фазах в системах C-Si и B-Si приведена в таблице 27; о фазах в системах Al-B и Al-C – в таблице 28.

*² Твердость поликристалла с относительной плотностью 99 %.

В бинарной системе Al-Si при концентрации кремния $12,2 \pm 0,1$ ат. % расплав появляется при 577 ± 1 °C [220] за счет эвтектического взаимодействия:



Следовательно, при пропитке расплавом Al + Si прессовки из B_4C или смеси $\text{B}_4\text{C} + \text{SiC}$ по разрезам III или III' (см. рисунок 54) возможно появление жидкой фазы при температуре ниже температуры плавления Al. Как сообщается в [215], добавление Si в расплав Al снижает химическую активность C (растворенного в расплаве или входящего в состав B_4C) по отношению к Al, что обеспечивает ингибирование нежелательной реакции образования Al_4C_3 .

В процессе пропитки расплавом Al + Si прессовки из B_4C (см. рис. 54, разрез III) или смеси $B_4C + SiC$ (см. рисунок 54, разрез III') вероятно протекание большого количества химических реакций, включая описанные выше (1), (2) и (5) - (9). Минуя промежуточные стадии, можно записать условную реакцию образования карбидов алюминия и кремния и твердого раствора на основе B_4C :



Образующиеся карбиды, в свою очередь, могут вступать во взаимодействие с образованием стабильной, не склонной к гидролизу фазы Al_4SiC_4 [221]



Полностью процесс превращения Al_4C_3 в Al_4SiC_4 завершается к $1600\text{ }^{\circ}C$. В связи с этим целесообразно получение материала в два этапа (пропитка с последующим отжигом), аналогично описанному выше реакционному спеканию материалов B_4C/Al .

Однако вследствие большого количества конкурирующих процессов образование Al_4SiC_4 не является основным механизмом связывания Al_4SiC_4 , что подтверждается экспериментальными данными. Конечный фазовый состав реакционно-спекенного материала $B_4C/Al-Si$, по данным [19], включает следующие основные фазы: B_4C , SiC , $Al_8B_4C_7$ (Al_3BC_3), AlB_{12} , Al , AlB_2 , Si . Нежелательная фаза Al_4C_3 полностью отсутствует в рентгеновских спектрах при использовании 40 % избытка Si в начальном расплаве.

Выводы по главе 5

1. Фазовый состав реакционно-спекенных материалов на основе B_4C зависит как от состава исходной прессовки и пропитывающего расплава, так и от условий термообработки. Важным требованием к пористости исходных прессовок является обеспечение необходимого минимума объема пор, достаточного для капиллярной пропитки, но исключающего кристаллизацию в порах избыточного количества

свободного Si-фазы, снижающей физико-механические характеристики материала. Также при пропитке B_4C расплавом Si сильное влияние на процессы структуро- и фазообразования оказывает вид источника углерода: свободный углерод или углерод из состава B_4C .

2. На достижение заданного фазового состава при пропитке B_4C расплавом Al или Al-Si существенно влияет дополнительная стадия термообработки: отжиг после пропитки. В частности, существует возможность подавлять образование Al_4C_3 или превращать его в более стабильные тройные фазы.

3. 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 реакционно-спеченного B_4C можно в определенных пределах регулировать его важнейшие характеристики: твердость, трещиностойкость, предел прочности, модуль Юнга, подверженность гидролизу на воздухе, стойкость к окислению при высоких температурах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17- 03-00863-А.

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 литературы

1. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.С. Бартницкая [и др.]. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с.
2. Schwetz, K.A. Mechanical properties of HIP treated sintered boron carbide, Science of hard materials / K.A. Schwetz, W. Grellner, A. Lipp // Proceedings of the international conference. – 1986. – Ser. № 75, Chap.5. – p. 413-26.
3. Knoch, H. Carbide-hochverschleifeste keramische Sonderwerkstoffe / H. Knoch // Techn. Mitt. – 1987. – Vol 80. – p. 221-226.
4. Wilkins, M.L. Use of Boron Compounds in Lightweight Armor / M.L. Wilkins // In: Matkovich, V.I. (eds) Boron and Refractory Borides. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 1977. – p. 633-648. doi:10.1007/978-3-642-66620-9_34
5. Vacuum Sintering Process of Boron Carbide Ceramics [Электронный ресурс] – URL: <https://www.vacfurnace.ru/vacfurnace-news/2045/>. (дата обращения: 22.01.2019).
6. Beauvy, M. Le carbure de bore materiau industriel performant / Beauvy M., C.E.N. Saclay, F. Thevenot // L'industrie ceramique. – 1979, № 734/12. – p. 811-814.
7. Murgatroyd, R.A. Technology and assessment of neutron absorbing materials / R.A. Murgatroyd, B.T. Kelly // Atomic Energy Review. – 1977. – Vol. 15(1). – p. 3-74.
8. Borhaltige keramische neutronenabsorberwerkstoffe / K. Reinmuth, A. Lip., H. Knoch, K.A. Schwetz // Journal of Nuclear Materials. – 1984. – Vol. 124. – p. 175-184.
9. Colin, H. Materiaux absorbants neutroniques pour le pilotage des reacteurs nucleaires / H. Colin // In Techniques de l'ingenieur - Genie nucleaire - Structure des reacteurs nucleaires, Paris. – 1989. – Vol. 2, B3720. – p. 1-8.
10. Matje, P. Surface oxygen pick up in submicron SiC and B₄C sintering powders at room temperature / P. Matje, K.A. Schwetz // 2nd intern. conf. on ceramic powder process. sci. Berchtesgaden (FRG), oct. 1988. – in : Ceramic Powder Processing Sci., eds H. Hausner, G.L. Messing and S. Hirano (Deutsche Keram. Gesell., Koln, 1989). – p. 377.
11. Complex investigation of hot pressed boron carbide / G.A. Gogotsi, Y.L. Groushevsky, O.B. Dashevskaya [et al.] // Journal of the less-common metals. – 1986. – Vol. 117. – p. 225.
12. Oxidation of hot-pressed boron carbide / L.N. Efimenko, E.V. Lifshits, I.T. Ostapenko [et al.] // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1987, № 4. – Vol. 26. – p. 318–321.

13. Makarenko, G.N. Comparative characteristics of phases in the boron-carbon and boron-silicon system / G.N. Makarenko, O.I. Popova // *Journal of the Less Common Metals*, 1986. – Vol. 117, Issues 1-2. – p. 209-214.
14. Pastor, H. Applications industrielles des composés du bore / H. Pastor, F. Thevenot // *Informations Chimie*. – 1978. – Vol.178. – p. 151-173.
15. Von Matuschka, G.A. Borieren / Graf von Matuschka // Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1977. – p.13-18. doi: 10.1002/maco.19780291220
16. Goeuriot, P. Surface treatment of steels: Borudif, a new boriding process / P. Goeuriot, F. Thevenot, J. Driver // *Thin Solid Films*. – 1981. – Vol. 78, Issue 1. – p. 67-76.
17. The influence of alloying element additions on the boriding of steels / P. Goeuriot, F. Thevenot, J. Driver [et al.] // *Materials Science and Engineering*. – 1982. – Vol. 55, Issue 1. – p. 67-76. doi: 10.1016/0025-5416(82)90078-7.
18. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарук, Б.Л. Грабчук. – Киев : Наукова думка, 1988. – 216 с.
19. Жданов, Г.С. Кристаллическая структура карбида бора / Г.С. Жданов, Н.Г. Севастьянов // *Доклады АН СССР*. – 1941., т. 32. – С. 432-435.
20. Clark, H.K. The crystal structure of boron carbide / H.K. Clark, J.L. Hoard // *Journal of the American Chemical Society*. – 1943. – Vol. 65. – p. 2115-2119.
21. Ekbohm, L.B. Microstructural evaluations of sintered boron carbides with different compositions / L.B. Ekbohm, C.O. Amundin // In "Science of Ceramics" – V. 11. Eds. R. Carlsson, S. Karlsson. – Stockholm: Swedish Ceramic Soc. –1981. – p. 237-243.
22. Widom M., Huhn W. System state diagrams boron –carbon / M. Widom, W. Huhn // In Abstract Book of the ISBB 2011 The 17th International Symposium on Boron, Borides and related materials, Istanbul, Turkey, 11-17 September 2011 (ISBB 2011). In: *Solid State Sciences*. – 2012. – Vol. 14, №. 11-12. – p. 287.
23. Андриевский, Р. А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р. А. Андриевский // *Успехи химии*. – 2012. – Т. 81, № 6. – С. 549-559.
24. Glasson, D.R. Formation and reactivity of borides, carbides and silicides. II Production and sintering of boron carbide / D.R. Glasson, J.A. Jones // *Journal of Applied Chemistry*. – 1969, 19, № 5. – p. 137-140.

25. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник: в 4 т. / Под ред. В.М. Глушко. – Москва : Наука, 1975-1979. – т.2, кн. 2. – 440 с; т. 3, кн. 2. – 400 с.
26. Wiley, Charles Schenck. Synergistic methods for the production of high-strength and low-cost boron carbide /A Thesis Presented to The Academic Faculty, in partial fulfillment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering. – Georgia Institute of Technology. Dissertation Abstracts International. – 2011. – 72-10, Section: B. – 228 p.
27. Kobayashi, T. Effects of heat-treatment temperature and starting composition on morphology of boron carbide particles synthesized by carbothermal reduction / T. Kobayashi, K. Yoshida, T. Yano. // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, Is. 1. – p. 597-603.
28. Suri, A. K. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy // *International Materials Reviews*. – 2010. – Vol. 55, Is. 1. – p. 4-40.
29. Харламов, А.И. Полые и нитеподобные наноструктуры карбида бора / А.И. Харламов, Н.В. Кириллова, С.Н. Каверина // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2003, п. 39, № 3. – С. 141-146.
30. Effect of APC addition on precursors properties during synthesis of B₄C nano powder by a sol-gel process / A. Najafi, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaie, N. Ehsani // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, № 37. – p. 9164–9170.
31. Low-temperature Synthesis of Precursor Cracking Route for Boron Carbide [Электронный ресурс] – URL: <http://mt.china-papers.com/?p=205649>. (дата обращения: 05.02.2019).
32. Synthesis of B₄C/SiC composite from sugar based precursor / S. Cihangir, C. Ergun, S. Yılmaz, F.C. Şahin // *Defect and Diffusion Forum*. – 2009. – Vols. 283-286. – p. 268-272.
33. Synthesis of nanocrystalline boron carbide from boric acid-sucrose gel precursor / R. P. Trinadha, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, V. Ganesan // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Vol. 47, № 4. – p. 1710-1718.
34. Международная заявка WO1990009348A1, Int. Cl. C01B32/991. Method of producing boron carbide : № PCT/US1989/000524 : заявл. 1989-02-09 : опубл. 1990-08-23 / William Rafaniello, William G. Moore. – 28 с.

35. Larker, H.T. Hot Isostatic Pressing and Its Applicability to Silicon Carbide and Boron Carbide / H.T. Larker, L. Hermansson, J. Adlerborn // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 1988, 8 (1). – p. 17-20.
36. Svec, P. Hot Pressing of Boron Carbide Based Ceramic Composites / P. Svec, Z. Gábrišová, A. Brusilová // *Manufacturing technology*. – 2020. – Vol. 20, №. 3. – p. 394-400.
37. Структура и свойства горячепрессованной керамики на основе карбида бора / М. С. Ковальченко, Ю. Г. Ткаченко, В. В. Ковальчук [и др.] // *Порошковая металлургия*. – 1990. – № 7. – С. 16–20.
38. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, А. О. Хасанов [и др.] // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 320. – № 2. – С. 58-62.
39. Suri, A.K. Development of Boron-based materials for nuclear applications / A.K. Suri, T.S.R.Ch. Murthy // *Barc newsletter*. – 2010, № 313. – p. 14-22.
40. Mashhadi, M. Pressureless sintering of boron carbide / M. Mashhadi, E. Taheri-Nassaj, V.M. Sglavo // *Ceramics International*. – 2010. – v. 36, № 1. – p. 151-159.
41. Hyukjae, L. Hardness and Fracture Toughness of Pressureless-Sintered Boron Carbide (B_4C) / L. Hyukjae, R.F. Speyer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – 85, № 5. – p. 1291-1293.
42. Hyukjae, L. Sintering of Boron Carbide Heat-Treated with Hydrogen / L. Hyukjae, R.F. Speyer, W.S. Hackenberger // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – 85, № 8. – p. 2131-2133.
43. Hyukjae, L. Pressureless Sintering of Boron Carbide / L. Hyukjae, R.F. Speyer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – 86, № 9. – p. 1468-1473.
44. Патент № 7517491 United States, Int. Cl. B28B 3100 (2006.01). Processes and methods of making boron carbide : № 11/041415 : заявл. 04.05.2005 : опубл. 14.04.2009 / Robert F. Speyer, Hyukjae Lee, Zhihao Bao. – 10 с.
45. Патент № 3796564 United States, Int. Cl. C04B35/71 (2006.01). Dense carbide composite bodies and method of making same : № 848,131 : заявл. 19.06.1969 : опубл. 12.03.1974 / Kenneth M. Taylor, Richard J. Palicka. – 9 с.
46. Telle, R. Strengthening and toughening of boride and carbide hard material composites / R. Telle, G. Petzow // *Materials Science and Engineering: A*. – 1988. – Vol.

105-106, Part 1. – p. 97-104.

47. Greil, P. Hochleistungskeramiken. Herstellung, Aufbau, Eigenschaften / P. Greil, D. Suttor, T. Erny. // In «Sonderdruck aus Deutsche Forschungsgemeinschaft, Hochleistungskeramiken», edited by G. Petzow, J. Tobolski, R. Telle. (VCH, Weinheim, Stuttgart - 691 S. ISBN: 3527271384. –1994. – p. 63.

48. Telle, R. Structure and Properties of Si-Doped Boron Carbide / R. Telle // In: Freer, R. (eds) The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides. NATO ASI Series, (1990). – Vol. 185. – p. 249-267.

49. Hayun, S. The morphology of ceramic phases in B_xC -SiC-Si infiltrated composites / S. Hayun, N. Frage, M.P. Dariel // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – Vol. 179, Is. 9. – p. 2875-2879.

50. Synthesis of dense B_4C -SiC- TiB_2 composites / S. Hayun, N. Frage, H. Dilman [et al] // Ceramic Transactions. – 2006. – Vol. 178. – p. 37-44.

51. Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B_4C -Si composites / S. Hayun, D. Rittel, N. Frage, M.P. Dariel // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 487, Is.1-2. – p. 405-409.

52. The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction-bonded composites / S. Hayun, A. Weizmann, M.P. Dariel, N. Frage // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2009. – Vol. 6, Is. 4. – p. 492-500.

53. Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / S. Hayun, A. Weizmann, M.P. Dariel, N. Frage // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30, Is. 4. – p. 1007-1014.

54. The high-strain-rate dynamic response of boron carbide-based composites: the effect of microstructure / S. Hayun, M.P. Dariel, N. Frage, E. Zaretsky // Acta Materialia. – 2010. – Vol. 58, Is. 5. – p. 1721-1731.

55. Reaction paths and equilibrium end-points in solid-solution aqueous-solution systems / P. D. Glynn, E. J. Reardon, L. N. Plummer, E. Busenberg // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – Vol. 54. – p. 261-282.

56. Glynn, P. D. Solid-solution aqueous-solution equilibria: Thermodynamic theory and representation / P. D. Glynn, E. J. Reardon // American Journal of Science. – 1990. – Vol. 290(2). – p. 164-201.

57. Modelling the dissolution/precipitation of ideal solid solutions / E. Nourtier-Mazauric, B. Guy, B. Fritz, E. Bross // Oil and Gas Science and Technology – Rev. – 2005. – Vol. 60, № 2. – p. 401-415.
58. Chen, Z. Formation and sintering mechanisms of reaction bonded silicon carbide–boron carbide composites / Z. F. Chen, Y. C. Su, Y. B. Cheng // Journal Key Engineering Materials. – 2007. – Vol. 352. – p. 207-212.
59. Zhang, C. The role of infiltration temperature in the reaction bonding of boron carbide by silicon infiltration / C. Zhang, H. Ru, W. Wang [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. – Vol. 97, Is. 10. – p. 3286-3293.
60. Mallick, D. Development of multi-phase B-Si-C ceramic composite by reaction sintering / D. Mallick, T. K. Kayal, J. Ghosh [et al.] // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35, Is. 4. – p. 1667-1669.
61. Patel, M. Compressive property of liquid silicon (infiltrated) boron carbide / M. Patel, V.V. B. Prasad, J. Subrahmanyam // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2010. – Vol. 63, № 6. – p. 863-866.
62. US2004065868 (A1) – Boron carbide composite bodies, and methods for making same / Aghajanian M.K., McCormick A.L., Morgan B.N., Liszkiewicz A.F., Jr.; патентообладатель: M Cubed Technologies, Inc.; опубли. 8.04.2004.
63. US6862970 (B2) – Boron carbide composite bodies, and methods for making same / Aghajanian M.K., McCormick A.L., Morgan B.N., Liszkiewicz A.F.; патентообладатель: M Cubed Technologies, Inc.; опубли. 8.03.2005.
64. US7104177 (B1) – Ceramic-rich composite armor, and methods for making same / Aghajanian M.K., McCormick A.L.; патентообладатель: M Cubed Technologies, Inc.; опубли. 12.09.2006.
65. US7197972 (B2) – Boron carbide composite bodies, and methods for making same / Aghajanian M.K., McCormick A.L., Morgan B.N., Liszkiewicz A.F., Jr.; патентообладатель: M Cubed Technologies, Inc.; опубли. 03.04.2007.
66. US7332221 (B2) – Boron carbide composite bodies, and methods for making same / Aghajanian M.K., McCormick A.L., Morgan B.N., Liszkiewicz A.F., Jr.; патентообладатель: M Cubed Technologies, Inc.; опубли. 19.02.2008.
67. WO2005079207A9 – Boron carbide composite bodies, and methods for making same / Aghajanian M.K., McCormick A.L., Morgan B.N., Liszkiewicz A.F., Jr., Ramberg

J.R., Mckenna D.W; патентообладатель: M Cubed Technologies, Inc.; опубли. 29.09.2005.

68. US8741212B2 – Intermetallic-containing composite bodies, and methods for making same / Michael K. Aghajanian, Allyn L. McCormick, Michael S. Epperly; патентообладатель: M Cubed Technologies, Inc., Ii Vi Optical Systems Inc, Photop Technologies Inc, Finisar Corp, Marlow Industries Inc, LightSmyth Technologies Inc, Optium Corp, Coadna Photonics Inc, Epiworks Inc, Kailight Photonics Inc.; опубли. 01.11.2012.

69. US7632353B2 – Apparatus for forming a composite structure body / Hironori Hatono [et al.]; патентообладатель: Toto Ltd, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST; опубли. 15.12.2009.

70. WO2017135387A1 – Method for producing ceramic sintered body, and method and device for producing ceramic molded body / Kimura Tiichi [et al.]; патентообладатель: Toto Ltd, NGK Spark Plug Co; опубли. 10.08.2017.

71. JP6465462B2 – Composite structure / патентообладатель: Toto Ltd; опубли. 06.02.2019.

72. US9994487B2 – Process for producing reaction bonded silicon carbide member / Takayuki Ide, Masami Ando, Takero Tokizono ; патентообладатель: Toto Ltd; опубли. 12.06.2018.

73. US7993701B2 – Composite structure forming method / Jun Akedo [et al.]; патентообладатель: Toto Ltd, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST; опубли. 09.08.2011.

74. WO2009123283A1 – Boron carbide/silicon carbide/silicon composite material / Shimada Shogo, Matsumoto Akio ; патентообладатель: Toto Ltd; опубли. 08.10.2009.

75. Гаршин, А.П. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности / А.П. Гаршин, В.И. Кулик, А.С. Нилов // Новые огнеупоры. – 2016, № 4. – С. 53-67.

76. ГОСТ Р 50744-95 Бронеодежда. Классификация и общие технические требования (с изменениями). – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2003. – 20 с.

77. Житнюк, С. В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава : дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук : 05.17.11 / Житнюк Сергей Викторович ; Российский химико-технологический

университет имени Д. И. Менделеева. – Москва, 2014. – 174 с.

78. A review of ceramics for armor applications / P.G. Karandikar, G. Evans, S. Wong, M.K. Aghajanian // *Advances in ceramic armor IV, Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 2008. – Vol. 29, Is. 6. – p. 163-178.

79. Bruchey, W. System Considerations Concerning the Development of High Efficiency Ceramic Armors / W. Bruchey, E. Horwath // *17th International Symposium on Ballistics : Midrand South Africa, March 23-27, 1998*. – Ed. by C. Van Niekerk, The Organization, 1998. – 180 p. ISBN 0620220791, 9780620220798.

80. Briggs, J. Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs // *Enceram, Menith Wood. UK : Ceramic Forum International Worcester, 2011*. – 311 p. – E44-E46.

81. Significant developments in ceramic armor technology in «Ceramic Armor Materials by Design». // *Proceedings of the Ceramic Armor Materials by Design Symposium held at the Pac Rim IV International Conference on Advanced Ceramics and Glass, November 4-8, 2001 in Wailea, Maui, Hawaii* // *CeramicTransactions*. – 2002. – Vol. 134. – p. 19-32.

82. Horwath, E. The Ballistic Behavior of HIP Encapsulated Ceramic Tiles / E. Horwath, W. Bruchey // *8th Annual TARDEC Ground Vehicle Survivability Symposium, Monterey, CA, March 1997*. – p. 370-387.

83. Van, E.M. Development of Dyneema/ceramic hybrids for SAPI inserts / E.M. Van, J. Beugels, J. van Dingenen // *Proceedings of PASS 2002*. – p. 163-168.

84. Летников, А.Ю. Защитные структуры бронеодежды. Состояние и перспективы развития / А.Ю. Летников, И.Ф. Кобылкин, И.В. Кулаков // *Двойные технологии*. – 1998. – № 2. – С. 15-21.

85. Light weight ceramic armor – influence of processing on ballistic performance / B. Mikijelj, M. Chheda, J. Shih, H. Knoch // *Advances in Science and Technology*. – 2006. – Vol. 45. – p. 1729-1738.

86. James, B. Practical issues in ceramic armor design / B. James // *Proceedings of the Ceramic Armor Materials by Design Symposium held at the Pac Rim IV International Conference on Advanced Ceramics and Glass, November 4–8, 2001 in Wailea, Maui, Hawaii* // *CeramicTransactions*. – 2002. – Vol.134. – p. 33-44.

87. Clayton, J.D. Mesoscale modeling of dynamic failure of polycrystalline armor ceramics / J.D. Clayton, R. H. Kraft // *35th International conference and exposition on*

advanced ceramics and composites. – Hilton Daytona Beach Resort & Ocean Center – Daytona Beach, FL, USA. – Jan. 23-28, 2011. – p. 61-62.

88. LaSalvia, J.C. Recent progress on the influence of microstructure and mechanical properties on ballistic performance / J.C. LaSalvia // Proceedings of the Ceramic Armor Materials by Design Symposium held at the Pac Rim IV International Conference on Advanced Ceramics and Glass, November 4–8, 2001 in Wailea, Maui, Hawaii) // Ceramic Transactions. – 2002. – Vol.134. – p. 557-570.

89. A new family of reaction bonded ceramics for armor applications / M.K. Aghajanian, B.N. Morgan, J.R. Singh [et al.] // Ceramic Transactions. – 2002. – Vol. 134. – p. 527-539.

90. Angers, R. Hot pressing of boron carbide / R. Angers, M. Beauvy // Ceramics International. – 1983. – Vol. 10, № 2. – p. 49-55.

91. US5298470A – Silicon carbide bodies having high toughness and fracture resistance and method of making same / K. Y. Chia, W. D. G. Boecker, R. S. Storm. ; патентообладатель: Unifrax 1 LLC; опублик. 29.03.1994.

92. High toughness silicon carbide as armor / M. Flinders, D. Ray, A. Anderson, R. A. Cutler // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – Vol. 88, № 8. – p. 2217-2226.

93. US 4041117 – Silicon carbide sintered body / S. Prochazka. ; патентообладатель: General Electric Co; опублик. 09.08.1977.

94. US4179299A – Sintered alpha silicon carbide ceramic body having equiaxed microstructure / J. A. Coppola, N. Hailey, H. McMurtry ; патентообладатель: Stemcor Corp; опублик. 18.12.1979.

95. US3853566 – Hot pressed silicon carbide / S. Prochazka ; патентообладатель: General Electric Co; опублик. 10.12.1974..

96. US5372978 – Monolithic, fully dense silicon carbide material, method of manufacturing and end uses / A. Ezis ; патентообладатель: BAE Systems Advanced Ceramics Inc; опублик. 13.12.1994.

97. Reaction-Bonded-Silicon-Carbides [Электронный ресурс] – URL: <http://www.mmmmt.com/wp-content/uploads/2011/08/Reaction-Bonded-Silicon-Carbides.pdf>. (дата обращения: 05.02.2019)]

98. Chheda, M. Improving ceramic armor performance / M. Chheda, M.J. Normandia, J. Shih // Ceramic Industry. – 2006, January. – p. 124-126.

99. Review of ballistic performance of alumina: Comparison of alumina with silicon carbide and boron carbide / M.S. Boldin, N.N. Berendeev, N.V. Melekhin [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 18. – p. 25201-25213.
100. Kipp, M.E. Shock compression and release in high-strength ceramics / M.E. Kipp, D.E. Grady // in: *Shock Compression of Condensed Matter* (Eds. S.C.Schmidt, J.N. Johnson, L.W. Davison). – 1989, North-Holland, Amsterdam. – p. 377–380.
101. Rajendran, A.M. Modeling the shock response of silicon carbide, boron carbide and titanium diboride / A.M. Rajendran, D.J. Grove D.J. // *International Journal of Impact Engineering*. – 1996. – Vol. 18, № 6. – p. 611-631.
102. Feng, R. Shock response of polycrystalline silicon carbide undergoing inelastic deformation / R. Feng, G. F. Raiser, Y. Gupta // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 79, № 3. – p.1378-1387.
103. Holmquist, T.J. Characterization and evaluation of silicon carbide for high-velocity impact / T.J. Holmquist, G.R. Johnson // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97. – 093502. – p. 5858-5866; doi: 10.1063/1.1881798.
104. Ударно-волновые явления в конденсированных средах // Г.И. Канель, С.В. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов. – Москва : "Янус-К". – 1996. – 407 с.
105. Эволюция ударных волн в керамике SiC / А.С. Савиных, Г.И. Канель, С.В. Разоренов, В.И. Румянцев // *Журнал технической физики*. – 2013. – т. 83, вып. 7. – С. 43-47.
106. A ceramic armor material database. Technical report of U.S. Army Tank-Automotive Research / T.J. Holmquist, A.M. Rajendran, D.W. Templeton, K.D. Bishnoi // Development, and Engineering Center, Detroit, Michigan. – 1999. – 240 p.
107. Gust, W.H. Dynamic yield strengths of light armor materials / W.H. Gust, E.B. Royce // Report UCRL-50901 of Lawrence Radiation Laboratory of Univ. of California, Livermore. – 1970. – 24 p.
108. Enhanced ballistic performance of ceramic targets / G.E. Hauver, P.H. Netherwood, R.F. Benck, L.J. Kecskes // 19th Army Science Conference, Orlando, FL, 20-24 June 1994. – p. 124-130.
109. Angers, R. Hot pressing of boron carbide / R. Angers, M. Beauvy // *Ceramics International*. – 1983. – Vol. 10, № 2. – p. 49-55.
110. Wereszczak, A. The effect of grain growth on hardness in hot pressed silicon

carbides / A. Wereszczak, H. Lin, G.A. Gilde // Journal of Mater. Science. – 2006. – Vol. 41. – P. 4996-5000.

111. Rice, R.W. Hardness gain size relations in ceramics / R.W. Rice, C.C. Wu, F. Borchelt // J of the American Ceramic Soc. – 1994. – Vol. 77, No. 4. – p. 2539-2553.

112. Black Ceramics for ballistic protection. Technical data in comparison [Электронный ресурс] – URL: http://www.esk.com/fileadmin/esk/medien/TDS_ballistic_protection_e.pdf. (дата обращения: 05.02.2019).

113. Патент РФ 2440956 (C1) – Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора и керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора / Харченко Е.В. и др.; патентообладатель: ООО НПП «Армоком-Центр»; опубл. 27.01.2012.

114. Ellingson, W.A. Defect Detection in Ceramic Armor Using Phased Array Ultrasound / W.A. Ellingson, J.S. Steckenrider, Th.J. Meitzler // (Proceedings of the CIMTEC 2010 – 12th International Conference on Modern Materials and Technologies. – Montecatini Terme, Tuscany, Italy, June 6-18, 2010) // Advances in Science and Technology. – 2010. - Vol. 65. – p. 143-152.

115. Влияние микропористости на прочностные свойства SiC-керамики / А.И. Слуцкер, А.Б. Синани, В.И. Бетехтин [и др.] // Физика твердого тела. – 2008. – т. 50, № 8. – С. 1395-1401.

116. Высокоскоростное внедрение в SiC керамику с различной пористостью / А.С. Власов, Е.Л. Зильбербранд, А.А. Кожушко [и др.] // Журнал технической физики. – 2004. – т. 74, вып. 5. – С. 62-65.

117. Твердость микропористой SiC-керамики / А.И. Слуцкер, А.Б. Синани, В.И. Бетехтин [и др.] // Журнал технической физики. – 2008. – т. 78, вып. 12. – С. 59-64.

118. Gooch, W. Ballistic development of U.S. high density tungsten carbide ceramics / W. Gooch, M. Burkins, J.J. Palick // J. Phys. IV France. EURODMAT 2000 – 6th International Conf. on Mechanical and Physical Behaviour of Materials Under Dynamic Loading (EDP Sciences, Les Ulis Cedex A, France, 2000). – Vol. 10. – p. 741-746.

119. Roberson, C.J. Resistance of different ceramic materials to penetration by a tungsten carbide cored projectile. Ceramic Armor and Armor Systems / C.J. Roberson, P.J.

Hazell // Ceramic Transactions. – 2003. – Vol. 51. – p. 153-163.

120. Roberson, C. Resistance of silicon carbide to penetration by a tungsten carbide cored projectile. Ceramic Armor and Armor Systems / C.J. Roberson, P.J. Hazell // Ceramic Transactions. – 2003. – Vol. 51. – p. 165-174.

121. Chen, M. Shock induced localized amorphization in boron carbide / M. Chen, J.W. McCauley, K.J. Hemker // Science. – 2003. – Vol. 299, № 7. – p. 1563-1566.

122. Lundberg, P. Transition between interface defeat and penetration for a given combination of projectile and ceramic material / P. Lundberg, R. Renstrom, L. Westerling // Ceramic Transactions. – 2002. – Vol. 134. – p. 173-181.

123. Emin, D. Structure and single phase regime of boron carbides / D. Emin // Physical Review B. – 1988. – Vol. 38, № 9. – p. 6041-6055.

124. Thevenot, F. Boron carbide – a comprehensive review / F. Thevenot // Journal of the European Ceramic Society. – 1990. – Vol. 6. – p. 205-225.

125. Elliott, S. Silicon Carbide ceramic armor / S. Elliott // Advanced Materials & Processes. – 2007. – p. 29-33.

126. Engineered ceramics materials data [Электронный ресурс] – URL: <http://www.esk.com/>. (дата обращения: 05.02.2019).

127. Black Ceramics for ballistic protection [Электронный ресурс] – URL: http://www.esk.com/fileadmin/esk/medien/pdf/PL_ballistic_protection_e.pdf. (дата обращения: 05.02.2019).

128. [Электронный ресурс] – URL: – http://www.etec-ceramics.de/fileadmin/Dateien/PDF/Ballistik/Ballistik_LQ_120404.pdf. (дата обращения: 05.02.2019).

129. [Электронный ресурс] – URL: www.coorstek.com/resources/8510-1091_Ceramic_Armor.pdf. (дата обращения: 05.02.2019).

130. [Электронный ресурс] – URL: http://www.bitbyte-studio.com/clients/mc2/1/material_specification.html. (дата обращения: 05.02.2019).

131. [Электронный ресурс] – URL: <http://www.haldenwanger.com/download.php?43616f776e724b55525170352b3467634b446a78694a314a744d3547636a706d6254464d4d6334363865667969773d3d>. (дата обращения: 05.02.2019).

132. [Электронный ресурс] – URL: http://www.saint-gobain.co.jp/html_jp/product/ceramics/flyer_ceramic_armor.pdf. (дата обращения: 05.02.2019).

133. [Электронный ресурс] – URL: http://www.schunk-group.com/sixcms/media.php/1724/SIC_Armour_Ceramics_engl.pdf. (дата обращения: 05.02.2019) 108 – [Электронный ресурс] – URL: <http://donar.messe.de/exhibitor/hannovermesse/2011/T26941/brochure-armorplates-eng-109952.pdf>. (дата обращения: 05.02.2019).

134. [Электронный ресурс] – URL: <http://donar.messe.de/exhibitor/hannovermesse/2011/T26941/brochure-armorplates-eng-109952.pdf>. (дата обращения: 05.02.2019).

135. Cline, C.F. The importance of material properties in ceramic armor / C.F. Cline, M.L. Wilkins // DCIC Report 69-1, Part 1. – Ceramic Armor. – 1969. – 13 p. – p.3.

136. Майстренко, А.Л. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния / А.Л.Майстренко, В.Г.Кулич, В.Н.Ткач // Сверхтвердые материалы. – 2009. – т. 31, № 1. – С. 18-35.

137. Gahr, M. Biomorphe SiSiC-Keramiken fur den Einsatz im ballistischen Schutz (Deutsches Zentrum fur Luft- und Raumfahrt, Stuttgart) / M. Gahr, B. Heidenreich // cfi/Ber. DKG. – 2005. – Vol. 82, №. 13. – p. 125-129.

138. US2007116939 (A1) Fiber-reinforced composite for protective armor, and method for producing the fiber-reinforced composition and protective armor / Bodo Benitsch [et al.]; патентобладатель: SGL CARBON AG; опубл. 24.05.2007.

139. RU 2428395. Наноструктурированный функционально-градиентный композиционный материал и способ его получения / Румянцев В.И., Сапронов Р.Л., Мех В.А., Суворов С.А. : патентобладатель: ООО «Вириал»; опубл. 10.09.2011.

140. US2007105706 Ceramic armor/ Hsi-Ching B. Chen (US); Lester L. Begg (US); Bodjema S. Bohedba (US); заявитель GENERAL ATOMICS (US); опубл. 10.05.2007.

141. Dariel, M.P. Reaction bonded boron carbide: recent developments / M.P. Dariel, N. Frage. // Adv. in Applied Ceramics. – 2012. – Vol. 111, Is. 5-6. – p. 301-310.

142. Сверхлегкие керамические бронезащитные материалы, получаемые с применением наноструктурных механоактивированных порошков карбида бора / М.В. Кременчугский, Г.Г. Савкин, В.И. Малинов В.И. [и др.] // Российские

нанотехнологии. – 2008. – т. 3, № 3. – С. 141-146.

143. Беспалов, И.А. Экспериментальное определение времени задержки проникания высокоскоростных ударников в керамическую броню / И.А. Беспалов, В.А. Григорян, И.Ф. Кобылкин // Вопросы оборонной техники. – М, 2011. – Серия 15, Вып. 1-2. – С. 34-38.

144. US3509833 (A) – Hard faced ceramic and plastic armor / Cook R.L., патентообладатель: Goodyear Aerospace Corporation, опубл. 05.05.1970.

145. US4179979 (A) – Ballistic armor system / Cook R.L, Hampshire WJ., Kolarik R.V., патентообладатель: Goodyear Aerospace Corporation, опубл. 25.12.1979.

146. Wilkins, M. An approach to the study of light armor / M. Wilkins, C .Honodel, D. Sawle // Lawrence Radiation Laboratory, UCRL-50284. – 1967.

147. Wilkins M. Second progress report of light armor / M. Wilkins // Lawrence Radiation Laboratory, UCRL-50349. – 1967.

148. Wilkins M. Third progress report of light armor program / M. Wilkins // Lawrence Radiation Laboratory, UCRL-50460. – 1968.

149. Gooch, W.A. Overview of the development of ceramic armor technology: past, present and the future / W.A. Gooch // In: Advances in Ceramic Armor VII: Ceramic Engineering and Science Proceedings. – Vol. 32. – 2011. – doi: 10.1002/9781118095256.ch18. ISBN: 9781118059906,9781118095256.

150. Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. – Москва : Металлургия, 1977. – 216 с.

151. 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: сборник трудов научного семинара – Санкт-Петербург : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – С. 94-105. – ISBN 978-5-7422-4972-6.

152. Анастасиади, Г.П. Работоспособность броневых материалов // Анастасиади Г.П., Сильников М.В. – Санкт-Петербург : Астерион, 2004. – 621 с. ISBN 5-94856-081-3.

153. Normandia, M.J. An overview of ballistic testing methods of ceramic materials / M.J. Normandia, W. Gooch // Ceramic Armor Materials by Design. Ceramic Transactions. – 2002. – Vol. 134. – p. 113-138.

154. Laminated ceramic-titanium macrocomposite armor / M. Alme, K. Leighton, R. Franz, A. Gerk // 8th Annual Ground Vehicle Survivability Symposium. – 25-27 March 1997 at the Naval Postgraduate School. – 1997. – p. 117-119.

155. Burkins, M. U.S. Ceramic Ballistic Test Methodology and Data. / M. Burkins, W. Gooch // TTCP-WTP1 Meeting, Maribyrnong, Australia, 10 May 1995. – 1995. – p. 221-225.

156. 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.

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

158. Сапронов, Р.Л. Получение изделий из реакционноспеченного карбида кремния методом силицирования углепластиковых заготовок / Р.Л. Сапронов, С.А. Суворов, В.И. Румянцев // Огнеупоры и техн. керамика. – 2013. – № 9. – С. 3-9.

159. Silicon Carbide- and Boron Carbide-Based Hard Materials / Clemens Schmalzried [et al.] // Ceramics Science and Technology. Volume 2: Materials and Properties. – Weinheim: WILEY-VCH. – 2010. – Vol. 2, Ch.4. – p. 131-227; doi: 10.1002/9783527631735.

160. 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. науч.-техн. конф. (Минск, Беларусь, 28-30 мая 2014 г.) – Минск : Беларуская навука, 2014. – С. 53-56.

161. Исследования коррозионной стойкости и износостойкости опытных образцов подшипниковых материалов в среде высоких параметров / А.И. Анохин,

Г.Г. Африкантов Г.Г., А.В. Бугреев [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2012. – № 4. – С. 381-387.

162. Третьяков, Ю. Д. Керамика в прошлом настоящем и будущем / Ю. Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 6. – С. 53-59.

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

164. Telle, R. Mechanisms in the liquid phase sintering of boron carbide with silicon based melts / R. Telle, G. Petzow // Materials Science Monographs. – 1987. – Vol. 38, part A. – p. 961-973.

165. Barick, P. Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics / P. Barick, D.C. Jana, N. Thiyagarajan // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39, № 1. – p. 763-770.

166. Керамика на основе карбида бора полученная методом SPS спекания / А.И. Овсиенко, А.С. Осмаков, С.С. Орданьян, В.И. Румянцев // Материалы научной конференции, посвященной 185-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб., 2013. – 422 с. – С. 170-171.

167. Сравнение структуры и свойств карбида бора, производимого в ООО «Вириал» / А.И. Овсиенко, Я.Г. Дятлова, И.Н. Манина [и др.] // Сб. тезисов XX Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». – ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология». – Обнинск, 2013. – С. 225-227.

168. 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).

169. 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 научно-практической конференции "Новейшие тенденции в области конструирования и применения

баллистических материалов и средств защиты". – 15-18 сентября 2015 г., Ялта, Крым. – С. 40-41.

170. 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 научно-практической конференции "Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты". – 15-18 сентября 2015 г. – Ялта : Армоком, 2015. – С. 41-42.

171. 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 науч.-практ. симпозиума (Крым, Ялта, 19-23 сент. 2016 г.). – Ялта, 2016. – С. 16-17.

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

173. 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: Сборник тезисов докладов по итогам научно-практической конференции (Крым, Ялта, 4-8 сентября 2018 г.). – Ялта : Армоком, 2018 – С. 28-30.

174. Овсиенко, А.И. Керамика для средств бронезащиты / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // XVI Научно-практическая конференция «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты»: Сборник тезисов докладов по итогам научно-практической конференции (Крым, Ялта, 23-27 сентября 2019 г.). – Ялта : Армоком, 2019. – С. 61-63.

175. Овсиенко, А.И. Лёгкая броневая керамика / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // Сборник трудов XVIII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы разработки и применения

бронезащитных и конструкционных композитных материалов» / Под ред. Е.Ф. Харченко и В.А. Анисковича (Республика Крым, 6-10 сентября 2021г.). – Ялта : Армоком, 2021. – С. 106-108.

176. Овсиенко, А.И. Броневаая керамика для средств защиты / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев // Сборник 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.

177. 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: сборник трудов научного семинара – Санкт-Петербург : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – 244 с. – С. 84-93. ISBN 978-5-7422-4972-6.

178. 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.

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

180. Синтез порошка карбида бора полученного методом карботермического восстановления и получение керамики на его основе методом реакционного спекания / А.И. Овсиенко, Н.П. Корсунова, С.С. Орданьян, В.И. Румянцев // Сборник трудов V научно-технической конференции молодых учёных «НЕДЕЛЯ НАУКИ -2015», 25-27 марта 2015 г. – Санкт-Петербург : Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2015. – С. 119.

181. Получение порошков карбида бора методом карботермического восстановления / А.И. Овсиенко, К.А. Захарова, Н.П. Корсунова [и др.] // Сборник тезисов IV научно-технической конференции молодых ученых " НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2014". – Санкт-Петербург : Издательство СПбГТИ (ТУ), 2014 г. – С. 253.

182. 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.

183. 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.european-mrs.com/advanced-composite-materials-new-production-technologies-unique-properties-new-applications-emrs> (Дата обращения: 03.10.2017).

184. Овсиенко, А.И. Реакционноспеченный карбид бора, особенности технологии получения / А.И. Овсиенко, С.С. Орданьян, В.И. Румянцев // Материалы научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 188-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 1-2 декабря 2016 года. – Санкт-Петербург : Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2016. – С. 113.

185. Овсиенко, А.И. Композиционный материал на основе карбида бора / А.И. Овсиенко, С.С. Орданьян, В.И. Румянцев // Сборник тезисов VII Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2017» (5-7 апреля 2017 г.) – Санкт-Петербург : Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2017. – С. 50.

186. Шалагина, А.Ю. Влияние состава шихты и температуры спекания на свойства изделий из реакционно-спеченного карбида бора / А.Ю. Шалагина, А.И. Овсиенко, В.Н. Фищев // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, в рамках мероприятий, посвященных 190-летию со дня основания Технологического института (с международным участием) «НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2018» (2-5 апреля 2018 г.) – Санкт-Петербург : СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 53.

187. Шалагина, А.Ю. Особенности определения трещиностойкости реакционно-спеченного карбида бора / А.Ю. Шалагина, А.И. Овсиенко, В.Н. Фищев // Сборник тезисов VII Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2017» (5-7 апреля 2017 г.) – Санкт-Петербург : Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2017. – С. 59.

188. Шалагина, А.Ю. Фазовые преобразования в процессе спекания и эксплуатации изделий из реакционно-спеченного карбида бора / А.Ю. Шалагина, А.И. Овсиенко, В.Н. Фищев // Сборник тезисов IX научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым «НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2019» (с международным участием), 1-3 апреля 2019 г. – Санкт-Петербург : СПбГТИ (ТУ), 2019. – С. 175.

189. 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.

190. Баллистическая стойкость керамики на основе карбида бора / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян [и др.] // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов. Тезисы докладов XXI Международной научно-технической конференции», 4-7 октября 2016 г. – Обнинск : ГНЦ РФ АО «ОПП «Технология», 2017. – С. 193-195.

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

192. Шалагина, А.Ю. Влияние высокоинтенсивных динамических нагрузок на фрагментацию изделий из реакционно-спеченного карбида бора / А.Ю. Шалагина, А.И. Овсиенко, В.Н. Фищев // Материалы научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 189-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного института (технического университета) (30 ноября – 1 декабря 2017 года). – Санкт-Петербург : СПбГТИ(ТУ), 2017. – С. 40.

193. 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.

194. Boron - carbon - silicon / K. Korniyenko [et al.] // Refractory metal systems. – Springer Berlin Heidelberg. – 2009. – p. 499-534.
195. Gooch, W. A. An overview of ceramic armor applications. In: Ceramic armor material by design / W. A. Gooch ; ed. by J. W. McCauley [et al.] // American Ceramic Society. – Westerville. – 2002. – p. 3-21.
196. 35. Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Ovsienko A.I. Phase formation during reactive sintering of the B₄C–SiC–Si(Al) composite (review) // Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. – Vol. 58, Is. 6. – p. 666-672. doi: 10.1007/s11148-018-0165-9.
197. 36. Ovsienko, A.I. Ceramics based on reactively sintered boron carbide / A.I. Ovsienko, V.I. Rumyantsev, S.S. Ordan'yan // Refractories and Industrial Ceramics. – 2019. – Vol. 59, Is. 5. – p. 507-513.
198. 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.
199. The rate-dependent fracture toughness of silicon carbide- and boron carbide-based ceramics / J. Pittari, G. Subhash, J. Zheng [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 35, № 16. – p. 4411-4422.
200. Получение керамики на основе карбида бора спеканием без давления / Н.П. Булатова, А.И. Овсиенко, Я.Г. Дятлова, С.Ю. Бойков // 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. 52-52.
201. Баллистическая стойкость керамик на основе карбида бора / А.И. Овсиенко, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян [и др.] // Тезисы докладов XXI международной научно-практической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», 5-7 октября 2016 г. – Обнинск : ГНЦ РФ ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ» им. А.Г. Ромашина, 2016. – С. 193-195.
202. Zaretsky, E.B. High temperature impact response of 998 alumina / E.B. Zaretsky, // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – p.183518.

203. Bourne, N.K. Shear stress measurements in copper, iron, and mild steel under shock loading conditions / N.K. Bourne, J.C.F. Millett, I. Pickup // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 81, № 6. – p. 6019-6023.
204. Gust, W.H. Dynamic yield, compressional, and elastic parameters for several lightweight intermetallic compounds / W.H Gust, A.C Holt, E.B. Royce // *Journal of Applied Physics*. – 1973. – Vol. 44, № 2. – p. 550-560.
205. Vogler, T.J. Hugoniot and strength behavior of silicon carbide / T.J. Vogler, W.D. Reinhart, L.C. Chhabildas // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 99. – p. 023512.
206. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress / V. Domnich, S. Reyrnud, R.A. Haber, M. Chhowalla // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94. – № 11. – p. 3605-3628.
207. 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.
208. Savinykh, A.S. Dynamic Strength of Reaction Sintered Boron Carbide Ceramic / A.S. Savinykh, G.V. Garkushin, S.V. Razorenov, V.I. Rumyantsev // *Tech. Phys.* – 2015. – Vol. 60, № 6. – p. 863-868.
209. Бибик И. С. Применение карбида бора в стержнях системы управления и защиты инновационных реакторов на быстрых нейтронах / И. С. Бибик, А. И. Вальцева // *Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти профессора Данилова Н. И. (1945–2015) – Даниловских чтений (Екатеринбург, 11–15 декабря 2017 г.)*. – Екатеринбург : УрФУ, 2017. – С. 687-691.
210. Test results of boron carbide ceramics for ITER port protection / A. Shoshin, A. Burdakov, M. Ivantsivskiy [et al.] // *Fusion Engineering and Design*. – 2021. – Vol. 168, 112426. doi: 10.1016/j.fusengdes.2021.112426/
211. 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 конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (ICPAF-2024), Звенигород, 18-22 марта 2024 года*. – 278 с. – С. 278-279.

212. Тестирование, согласование и серийное производство керамики карбида бора для внутривакуумной защиты портов ИТЭР / А.А. Шошин, А.В. Бурдаков, А.И. Овсиенко [и др.]. // XX Всероссийская конференция «Диагностика высокотемпературной плазмы» Сочи, Сириус, 18-22 сентября 2023 года. – Изд. ИТЭР-Центр. – 432 с. – С. 147-148.

213. Орданьян, С.С. Многокомпонентная эвтектическая система $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-W}_2\text{B}_5$ и композиционные материалы на её основе / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, А.И. Овсиенко // Труды II-й Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений». – Киев, 2010. – С. 88.

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

215. Manufacturing $\text{B}_4\text{C}-(\text{Al}, \text{Si})$ composite materials by metal alloy infiltration / N. Frage, L. Levin, N. Frumin [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – Vol. 143. – p. 486-490.

216. Microstructure and phase relationship of aluminum boride/carbide composites / S. Salamone, M. Aghajanian, S. E. Horner [et al.] // Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites XI: Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2017. – Vol. 37, № 2. – p 183.

217. Al_3BC_3 powder: processing and synthetic mechanism / S.-H. Lee, J.S. Lee, H. Tanaka, S.-C. Choi // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92, №. 12. – p. 2831-2837.

218. Lukas, H.L. Refractory metal systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. Ch. Aluminium-boron-silicon / H.L. Lukas // Springer Berlin Heidelberg, 2009. – p. 50-62.

219. Murray, J.L. The Al-Si (aluminum-silicon) system / J.L. Murray, A.J. McAlister // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 1984. – Vol. 5, № 1. – p. 74-84.

220. Structural, mechanical, thermal and electronic properties of novel ternary carbide $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ under high pressure by DFT calculation / L. Sun, Y. Gao, K. Yoshida [et al.] // Int. J. Mod. Phys. B. – 2016. – Vol. 31, № 3. – p. 1750012-1-1750012-17.

221. Inoue, K. Synthesis of Al_4SiC_4 / K. Inoue, A. Yamaguchi // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86, № 6. – p. 1028-1030.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2621241

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ
МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА И СПОСОБ
ЕГО ПОЛУЧЕНИЯПатентообладатель: *Общество с ограниченной ответственностью
"Вириал" (RU)*Авторы: *Овсиенко Алексей Игоревич (RU), Румянцев Владимир
Игоревич (RU), Орданьян Сукас Семенович (RU), Фищев
Валентин Николаевич (RU)*

Заявка № 2016107940

Приоритет изобретения 02 марта 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 01 июня 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 02 марта 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Изrael

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11)

2 621 241⁽¹³⁾ C1

(51) МПК
 C04B 35/563 (2006.01)
 C04B 35/573 (2006.01)
 B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016107940, 02.03.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.03.2016

Дата регистрации:
01.06.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.03.2016

(45) Опубликовано: 01.06.2017 Бюл. № 16

Адрес для переписки:
194156, Санкт-Петербург, пр. Энгельса, 27, а/я
52, ООО "Вириал"

(72) Автор(ы):

Овсиенко Алексей Игоревич (RU),
 Румянцев Владимир Игоревич (RU),
 Орданьян Сукьяс Семенович (RU),
 Фищев Валентин Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 "Вириал" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: WO 2002/068373 A2, 06.09.2002. RU
 2440956 C1, 27.01.2012. RU 2531503 C1,
 20.10.2014. CN 102219536 A, 27.02.2013. WO
 2002/028801 A1, 11.04.2002.

(54) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области технической керамики, в частности к наноструктурированному композиционному материалу на основе реакционноспеченного карбида бора (B_4C), имеющему высокие параметры прочности, твердости, модуля упругости и удельной жесткости в сочетании с низким значением плотности, предназначенному для создания легких керамических бронезащитных элементов в составе конструкций брони с высокой степенью защиты, а также для изготовления износостойких изделий. Предложен наноструктурированный композиционный материал, включающий матрицу, состоящую из равномерно распределенных фаз карбида кремния, кремния и твердого раствора бора и углерода в кремнии, и не менее 65 об.% упрочняющего наполнителя из зерен карбида бора, поверхности которых практически полностью окружены матрицей и не подвергались воздействию расплава кремния в процессе пропитки, в котором фаза карбида кремния представлена зернами, более 90 % которых является субмикронными и

наноразмерными. Способ получения указанного материала включает стадии смешивания исходных порошков карбида бора двух или более фракций со средним размером зерна самой крупнозернистой фракции, не превышающим 120 мкм, и источника углерода в виде органического временного связующего и наноразмерного технического углерода с удельной поверхностью не менее 100 м²/г и зольностью не более 0,05 мас.%; формования полученной смеси; карбонизации органического связующего и пропитки пористой заготовки расплавом кремния, содержащим дополнительно элементы бора и, возможно, углерод. Процесс пропитки заготовок расплавом кремния осуществляют в диапазоне температур 1450-1500°C. Соотношение средних размеров исходных зерен карбида бора трех фракций составляет 14:6:1, при соотношении их объемных содержаний, соответственно, не менее 3,5:1,0:1,5. Указанный материал имеет модуль упругости не менее 400 ГПа, прочность не менее 280 МПа, удельную жесткость не менее 15,1×10⁶ м. 2 н. и 5 з.п. ф-лы, 7 пр., 1 табл., 2 ил.

RU 2 621 241 C1

RU 2 621 241 C1

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «Вириал»
В. И. Румянцев
27.09.2024 2024 г.



АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Овсиенко Алексея Игоревича «Ударопрочная керамика на основе карбидов бора и кремния»

ООО «Вириал» подтверждает, что использовал результаты диссертационного исследования Овсиенко А.И.

Проведенные исследования положены в основу серийного производства на базе ООО «Вириал» опытных партий броневых элементов из реакционноспеченного карбида бора и карбида кремния в соответствии с разработанными с участием А.И. Овсиенко ТУ 3988–026–23042805 и ТУ 1915-025-23042805-2012. Опытная партия броневых керамических образцов прошла успешные испытания на исследовательской базе ЗАО «НПО Специальные Материалы».

Опытно-производственный участок произвел в 2023 г. 40 т изделий по технологии, разработанной с участием А.И. Овсиенко, планируемый рост – до 100 т в год.

Разработанные состав и технология защищены патентом РФ № 2621241, правообладатель – ООО «Вириал».

Директор по производству



С.Ю. Васильев

Начальник отдела материаловедения



А.С. Осмаков