

На правах рукописи



Данилович Дмитрий Петрович

**КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ  
SiC–TiB<sub>2</sub>–(TiC, B<sub>4</sub>C, AlN)**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2019

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

Научный руководитель:

**Орданьян Сукяс Семенович**

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Официальные оппоненты:

**Макаров Николай Александрович**

доктор технических наук, профессор, профессор, заместитель заведующего кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», г. Москва

**Гаршин Анатолий Петрович**

доктор технических наук, профессор, профессор Высшей школы международных образовательных программ федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого»

Ведущая организация:

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

Защита состоится 4 июня 2019 г. в 15:30 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.230.07 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГТИ(ТУ) и на сайте организации по следующей ссылке

<http://technolog.edu.ru/university/dissovet/autoreferats/file/6545-...html>

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Справки по тел.: (812) 494-93-75; e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан            апреля 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Пантелеев Игорь Борисович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Современная тенденция создания керамоматричных композиционных материалов выдвигает такие требования к технологии, которые обеспечивали бы получение плотных объектов с сохранившимися в наноразмерном диапазоне параметрами структуры. В настоящее время интенсивно развиваются импульсные методы спекания, нацеленные на скоротечное уплотнение с минимизацией рекристаллизационных эффектов. Эти методы в сравнении со свободным спеканием, вероятно, не смогут экономически эффективно реализовать реальные керамические изделия сложной формы. Ранее было предложено очевидное решение проблемы торможения рекристаллизационного роста зерен – использование многокомпонентных порошковых смесей тугоплавких соединений, совместимых друг с другом до высоких температур. Эффект экранирования существенно усиливается при увеличении числа компонентов в спекаемом ансамбле частиц, что связано с удлинением диффузионного пути переноса массы по поверхности частиц иной природы. Рост числа компонентов более двух в эвтектических системах сопровождается дополнительным снижением  $T_{эвт}$  на 100–200 °С, что дает возможность использовать имеющиеся печи с уровнем температур 2100–2200 °С для спекания и получения набора структур для каждой композиции, в которых рационально подобраны носители свойств.

В процессе разработки керамоматричных материалов и исследования механических, электро- и теплофизических свойств следует устанавливать взаимосвязь с реализуемой структурой. Помимо эффекта ингибирования роста зерен в интервале концентраций 20–75 % компонентов при свободном спекании их смесей с размером частиц ниже некоторого критического ( $d < 100$  нм), фиксируется образование специальных межфазных границ. Их образование приводит к проявлению таких эффектов как микропластичность композиций из идеально хрупких компонентов, рост теплопроводности, высокотемпературная сверхпластичность.

**Степень ее разработанности.** В современной керамике для машиностроения широко применяются ковалентные карбиды  $B_4C$ ,  $SiC$ . Ранее было изучено взаимодействие этих карбидов с большой группой тугоплавких соединений и определены перспективные для технической керамики системы с их участием. Установлено, что взаимодействие  $B_4C$  с  $Me^d B_2$  описывается эвтектическими диаграммами состояния; системы с участием карбида кремния – системы  $SiC-Me^d B_2 (W_2 B_5)$ ,  $SiC-Me^d C$  также относятся к эвтектическим. Важно отметить, что компоненты большинства из рассматриваемых систем сосуществуют до предельных температур с  $SiC$  и углеродом. Реализуя различные структурные состояния керамической матрицы, адгезионно скрепленной с поверхностью дополнительных компонентов, возможно планомерно регулировать свойства композиций в целом.

Поэтому представляло интерес рассмотреть возможность создания керамоматричных композиционных материалов машиностроительного назначения на основе системы  $SiC-TiB_2-TiC$  ( $B_4C$ ,  $AlN$ ), полученных спеканием. Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ, шифр проекта 10.525.2014/К и при поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-03-00501А и № 14-03-31529.

**Цели и задачи.** Целью данной работы является исследование взаимодействия и разработка технологии керамоматричных композиционных материалов на основе системы  $SiC-TiB_2-TiC$  ( $B_4C$ ,  $AlN$ ).

Задачи исследования:

– теоретическое обобщение параметров взаимодействия компонентов и строе-

ние диаграмм состояния 2- и 3-компонентных систем с участием карбидов кремния и бора, а также карбида, борида титана и нитрида алюминия;

- экспериментальное опробование различных методов получения порошков композиционных материалов (из смеси оксидов и углерода, карбида бора, синтез из элементов);

- исследование и анализ структуры композиционных материалов (состав и размер фазовых составляющих, пористость, состояние межфазной поверхности) с целью установления влияния ее на свойства спеченных керамоматричных материалов;

- разработка научно обоснованных параметров технологии спеченных керамоматричных материалов с целью достижения высокого уровня функциональных свойств;

- определение комплекса физико-механических, электрофизических и трибологических свойств полученных спеченных керамоматричных материалов и прогнозирование их эксплуатационных параметров для определения областей применения.

**Научная новизна.** Теоретическими расчетами и последующими экспериментами установлено, что система  $\text{SiC-TiB}_2\text{-TiC}$  является эвтектической (состав тройной эвтектики, мольн. %:  $56 \text{ SiC} + 28 \text{ TiB}_2 + 16 \text{ TiC}$ , эвтектическая температура  $T_{\text{эвт}} = 2150 \pm 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Полученные результаты дополняют физико-химическую базу создания высокотемпературных композиционных материалов.

Система  $\text{SiC-TiB}_2\text{-TiC}$  по результатам исследований предложена как основа для создания перспективных функциональных керамоматричных материалов с регулируемой структурой и комплексом физико-механических свойств. Введение в матрицу SiC диборида титана приводит к существенному модифицированию структуры спеченной керамики (измельчению зерен матрицы), что сопровождается повышением прочности и трещиностойкости.

Предложена и экспериментально реализована технология гетерофазных материалов заданного состава в системе  $\text{SiC-TiB}_2\text{-TiC}$  совместным (*one step*) карботермическим восстановлением из смеси оксидов.

На основе изучения взаимодействия компонентов в системах  $\text{SiC-TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$  и  $\text{SiC-TiB}_2\text{-AlN}$  и оценки трибологических свойств спеченных материалов на их основе показана целесообразность применения таких материалов для изготовления износостойких деталей, покрытий.

**Теоретическая и практическая значимость.** Теоретически обоснованы параметры технологии и экспериментально реализованы методы получения керамоматричных композиционных материалов карбид кремния – диборид титана – ( $\text{TiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{AlN}$ ), на основе классической керамической технологии и методами высокоэнергетического компактирования.

Разработанные в диссертационном исследовании материалы в системе  $\text{SiC-TiB}_2\text{-TiC}$  обладают комплексом физико-механических свойств, который позволяет рекомендовать их для изготовления деталей, работающих в сложных эксплуатационных условиях (температура, среда, механические нагрузки).

Проведенные испытания композиционных керамических материалов в системах карбид кремния – диборид титана – ( $\text{TiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{AlN}$ ) показали перспективность разработки на их основе пар трения, скольжения, зафиксирован эффект снижения коэффициента трения скольжения по сравнению с изделиями из карбида кремния.

**Методология и методы исследования.** Температуру начала плавления определяли по методу Пирани-Альтертума с помощью оптического микропирометра с введением поправки на поглощение светового потока. 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 – ГОСТ 2999–75). Определение дисперсности порошков проводили с помощью лазерного дифракционного анализа на установке *Mastersizer 3000*. Модуль упругости образцов определяли динамическим методом на приборе «Звук–130». Трещиностойкость рассчитывали исходя из размера радиальных трещин, возникающих в материале при индентировании алмазной пирамидой материалов в процессе измерения их твердости. Структура материала изучалась на системе автоматического анализа изображений (микроскоп «МИМ-10» + «ВидеоТест-3.2 Морфо»), сканирующих (растровых) электронных микроскопах *Quanta 200* в комплексе с рентгеновским микроанализатором *EDAX*, модель *FP 2012/12* и *TESCAN* с микроанализатором *VEGA 3 SBH*. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре *Rigaku SmartLab 3*. Дериватографию, дилатометрию, окалиностойкость, определение тепло- и электрофизических свойств проводили по стандартизованным методикам.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Теоретические расчеты и экспериментальное определение параметров эвтектики в 3-компонентной системе SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC.
2. Методы получения керамоматричных композиционных материалов в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC (B<sub>4</sub>C, AlN), обладающие новизной и технической реализуемостью.
3. Синтез гетерофазного материала заданного состава в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC совместным (*one step*) карботермическим восстановлением из смеси оксидов.
4. Установление для разработанных керамоматричных композиционных материалов взаимосвязи параметров структуры и состава с комплексом физико-механических, электрофизических и трибологических свойств.

**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 в виде устных докладов на международной конференции по химии и химической технологии, 2007 г. (г. Ереван); международной конференции «Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы», 2008 г. (г. Киев); *17 Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie*, 2009 г. (*Hannover*); международной конференции «*HighMatTech*», 2009 г. (г. Киев); IX международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 2010 г. (Санкт-Петербург); II международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», 2010 г. (г. Киев); 4 всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011», 2011 г. (г. Москва); конференции Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) «Неделя науки», 2011 г. (Санкт-Петербург); III международной научно-практической конференции и специализированной выставке «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», 2011 г., (г. Новосибирск); II международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы», 2011 г. (г. Донецк); V международной научно-технической конференции «Полимерные композиты в триботехнике. Проблемы создания и применения, опыт эксплуатации», 2012 г. (г. Санкт-Петербург); XI конференции молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», 2012 г. (г. Санкт-Петербург); IV международной научно-практической конференции «КерамСиб-2012», 2012 г. (г. Москва); XIX

международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов», 8–11 июня 2015 г. (г. Самара).

По результатам исследований, изложенных в диссертации, опубликовано 25 печатных работ, в том числе 6 статей в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (*Web of Science, Scopus, Springer*) и 4 статьи в рецензируемых журналах по списку ВАК РФ, 15 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена обобщению современных литературных данных о методах получения, строении и свойствах компонентов системы SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC (B<sub>4</sub>C, AlN), современные представления о совместимости и диаграммам состояния граничных бинарных и трехкомпонентных системах, методах получения и физико-механических свойствах композиционных керамических материалах на их основе. В заключении к аналитическому обзору сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе описаны исходные вещества и материалы, использованные в работе, изложены основные методы проведения эксперимента и методы исследований и испытаний полученных в работе композиционных материалов.

В третьей главе проведено исследование системы SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC и получение материалов на ее основе. Повысить прочность и трещиностойкость карбидкремниевое материала возможно за счет введения в него компонентов, ингибирующих собирательную рекристаллизацию зерен SiC и затрудняющих развитие линейных трещин, приводящих к хрупкому разрушению. В данном исследовании в качестве ингибирующих компонентов использовались диборид и карбид титана.

Расчет модели тройной системы SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC выполняли на базе экспериментальных данных о строении граничных систем, для которых определены состав и температура эвтектики и имеется надежная информация о термодинамических характеристиках компонентов. Для экспериментального определения температуры и координат эвтектики в тройной системе были подготовлены составы, которые распределили вокруг расчетной эвтектики системы SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC (рисунок 1, таблица 1). Дополнительно были приготовлены смеси, соответствующие составам двойных эвтектик в исследуемой диаграмме, которые необходимы для визуального сравнения и идентификации двойных и тройной эвтектик в исследуемой системе. В изучаемой тройной системе все граничные системы – эвтектические, а компоненты характеризуются высокой термодинамической стабильностью.

Температуры плавления изученных составов 1–7 составила (°C) 2210±30, 2290±40, 2290±30, 2300±50, 2350±50, 2400±30, 2050±40 соответственно, типичные эвтектические микроструктуры представлены на рисунке 2.

Экспериментально определенная тройная эвтектика (состав, % мольн.: 56 SiC, 28 TiB<sub>2</sub>, 16 TiC,  $T_{эвт} = 2150 \pm 40$  °C) по составу близка к расчетной (состав, % мольн.: 58 SiC, 28 TiB<sub>2</sub>, 14 TiC,  $T_{эвт} = 2050$  °C), однако температура ее плавления оказалась несколько выше рассчитанной (2150 °C), ее микроструктура представлена на рисунке 3.

Структуры композиций, закристаллизованных после плавления, свидетельствуют о существовании только исходных фаз. Спеченные и закристаллизованные объекты, по данным рентгенофазового анализа, содержат исходные фазы с неизменными параметрами решетки, обладают микротвердостью, соответствующей справочным данным, что свидетельствует о практическом отсутствии взаимной растворимости компонентов.

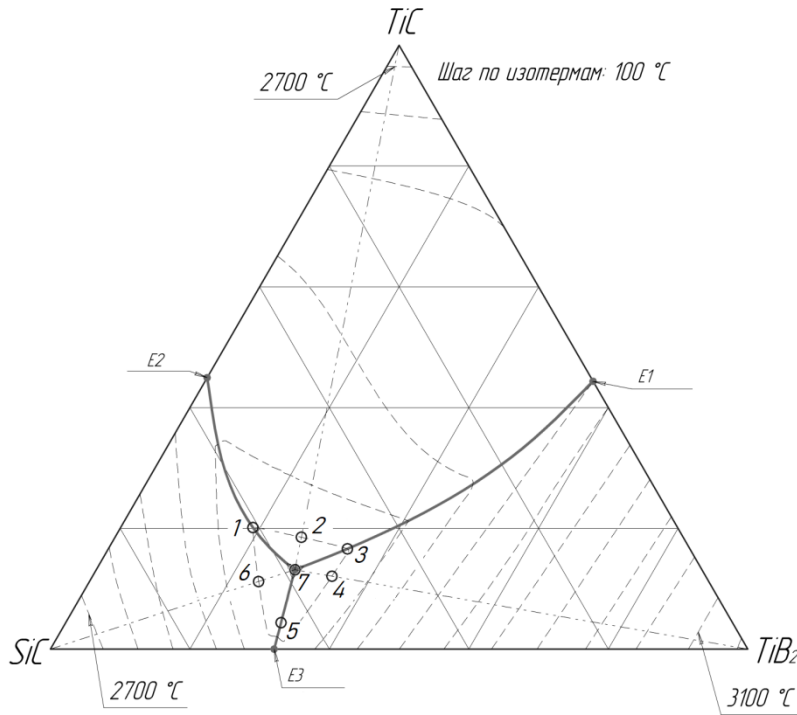
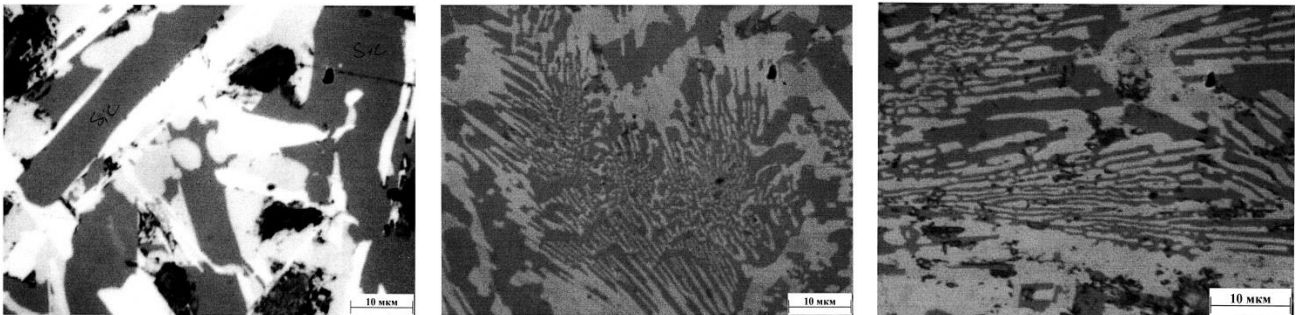


Таблица 1 – Экспериментальные составы для изучения системы SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC

Состав	Мольные доли		
	SiC	TiB <sub>2</sub>	TiC
1	0,62	0,18	0,20
2	0,55	0,27	0,18
3	0,49	0,35	0,16
4	0,54	0,34	0,12
5	0,64	0,30	0,06
6	0,64	0,25	0,11
7	0,58	0,28	0,14

Рисунок 1 – Расчетная диаграмма плавкости системы SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC и схема расположения экспериментальных точек вокруг расчетной тройной эвтектики



Состав 1

Состав 4

Состав 7

Рисунок 2 – Микроструктура плавящихся образцов в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC

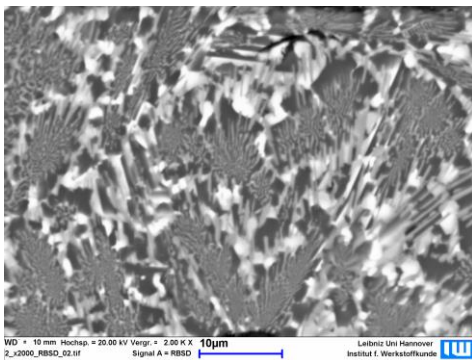


Рисунок 3 – Тройная эвтектика в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC

#### Спеченные материалы в системе SiC–TiB<sub>2</sub>.

Для синтеза и изучения свойств материалов предварительно измельченный порошок TiB<sub>2</sub> смешивали с порошком карбида кремния производства фирмы *Saint-Gobain*, прессованные образцы спекали в среде аргона при  $T = 2180$  °C.

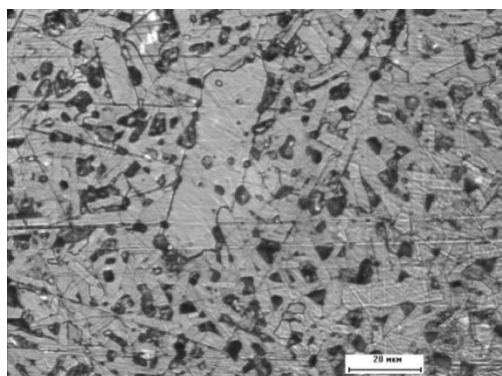
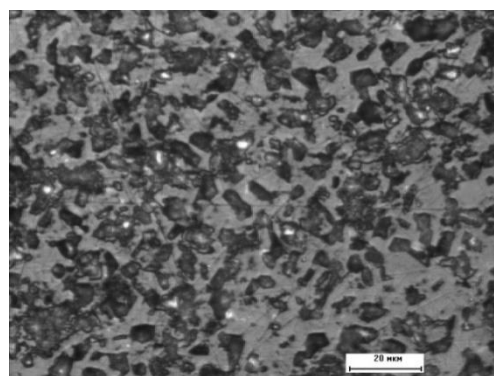
Экспериментальные составы и физико-механические свойства спеченных образцов представлены в таблице 2. Микроструктура образцов представлена на рисунке 4.

С увеличением содержания TiB<sub>2</sub> несколько повышается прочность и более чем в 2 раза возрастает трещиностойкость – до 8–10 МПа·м<sup>1/2</sup>. Некоторое снижение макроскопической твердости связано с диспергированием структуры (матрицы SiC) и повышением вклада эффектов микропластической деформации по межфазным границам.

Таблица 2 – Состав и свойства спеченных образцов в двойной системе SiC–TiB<sub>2</sub>

Состав	Содержание компонентов, % об.		$\rho$ от теор., %	$\sigma_{изг}$ , МПа	$HV$ , ГПа	$K_{1с}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
	SiC	TiB <sub>2</sub>				
SiC*	100	–	97,5	420	21,0	3,5
ST-1	95	5	98,4	435	21,8	4,3
ST-2	90	10	98,2	432	21,0	5,2
ST-3	85	15	99,2	459	21,3	5,6
ST-4	80	20	99,2	454	21,6	5,8
ST-5	75	25	99,6	489	19,5	6,7
ST-6	70	30	98,6	502	18,5	10,0
ST-7	65	35	99,6	478	19,7	7,6

SiC\* – свойства реакционноспеченного карбида кремния (для сравнения)

ST-2 90 % об. SiC–10 % об. TiB<sub>2</sub>ST-6 70 % об. SiC–30 % об. TiB<sub>2</sub>Рисунок 4 – Микроструктура спеченных материалов SiC–TiB<sub>2</sub>

Экспериментально установлено, что на основе системы SiC–TiB<sub>2</sub> возможно получение керамоматричных материалов с низкой пористостью (0,4–0,8 %), высокими значениями прочности (до 500 МПа) и коэффициента трещиностойкости (до 10 МПа·м<sup>1/2</sup>). Проведенные трибологические исследования показали, что такие материалы имеют трибологические характеристики, превосходящие таковые у промышленных образцов реакционноспеченного карбида кремния ( $f_{тр} < 0,01$ ) и перспективны для создания износостойких деталей, в частности, узлов трения, подшипников скольжения и др.

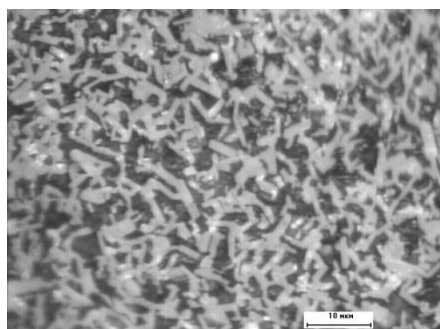
Спеченные материалы в трехкомпонентной системе SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC. Для получения материалов в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC использовалась добавка карбида титана и диборида титана суммарно в количестве 20–60 % об. при сохранении их эвтектического соотношения. Исходя из этого, экспериментальные составы выглядели следующим образом (таблица 3).

Для получения шихты составов по таблице 3 использовался карбид титана и диборид титана производства Донецкого завода химреактивов, средний размер частиц  $\approx 5$  мкм. Перемешивание и дополнительное измельчение компонентов производилось в вибромельнице в течение 70 часов в среде бензина. Прессованные образцы подвергали дополнительному обжатию на гидростате при давлении 10 ГПа и спекали в среде аргона при температурах 2100 °С, 2150 °С и 2220 °С. Физико-механические свойства спеченных образцов представлены в таблице 3. Микроструктура образцов представлена на рисунке 5.

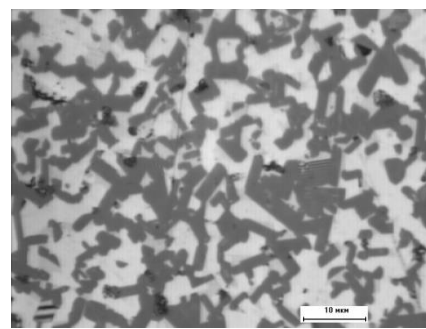


Таблица 3 – Физико-механические свойства спеченных материалов SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC

Состав	Содержание компонентов, % об.			$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$\rho$ от теор., %	$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$	$HV, \text{ГПа}$	$K_{1с}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
	SiC	TiB <sub>2</sub>	TiC						
STC–1	80	12,52	7,48	2100	79,7	170	228	18,03	4,69
				2150	92,8	254	270	22,93	5,62
				2220	84,5	220	243	16,59	7,53
STC–2	70	18,78	11,22	2100	82,8	193	200	8,66	5,00
				2150	94,8	254	282	19,40	6,52
				2220	89,4	211	230	11,16	4,04
STC–3	60	25,04	14,96	2100	94,6	349	320	10,44	5,06
				2150	98,9	387	401	23,04	8,87
				2220	98,4	370	387	19,68	6,11
STC–4	50	31,30	18,70	2100	87,4	251	272	11,13	3,90
				2150	95,3	320	334	16,88	5,33
				2220	93,5	287	309	14,75	4,61
STC–5	40	37,57	22,43	2100	89,16	290	287	15,14	3,95
				2150	95,86	437	462	20,46	5,66
				2220	94,22	332	371	19,36	4,16



Состав STC–2



Состав STC–3

Рисунок 5 – Микроструктура образцов спеченных материалов SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC

Анализ микроструктуры и физико-механических свойств позволил установить, что при оптимальной температуре спекания (2150 °С в среде аргона) возможно получение высокопрочной спеченной керамики со свойствами, превосходящими таковые реакционноспеченного карбида кремния.

Синтез материалов в системе SiC–TiC–TiB<sub>2</sub> методом карботермического восстановления из оксидов. Получение отдельных бескислородных соединений карботермическим восстановлением из оксидов является наиболее дешевым и широко распространенным способом. В данной работе изучен процесс получения материала заданного состава в системе SiC–TiC–TiB<sub>2</sub> совместным (*one step*) карботермическим восстановлением из оксидов. Синтез проводили в расчете на получение продуктов в эвтектическом соотношении, приведенном выше. Возможны два варианта исходной шихты:

- SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, C, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (вариант А);
- SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, C, B<sub>4</sub>C (вариант В);
- синтез из элементов Si, Ti, C, В (вариант С) – альтернативный способ.

Синтез по **варианту А** по уравнению реакции:



проводили в вакууме в диапазоне температур 1450–1600 °С. Полноту прохождения синтеза оценивали по остаточному содержанию кислорода и потерям массы, а также рентгенофазовым анализом. Фазовый состав синтезированного материала, начиная с 1450 °С, представлен карбидом титана, диборидом титана и карбидом кремния.

Синтез по **варианту В** по уравнению реакции:



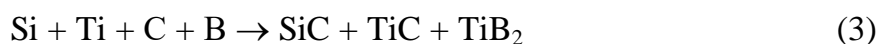
проводили в вакууме в диапазоне температур 1400–2000 °С.

С использованием дериватографического анализа установлено, что активное восстановление начинается с температуры ~1150 °С. Предполагаемый пик реакции находится в диапазоне температур 1450–1550 °С, что указывают на одностадийность и совокупность процесса. Фазовый состав материала после синтеза при 1500 °С и выше представлен исключительно ожидаемыми продуктами синтеза – TiB<sub>2</sub>, TiC, SiC. Однако карбид титана может быть представлен оксикарбидом, параметры кристаллической решетки которого очень близки к карбиду титана (при небольшом содержании кислорода).

С увеличением температуры синтеза становятся заметными эффекты рекристаллизации и роста зерен – от 100 нм при 1500 °С до 1 мкм при 2000 °С.

Как и в предыдущем варианте, с повышением температуры синтеза материал обедняется SiC. Оптимальная температура синтеза находится в диапазоне 1500÷1600 °С, где обеспечивается необходимый фазовый состав, содержание остаточного связанного кислорода ~1 % ат., размер зерен фаз до 500 нм, не происходит заметной возгонки и удаления SiC из материала.

Синтез по **варианту С** (из элементов) по уравнению реакции:



проводили в вакууме в диапазоне температур 1450–1600 °С. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что при 1600 °С синтез практически завершается и конечный продукт состоит из требуемых фаз – SiC, TiC, TiB<sub>2</sub>.

Спекание композиционной керамики с использованием продуктов совместного синтеза. Из порошков, полученных по всем трем вариантам (А, В и С), готовили образцы для физико-механических испытаний спеканием различными способами:

- спекание при 1800–2000 °С в среде аргона;
- горячее прессования при давлении 35 МПа и температуре 1900 °С;
- спекание при сверхвысоких давлениях (СВД) при давлении 4 ГПа и температуре ориентировочно до 1900 °С, с выдержкой 30 секунд.

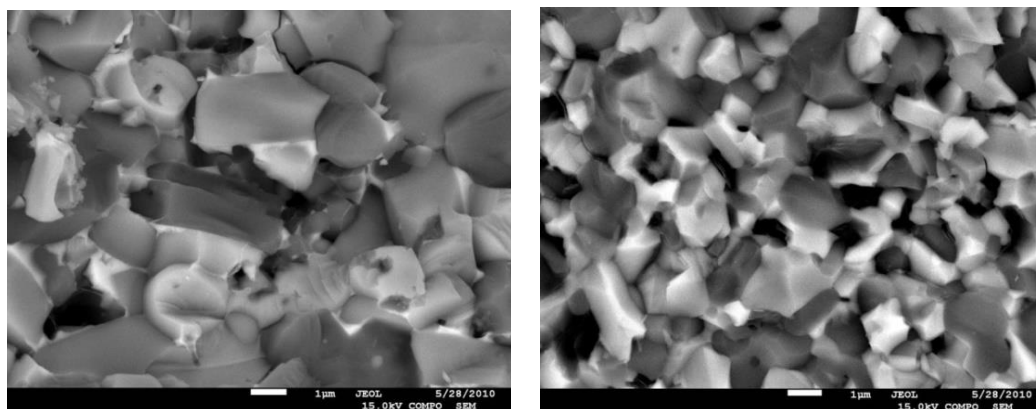
В таблице 4 представлены физико-механические свойства спеченных керамических материалов в системе SiC–TiC–TiB<sub>2</sub>, полученных различными методами.

Физико-механические свойства спеченных керамик из порошков полученных совместным синтезом из оксидов и химических элементов, сопоставимы друг с другом, однако по экономическим показателям предпочтителен синтез из оксидов. Применение спекания при высоких давлениях не дает ощутимых преимуществ и не может быть рекомендовано к внедрению в промышленность. По сравнению со свободным спеканием, горячим прессованием удалось достичь увеличения плотности и

прочности спеченных материалов. Размер зерна горячепрессованных материалов не превышает 2 мкм, тогда как при свободном спекании зерна вырастают до размеров 5 мкм (рисунок 6); при этом можно отметить, что спеканием при температуре 2000 °С можно получить материалы не уступающие по свойствам горячепрессованным.

Таблица 4 – Свойства композиционных керамик в системе SiC–TiC–TiB<sub>2</sub>, полученные из порошков совместного синтеза по режимам А, В и С

Режим синтеза	Вид спекания	$\rho$ от теор., %	$\sigma_{изг}$ , МПа	$HV$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
А	СВД	93,5	–	20,1	6,5
А	Горячее прессование	97,3	460	23,7	6,1
В	Спекание при 1800 °С	97,0	443	17,4	7,9
В	Спекание при 1900 °С	98,1	464	17,3	7,6
В	Спекание при 2000 °С	98,5	462	21,3	8,4
В	Горячее прессование	99,1	610	22,2	4,9
С	СВД	95,2	–	21,3	7,3
С	Горячее прессование	98,2	440	22,6	6,7



а – спекание при 2000 °С

б – горячее прессование

Рисунок 6 – Микроструктура керамик в системе SiC–TiC–TiB<sub>2</sub>, полученных из порошков совместного синтеза по режиму В спеканием и горячим прессованием

В четвертой главе приведены результаты по синтезу и исследованиям структуры, морфологии, физико-механических (в том числе высокотемпературных) и трибологических свойств керамоматричных композиционных материалов в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C. Все компоненты в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C характеризуются термодинамической совместимостью и эвтектическим характером взаимодействия. Для определения возможности получения плотной керамики в данной системе твердофазным спеканием без применения внешнего давления был выбран диапазон составов, представленный в таблице 5.

Прессование образцов осуществляли в два этапа: предварительное прессование в стальной пресс-форме при давлении  $P = 100$  МПа и окончательное уплотнение с помощью гидростатического обжатия при давлении  $P = 1$  ГПа. Далее образцы после сушки спекали при температуре 2000–2250 °С в среде аргона. Свойства спеченных материалов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-механические свойства спеченных материалов в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C

Состав	Содержание компонентов, % об.			$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$\rho$ от теор., %	$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$	$HV, \text{ГПа}$	$K_{1с}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
	SiC	TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C						
STB–1	12,5	12,5	75	2050	78,6	–	–	–	–
				2100	90,2	188	245	30,1	3,2
				2150	92,3	191	329	30,8	5,1
				2200	91,9	–	–	30,3	5,8
STB–2	22,5	22,5	55	2050	76,7	–	–	–	–
				2100	95,4	219	285	29,7	6,5
				2150	96,7	189	374	30,1	7,2
				2200	97,1	–	–	29,5	7,1
STB–3	55	22,5	22,5	2100	90,6	205	273	21,2	3,6
				2150	95,5	279	391	25,3	7,3
				2200	96,4	142	286	25,5	6,5
STB–4	22,5	55	22,5	2100	91,1	312	439	26,4	7,2
				2150	95,5	128	276	27,6	7,7
				2200	80,8	–	–	–	–
STB–5	75	12,5	12,5	2150	96,0	217	349	23,3	6,5
				2200	92,8	174	307	22,6	5,7
STB–6	12,5	75	12,5	2050	93,7	320	479	27,0	6,6
				2100	94,6	352	429	27,3	6,2
				2150	93,2	295	390	27,1	5,7
				2200	85,8	–	–	–	–
STB–7	42,5	15	42,5	2100	92,9	210	270	26,8	6,2
				2150	92,6	330	327	25,3	7,3
				2200	92,2	300	305	26,4	6,8
STB–8	15	42,5	42,5	2050	84,5	217	331	–	–
				2100	97,5	462	421	30,0	5,8
				2150	97,9	123	287	30,1	7,1
				2200	87,8	–	–	–	–
STB–9	42,5	42,5	15	2050	94,6	488	423	25,4	6,6
				2100	95,8	424	399	25,7	7,9
				2150	96,4	459	425	25,3	7,3
				2200	90,3	270	353	24,6	5,1
STB–10	33,3	33,3	33,3	2100	96,6	404	400	27,9	6,0
				2150	96,3	261	358	27,8	7,6
				2200	96,4	275	375	27,1	6,5

Наибольшая рекристаллизация зафиксирована для составов с большим содержанием диборида титана (например, для состава STB–6, температура спекания 2200 °C, размер зерна TiB<sub>2</sub> составлял 20–60 мкм). Наибольшая прочность при изгибе характерна для составов STB–8 и STB–9, обладающих наименьшей пористостью, более равномерной и мелкозернистой структурой. Состав STB–1, с наибольшим содержанием карбида бора, показал, как и ожидалось, наибольшую твердость, однако трещиностойкость и предел прочности при изгибе оказались минимальными среди всех составов.

В работе была изучена температурная зависимость прочностных характеристик керамики в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C, для чего дополнительно подготовлены образцы 4 составов:

- состав STB–I – эвтектический состав;
- состав STB–II – эквиобъемный состав;
- состав STB–III – состав, лежащий на середине линии, соединяющей тройную эвтектику системы SiC–TiB<sub>2</sub>–V<sub>4</sub>C и двойную эвтектику системы TiB<sub>2</sub>–V<sub>4</sub>C;
- состав STB–IV – состав, лежащий на середине линии, соединяющей тройную эвтектику системы SiC–TiB<sub>2</sub>–V<sub>4</sub>C и двойную эвтектику системы SiC–TiB<sub>2</sub>.

Образцы после спекания в среде аргона при температуре 2050–2100 °С характеризуются высокой пористостью. Получение плотноспеченных материалов на основе системы SiC–TiB<sub>2</sub>–V<sub>4</sub>C свободным спеканием затруднено узким интервалом спекания, близким к температуре плавления эвтектического состава и высокой склонностью материала к рекристаллизации. Этих недостатков лишен метод горячего прессования.

Образцы, полученные горячим прессованием при температуре 2100 °С, показали большую плотность и дальнейшие измерения механических свойств проводили на образцах, приготовленных методом горячего прессования. Свойства материалов, полученных горячим прессованием, представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Свойства материалов, полученных горячим прессованием

Состав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho$ от теор., %	$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	$E$ , ГПа	$HV$ , ГПа	$K_{1c}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
STB–I	2,91	96,3	478	458	30,3	7,2
STB–II	2,97	93,9	236	426	29,1	7,3
STB–III	2,69	91,0	305	325	31,5	6,5
STB–IV	3,09	93,8	149	455	27,4	7,3

Окалиностойкость образцов составов STB–(I÷IV), полученных горячим прессованием, определяли при температуре 1300 °С. Критерием окалиностойкости служило удельное изменение массы при окислении за определенный период времени. Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 7.

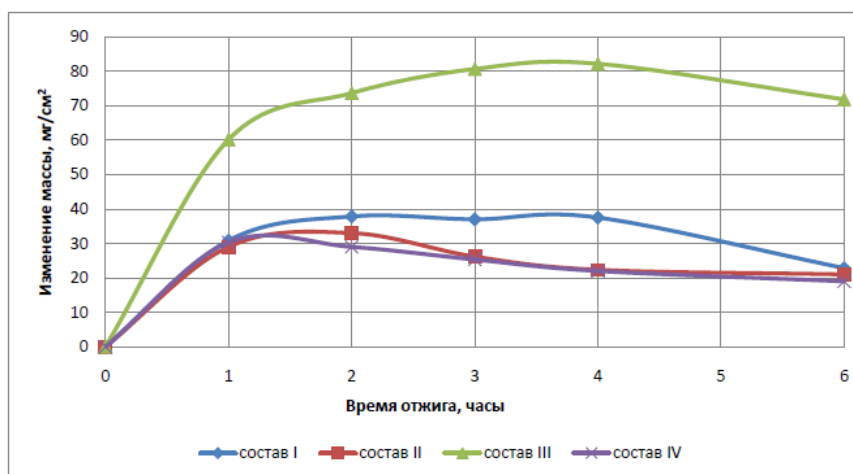


Рисунок 7 – Окалиностойкость (изменение массы) образцов при температуре 1300 °С

За исключением состава STB–III, образцы керамик в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–V<sub>4</sub>C подвержены незначительному окислению, привес за 6 часов составил не более 3,5 %. Фиксируемое изменение массы обусловлено приростом массы за счет окисления бескислородных соединений и убылью массы за счет выделения газообразного CO<sub>2</sub> в случае окисления SiC и V<sub>4</sub>C и преимущественным испарением оксида бора при окислении V<sub>4</sub>C и TiB<sub>2</sub>. Выделение газообразного CO<sub>2</sub> не приводит к общему уменьшению

массы, поскольку замена атома углерода в  $\text{SiC}$  и  $\text{B}_4\text{C}$  атомами кислорода приводит к увеличению молекулярной массы оксидов относительно исходных соединений. Скорость испарения оксида бора зависит от температуры и степени связанности с оксидом кремния в боросиликатное стекло. По данным РФА, на окисленной поверхности составов STB-II и STB-III кристаллические фазы представлены оксидом титана в высшей степени окисления – рутилом и промежуточными оксидами  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_{2,5}\text{O}_3$ . Кристаллических фаз оксидов кремния и бора не зафиксировано, что может свидетельствовать об их полном переходе в боросиликатное стекло.

Испытания по определению высокотемпературной прочности проводили на установке оригинальной конструкции, позволяющей испытывать образцы на изгиб при температурах до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе. По полученным данным была построена температурная зависимость предела прочности при изгибе для материалов системы  $\text{SiC-TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ , которая представлена на рисунке 8.

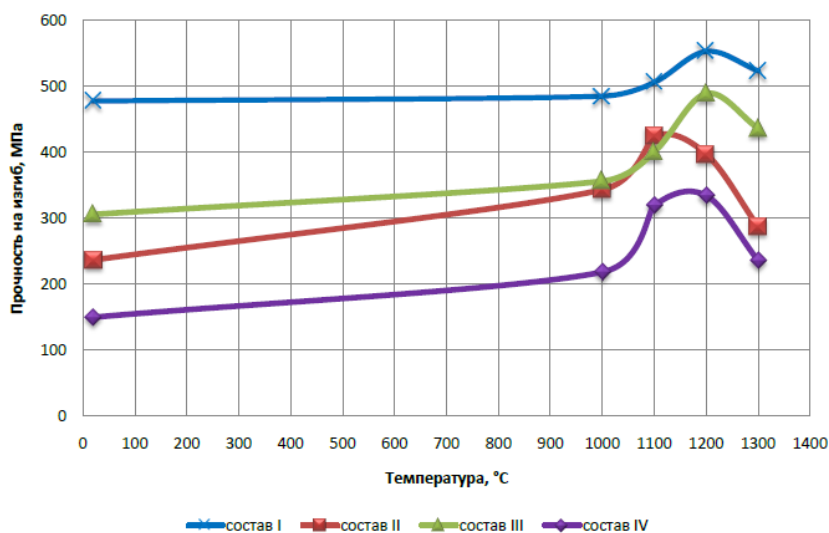


Рисунок 8 – Температурная кривая прочности при изгибе образцов в системе  $\text{SiC-TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$

В диапазоне температур  $1000\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$  образцы всех исследованных составов демонстрируют экстремум прочности на изгиб. При этих температурах в материалах рассматриваемой системы проявляются механизмы пластического течения, которые вызваны увеличением пластичности межзеренных границ. При температурах до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  эффект пластической деформации по межзеренным границам проявляется незначительно и материалы характеризуются хрупким разрушением, при этом прочность изменяется незначительно. При температуре свыше  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается значительное снижение прочности вследствие термического разупрочнения.

Наибольшими значениями прочности в рассматриваемой системе обладает состав STB-I, в котором компоненты находятся в эвтектическом соотношении. Максимум прочности достигается при температуре  $1100\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$  и составляет  $553\text{ МПа}$ . Это можно объяснить тем, что материал данного состава обладает структурой с наименьшим размером зерна, а также самым высоким уровнем физико-механических свойств среди всех выбранных составов.

В работе изучена температурная зависимость удельного электрического сопротивления, которая осуществлялись на установке ВП-001 (ГИПХ) в интервале температур  $20\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Трибологические испытания керамических композиционных материалов в системах  $\text{SiC-TiB}_2\text{-TiC}$  и  $\text{SiC-TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ . Образцы для испытаний получали методами свободного спекания и горячего прессования, оценены трибологические свойства

трибопар керамика / керамика. Эволюция структуры материалов в процессе испытаний оценивалась с помощью растровой электронной микроскопии и методом профилометрии. Коэффициент трения скольжения измеряли в режимах сухого трения, трения в воде и трения со смазкой с маслом «ЦИАТИМ-202». Трибологические характеристики представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Значение коэффициента трения скольжения при различных условиях испытаний для SiC и материалов в системах SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC, SiC–TiB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C

Материалы пары трения				Сухое трение	Вода	Масло «ЦИАТИМ-202»
Компоненты, % мас.						
SiC	TiB <sub>2</sub>	TiC	B <sub>4</sub> C			
100	–	–	–	0,14	0,2	0,17
73,5	16	10,5	–	0,21	0,12	0,11
51	30	19	–	0,23	0,12	0,09
31,5	41,5	27	–	0,37	0,11	0,08
23	47	30	–	0,32	0,35	0,14
29	24	–	47	0,13	0,21	0,16
44	24,5	–	31,5	0,85	0,18	0,12
13	27,5	–	59,5	0,22	0,2	0,16
43	32,5	–	24,5	0,36	0,13	0,12

Проведенные испытания показали перспективность разработки на основе таких материалов пар трения скольжения. Для ряда составов зафиксирован коэффициент трения скольжения в режиме смазки ниже такового для твердофазноспеченного карбида кремния. Коэффициент износа данных материалов снижается по мере увеличения твердости материала.

В пятой главе приведены результаты по синтезу и исследованиям структуры, морфологии, физико-механических и трибологических свойств керамоматричных композиционных материалов в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–AlN.

Все компоненты системы SiC–TiB<sub>2</sub>–AlN имеют близкие и небольшие по величине коэффициенты термического расширения и относительно высокую теплопроводность, несмотря на существенное различие электронного строения. Расчеты критерия термостойкости показывают возможность получения на основе этой системы керамики, обладающей высоким сопротивлением к термическим напряжениям в условиях градиента температур. Дополнительной возможностью в таких гетерофазных керамиках является регулирование структуры за счет варьирования состава и дисперсности компонентов.

Бинарные системы, ограничивающие трехкомпонентную систему SiC–TiB<sub>2</sub>–AlN, совместимы в широком интервале температур. Система SiC–TiB<sub>2</sub> – эвтектическая, система SiC–AlN, при условии достижения термодинамического равновесия, описывается как система с неограниченной взаимной растворимостью, однако в реальных условиях спекания порошков SiC и AlN с  $d_{cp} = 1$  мкм реализуется гетерофазная структура. Диборид титана совместим с AlN до 2100 °С в среде аргона. Следовательно, вероятность образования новых фаз в данной тройной системе невелика. Следует лишь отметить возможную высокотемпературную диссоциацию AlN, которая может сопровождаться образованием BN, TiN.

Для исследования строения тройной системы помимо ранее описанных порошков был использован порошок ультрадисперсного плазмохимического AlN. Экспериментальные составы приведены в таблице 8.

Опытные образцы для предотвращения диссоциации AlN спекали в засыпке, состоящей из 85 % мас. SiC и 15 % мас. AlN в среде аргона в интервале температур 2000–2150 °С. Фазовый состав спеченных образцов представлен исходными компонентами. Размер фазовых составляющих, в первую очередь для SiC, во всех образцах составляет 3–6 мкм, хорошо дифференцируемые зерна TiB<sub>2</sub> не превышает 1,5–2,5 мкм.

Минимальная пористость (таблица 8) для всех составов достигается после спекания при 2050 °С. Важно отметить, что повышенное содержание TiB<sub>2</sub>, отличающегося более крупным размером частиц, приводит к большей пористости (таблица 8, состав STA–1). Для активации процесса уплотнения необходим подъем температуры: спекание при 2100 °С в этом случае сопровождается снижением плотности, вероятно, вызванная диссоциацией AlN. Составы же с повышенным содержанием SiC (таблица 8; состав STA–3), тем не менее, спекаются до плотности 95 % от теоретической и характеризуются пределом прочности при изгибе 320 МПа, модулем упругости 400 ГПа.

Таблица 8 – Свойства спеченных материалов в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–AlN

Состав	Содержание компонентов, % об.			$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$\rho$ от теор., %	$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$
	SiC	TiB <sub>2</sub>	TiC				
STA–1	60	20	20	2000	71,8	94	–
				2050	81,8	120	290
				2100	76,8	115	275
STA–2	80	10	10	2000	84,1	–	–
				2050	93,1	215	340
				2100	90,6	220	300
STA–3	80	15	5	2000	87,0	–	–
				2050	94,8	320	400
				2100	92,7	285	395
STA–4	75	15	10	2000	83,5	–	–
				2050	93,6	260	310
				2100	90,3	215	290

Выявленное неоднозначное влияние вводимого TiB<sub>2</sub> в присутствии AlN стимулировало проведение исследования свойств спеченной керамики в граничной системе SiC–AlN (таблица 9), образцы которой получали по описанной выше технологии. РФА показал, что в спеченных образцах присутствуют исходные фазы SiC, AlN, а также не исключается образование твердых растворов на их основе.

Таблица 9 – Состав и свойства спеченных материалов в системе SiC–AlN

Состав	Содержание компонентов, % об.		$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$\rho$ от теор., %	$E, \text{ГПа}$
	SiC	AlN			
SA–1	98	2	2100	99,6	422
SA–2	96	4	2100	99,4	412
SA–3	90	10	2100	99,3	390
SA–4	80	20	2050	99,9	360
SA–5	70	30	2050	99,8	330
SA–6	60	40	2050	99,7	316



Исследование микроструктуры показало закономерное уменьшение размера зерен матричной фазы (SiC) по мере увеличения объемного содержания AlN. В соответствии с этим проявляется эффект Петча-Холла – при содержании до 30 % об. AlN фиксируется рост прочности при изгибе до значения  $\sigma_{изг} > 460$  МПа. Динамический модуль упругости закономерно уменьшается при увеличении содержания AlN.

Керамика SiC–AlN представлена фазами с существенно отличающейся твердостью:  $HV_{SiC} = 31$  ГПа,  $HV_{AlN} = 12,5$  ГПа. Полученные результаты позволяют рекомендовать такую керамику для изготовления износостойких деталей, работающих в жидких средах, в которых продукты износа, подвергаясь гидратации, снижали бы коэффициент трения, способствовали улучшению трибологических характеристик. С этой целью были проведены трибологические исследования по стандартной методике в воде и определены коэффициенты трения в одноименных парах в зависимости от нагрузки, скорости вращения (рисунок 9).

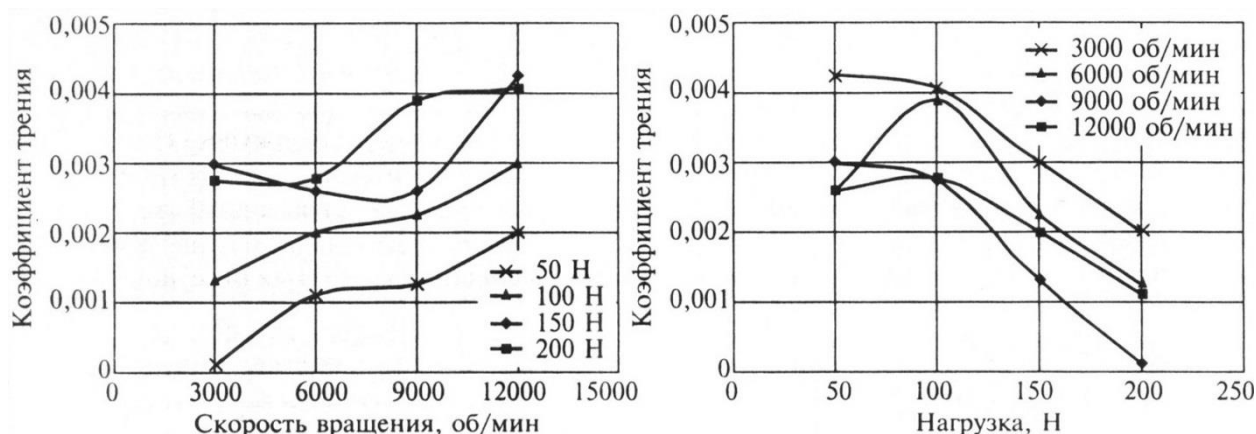


Рисунок 9 – Результаты трибологических испытаний материала SA2

Полученные результаты подтверждают возможность применения керамоматричного материала в системе SiC–AlN для изготовления износостойких деталей, покрытий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа научно-технической литературы установлены и обобщены термодинамическая совместимость и основные параметры взаимодействия компонентов и строение диаграмм состояния 2- и 3-компонентных систем с участием карбидов кремния и бора, а также карбида и борида титана и нитрида алюминия.

2. Теоретически и экспериментально установлено, что система SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC имеет эвтектический характер (состав тройной эвтектики, мольн. %: 56 SiC + 28 TiB<sub>2</sub> + 16 TiC, эвтектическая температура  $T_{эвт} = 2150 \pm 40$  °С). Полученные результаты являются физико-химической базой создания высокотемпературных керамоматричных композиционных материалов с заданным комплексом свойств.

3. Изучение и анализ структуры разработанных керамоматричных материалов в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–TiC показал их перспективность для изготовления деталей, работающих в сложных трибологических условиях. Введение TiB<sub>2</sub> в матрицу карбида кремния приводит к существенному модифицированию структуры и свойств керамики (увеличению дисперсности зерен карбида кремния и повышением вклада эффектов микропластической деформации по межфазным границам), что сопровождается повышением прочности (до 500 МПа) и трещиностойкости (до  $10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ) при общей пористости 0,4–0,8 % об.

4. Исследование процессов совместного (*one step*) карботермического восстановления смеси оксидов и углерода, карбида бора, синтез из элементов и последующего горячего прессования позволило разработать научно обоснованные параметры технологии спеченных керамоматричных материалов с мелко дисперсной ( $\leq 2$  мкм) структурой для различных областей применения в широком интервале температур. Спеканием при температуре 2000 °С получены материалы с прочностью до 500 МПа, не уступающие по физико-механическим свойствам горячепрессованным.

5. Изучено взаимодействия компонентов в системах SiC–TiB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C и SiC–AlN, полученные на их основе керамоматричные материалы обладают прочностью до 460 МПа и низким коэффициентом трения скольжения (0,001–0,004), что позволяет рекомендовать такие материалы для изготовления износостойких деталей и защитных покрытий.

### Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

#### Статьи

1. Орданьян, С.С. Керамоматричные материалы в системе SiC–TiB<sub>2</sub>–AlN / С.С. Орданьян, Д.П. Данилович, В.И. Румянцев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 10. – С. 3–7.

2. Данилович, Д.П. Система SiC–TiC–TiB<sub>2</sub> как основа керамоматричных композиционных материалов / Д.П. Данилович, С.С. Орданьян, В.И. Румянцев // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 4. – С. 42–47.

3 Орданьян, С.С. О некоторых тройных системах с участием тугоплавких соединений как основе композиционных керамоматричных материалов / С.С. Орданьян, Д.П. Данилович, Д.Д. Несмелов, В.И. Румянцев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 7–8. – С. 21–25.

4. Кузнецова, О.С. Кинетика изнашивания керамик/О.С. Кузнецова, Д.П. Данилович, С.С. Орданьян, Ю.А. Фадин//Вопросы материаловедения. – 2012. –№ 4 (72). – С. 370–375.

5. Ordan'yan, S.S. Nonoxide High-melting Point Compounds as Materials for Extreme Conditions / S.S. Ordan'yan, S.V. Vikhman, D.D. Nesmelov, D.P. Danilovich, I.B. Panteleev // Advances in Science and Technology. – 2014. – V. 89. – P. 47–56.

6. Орданьян, С.С. Системы SiC–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> – основа новых керамических материалов / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Д.Д. Несмелов, Д.П. Данилович // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 10. – С. 37–41.

7. Данилович, Д.П. Высокотемпературные свойства керамики на основе диборида титана и карбидов кремния и бора/Д.П. Данилович, Р.А. Каюмов, И.З. Мухамедова//Вестник Казанского технологического университета, 2014, № 9, С. 28-30.

8. Chalgin, A.V. Principles of Technology and Mechanical Properties of Structural Ceramics Based on the Ternary System SiC–B<sub>4</sub>C–CrB<sub>2</sub>/A.V. Chalgin, S.V. Vikhman, S.S. Ordan'yan, D.P. Danilovich, M.V. Nechaeva//MRS Proceedings, 2015, № 1765, P. 11-16.

9. Орданьян, С.С. О строении систем SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе/С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, Д.П. Данилович, Ю.П. Удалов// Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. № 4. – С. 41-50.

10. Ordan'yan, S.S. Revisiting the structure of SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> systems and prospects for the development of composite ceramic materials based on them/S.S. Ordan'yan, D.D. Nesmelov, D.P. Danilovich, Yu. P. Udalo// Russian journal of non-ferrous metals. – 2017. T. 58, № 2. – С. 545-551.

## Тезисы докладов

11. Данилович, Д.П. Система SiC–TiC–TiB<sub>2</sub> и износостойкие материалы на её основе / Д.П. Данилович, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // Международная конференция по химии и химической технологии, 22–25 окт. 2007 г., г. Ереван. – 2007. – С. 80–81.
12. Данилович, Д.П. Структура и механо-трибологические свойства гетерофазной керамики на основе SiC / Д.П. Данилович, В.И. Румянцев, А.С. Осмаков, Г.А. Пономаренко // Международная конференция «Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы», 27–29 мая 2008 г., г. Киев. – 2008. – С. 139.
13. Danilovich, D. Joint synthesis of components in the system TiC–TiB<sub>2</sub> / D. Danilovich, N. Luzhkova, S. Ordan'yan, Fr.-W. Bach, M. Jendras, C. Hübsch // 17 Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 09–12 März 2009, Hannover, Deutschland. – 2009. – P. 116–117.
14. Danilovich, D. Microstructure and mechanical properties of ceramic materials in the system SiC–TiC–TiB<sub>2</sub> / Danilovich, D., Ordan'yan S., Tkach K. // 17 Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 09–12 März 2009, Hannover, Deutschland. – 2009. – P. 116.
15. Данилович, Д.П. Совместный синтез компонентов в системе TiC–TiB<sub>2</sub>–SiC / Д.П. Данилович, А.П. Лужкова, С.С. Орданьян // Международная конференция «HighMatTech», 19–23 окт. 2009 г., Киев. – 2009. – С. 79.
16. Данилович, Д.П. Совместный синтез компонентов в системе SiC–TiC–TiB<sub>2</sub> / Д.П. Данилович, А.П. Лужкова, С.С. Орданьян, М.В. Томкович // IX международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 22–23 апр. 2010 г., СПб. – 2010. – Т. 1. – С. 369–370.
17. Данилович, Д.П. О некоторых тройных системах с участием тугоплавких бескислородных соединений / Д.П. Данилович, С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов // II-я международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений», 18–20 мая 2010 г., Киев. – 2010. – С. 25.
18. Данилович, Д.П. Композиционная керамика в системе TiC–TiB<sub>2</sub>–SiC с использованием продуктов совместного синтеза компонентов / Д.П. Данилович, А.П. Лужкова, С.С. Орданьян // Четвертая всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2011», 1–4 марта 2011 г., М. – 2011. – С. 491.
19. Данилович, Д.П. Высокотемпературная прочность керамических материалов в системе SiC–V<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> / Д.П. Данилович, К.Л. Ткач, С.С. Орданьян // Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки – 2011» Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 30 марта – 1 апреля 2011 г., СПб. – 2011. – С. 63.
20. Данилович, Д.П. Керамика в системе SiC–TiC–TiB<sub>2</sub> на основе совместно синтезированных порошков / Д.П. Данилович, С.С. Орданьян, А.С. Гореликова // III Международная научно-практическая конференция и специализированная выставка «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», 14–16 сент. 2011 г., г. Новосибирск. 2011. – С. 93.
21. Данилович, Д.П. Температурная зависимость прочностных характеристик керамики в системе SiC–V<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> / Д.П. Данилович, К.Л. Ткач, С.С. Орданьян // II Международная научно-техническая конференция «Функциональные и конструкционные материалы» 15–16 нояб. 2011 г., г. Донецк, Украина. – 2011. – С. 17.
22. Данилович, Д.П. Кинетика изнашивания керамик / Д.П. Данилович, О.С. Кузнецова, С.С. Орданьян, Ю.А. Фадин // V Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты в триботехнике. Проблемы создания и применения. опыт эксплуатации», 30 мая – 1 июня 2012 г., СПб. – 2012. – С. 8.

23. Данилович, Д.П. Трибологические свойства керамических материалов в системах  $\text{SiC-TiC-TiB}_2$  и  $\text{SiC-B}_4\text{C-TiB}_2$  / Д.П. Данилович // Одиннадцатая конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», 20–22 июня 2012 г., СПб. –2012. – С. 70–71.

24. Данилович, Д.П. Трибологические характеристики композиционных керамических материалов в системах  $\text{SiC-B}_4\text{C-TiB}_2$  и  $\text{SiC-TiC-TiB}_2$  / Д.П. Данилович, О.С. Кузнецова, С.С. Орданьян, Ю.А. Фадин, В.Ю. Астахова // IV Международная научно-практическая конференция «КерамСиб 2012», 01–02 нояб. 2012 г., М. – 2012. – С. 79–80.

25. Захарова, В.А. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления материалов в системе  $\text{SiC-B}_4\text{C-TiB}_2$  / В.А. Захарова, С.С. Орданьян, Д.П. Данилович//XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов», 8-11 июня 2015 г., г. Самара, С. 158.