

УДК 546.271

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИКИ $B_4C/ZrB_2$ МЕТОДОМ КАРБИДОБОРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

© 2024 г. Т. С. Гудыма<sup>1,\*</sup>, Р. Р. Хабиров<sup>1</sup>, Ю. Л. Крутский<sup>1</sup>, Н. Ю. Черкасова<sup>1</sup>,  
А. Г. Анисимов<sup>2</sup>, А. О. Семенов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО Российской академии наук, пр. Ак. Лаврентьева, 15,  
Новосибирск, 630090 Россия

<sup>3</sup>Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: gudymatan@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 17.07.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

В работе рассмотрен карбидоборный синтез композиционной керамики  $B_4C/ZrB_2$ . Керамика была получена прессованием порошковых смесей  $B_4C+ZrB_2$ , а также методом реакционного прессования. Содержание фазы  $ZrB_2$  составляло 10–30 мол.%. Выявлено, что увеличение содержания  $ZrB_2$  снижает открытую пористость и увеличивает относительную плотность композиционной керамики. Визуальный анализ показал, что одновременное проведение карбидоборного синтеза и горячего прессования позволяет получить материал  $B_4C/10$  мол.% $ZrB_2$  с равномерно распределенными зернами  $ZrB_2$  в объеме фазы  $B_4C$ . Микротвердость и вязкость разрушения такого материала составляли 38.3 ГПа и 3.9 МПа  $m^{0.5}$  соответственно. Относительная плотность составляла 99.9%. В случае горячего прессования предварительно синтезированной порошковой смеси подобные результаты достигались при более высоком содержании модифицирующей добавки, соответствующем 30 мол.% диборида. Показано, что композиционная керамика, содержащая 30 мол.%  $ZrB_2$ , обладает более высоким сечением поглощения тепловых нейтронов по сравнению с немодифицированной керамикой.

**Ключевые слова:** диборид циркония, нановолокнистый углерод, карбид бора, композиционная керамика

DOI: 10.31857/S0002337X24080111, EDN: LMVLUU

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет интерес к керамическим материалам с высокой стойкостью к ударным нагрузкам. К таким материалам относится карбид бора  $B_4C$ .  $B_4C$  обладает такими характеристиками, как высокая твердость (до 50 ГПа), низкая плотность (2.52 г/см<sup>3</sup>).  $B_4C$  нашел применение в системе контроля и защиты атомных реакторов в качестве поглощающего материала. Благодаря большому содержанию бора керамика  $B_4C$  имеет высокое сечение поглощения тепловых нейтронов. Ограничено применение  $B_4C$  для производства

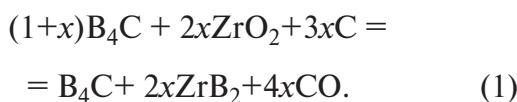
керамических изделий вызвано его недостаточной способностью к спеканию и относительно низкой вязкостью разрушения (до 4 МПа  $m^{0.5}$ ) [1, 2].

Одним из способов решения вышеуказанной проблемы является введение добавок диборидов переходных металлов [3, 4]. В ряде исследований в качестве добавки использовали диборид циркония  $ZrB_2$ . Данный материал характеризуется высокими температурой плавления (~3200°C) и микротвердостью (~21 ГПа) [5–7].

Авторы большинства научных работ, описывающих процесс получения кера-

мики  $B_4C/ZrB_2$ , в качестве реагентов использовали готовые коммерческие порошки  $B_4C$  и  $ZrB_2$  [8–11]. Однако дибориды переходных металлов с высокой степенью чистоты имеют высокую стоимость. В связи с этим активно развиваются технологические решения, связанные с использованием более дешевых реагентов, например оксидов, для карбидоборного синтеза фазы модифицирующей добавки непосредственно в процессе компактирования. Относительно широко освещена реализация данного подхода при изготовлении керамики  $B_4C/TiB_2$  [12–15]. Карбидоборный синтез композитов  $B_4C/ZrB_2$  также возможен, однако недостаточно описан в научной литературе.

Порошковая смесь  $B_4C+ZrB_2$  может быть синтезирована непосредственно перед спеканием [16] или в процессе компактирования (реакционное спекание) [17] в соответствии с реакцией



Например, авторы работы [17] исследовали электроискровое спекание (ЭИС) керамики  $B_4C/ZrB_2$ . Исходными компонентами служили коммерческие порошки  $B_4C$ ,  $ZrO_2$  и сажа. Образцы, содержащие 30 об.%  $ZrB_2$ , получали спеканием предварительно синтезированной шихты, а также методом реакционного ЭИС.

Максимальная температура спекания составляла 2000°C при давлении 30 МПа. Время выдержки при максимальных параметрах составляло 5 мин. Микротвердость полученной керамики не превышала 32 ГПа, а вязкость разрушения оставалась достаточно низкой (до 3.0 МПа м<sup>0.5</sup>).

Целью настоящей работы являлось изучение характеристик композиционной керамики  $B_4C/ZrB_2$ , изготовленной методом карбидоборного восстановления. Были выполнены горячее прессование (ГП) и ЭИС предварительно синтезированной шихты, а также реакционное прессование керамики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композиционных материалов  $B_4C/ZrB_2$  были использованы следующие реагенты: порошок  $B_4C$  (чистота 98.5 мас.%,  $d_{cp} = 2.1$  мкм), синтезированный из порошков нановолокнистого углерода (**НВУ**) и В [18]; коммерческий оксид циркония  $ZrO_2$  (чистота 98.8 мас.%,  $d_{cp} = 10.4$  мкм); НВУ (содержание углерода 99.0 мас.%,  $d_{cp} = 3.9$  мкм) [19, 20].

Часть образцов керамики была получена компактированием готовых порошковых смесей  $B_4C+ZrB_2$ . Смеси были предварительно синтезированы в соответствии с реакцией (1) в индукционной печи косвенного нагрева при температуре 1650°C по методике, изложенной в работах [21, 22]. Другая часть керамических образцов была получена методом реакционного прессования также в соответствии с реакцией (1). То есть синтез протекал непосредственно в процессе компактирования в матрице пресса. Состав шихты соответствовал 0–30%  $ZrB_2$ . Перед прессованием шихту перемешивали и измельчали в шаровой планетарной мельнице АГО-2С с ускорением 20г в течение 5 мин.

Компактные образцы получали методами ГП и ЭИС. Для проведения ГП использовали компактный лабораторный горячий пресс (Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН). Максимальная температура прессования составляла 2000°C при давлении 25 МПа. Время выдержки при таких параметрах составляло 10 мин. Для поддержания в матрице пресса инертной среды использовали аргон.

ЭИС было выполнено на установке искрового плазменного спекания Labox-1575 (Sinter Land Inc). Максимальная температура прессования составляла 1950°C при давлении 40 МПа, время выдержки – 3 мин.

В табл. 1 представлена маркировка образцов керамики.

Дифракционные картины образцов были получены с использованием дифрактометра ARL X'TRA (ARL) с  $\theta-\theta$ -гониометром. По методу Вильямсона–Холла был вычислен средний размер кристаллитов фазы  $B_4C$ .

Относительную плотность определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-2014 [23].

Микроструктуру полированных образцов керамики и поверхность разрушения исследовали с использованием растрового электронного микроскопа EVO 50 (Carl Zeiss), снабженного приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии INCA X-ACT. Размер зерен и агрегатов определяли с использованием программы JMicroVision.

Твердость и вязкость разрушения керамики определяли с использованием микротвердомера Виккерса 402MVD (Wolpert Group). Твердость определяли в соответствии с ГОСТ 2999-75 [24] при нагрузке на индентор 5 Н. При нагрузке 50 Н методом индентирования определяли вязкость разрушения. Расчет вязкости разрушения выполняли по формуле [25]

$$K_{IC} = 0.048 \left( \frac{l}{a} \right)^{-0.5} \cdot \left( \frac{H_v}{E\Phi} \right)^{-0.4} \cdot \frac{H_v a^{0.5}}{\Phi}, \quad (2)$$

где  $a$  – полудиагональ отпечатка, мкм;  $H_v$  – твердость, ГПа;  $l$  – длина трещины, мкм;  $\Phi$  – константа ( $\Phi = 3$ );  $E$  – модуль продольной упругости, ГПа.

Оценка поглощающей способности керамики была выполнена путем определения изменения плотности потока тепловых нейтронов, проходящих через исследуемый образец толщиной 4 мм, с последующим

расчетом макроскопического сечения поглощения материала. Измерения выполняли с использованием универсального дозиметра-радиометра МКС-АТ1117М (ООО НПП “Доза”) и блока детектирования БДКН-03. Накопление потока нейтронов осуществляли в течение 0.5 мин. Сечение поглощения тепловых нейтронов ( $\Sigma_a$ , см<sup>-1</sup>) рассчитывали, пользуясь законом ослабления плотности потока нейтронов

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\Sigma_a \cdot r}, \quad (3)$$

где  $\Phi$  – плотность потока тепловых нейтронов после прохождения образца, нейтр./ (см<sup>2</sup> с);  $\Phi_0$  – плотность потока тепловых нейтронов без образца, нейтр./ (см<sup>2</sup> с);  $r$  – толщина материала-поглотителя, см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования влияния добавок ZrB<sub>2</sub> и способа прессования на относительную плотность и открытую пористость керамики показаны на рис. 1.

Среди образцов модифицированной керамики наибольшую относительную плотность (99.90%) и минимальную пористость (0.17%) продемонстрировал образец состава B<sub>4</sub>C/10 мол.%ZrB<sub>2</sub>, полученный методом реакционного ГП. Представленные данные подтверждают предположение о том, что эффективное уплотнение композиционной керамики достигается за счет комбинирования процессов синтеза и компактирования

**Таблица 1.** Маркировка образцов керамики B<sub>4</sub>C/ZrB<sub>2</sub>

Маркировка образца	Содержание ZrB <sub>2</sub> , мол.%	Способ синтеза B <sub>4</sub> C/ZrB <sub>2</sub>	Метод компактирования
Z0HP	0	–	ГП
Z10sHP	10	Предварительно в печи	ГП
Z20sHP	20	Предварительно в печи	ГП
Z30sHP	30	Предварительно в печи	ГП
Z10HP	10	В матрице пресса	ГП
Z20SPS	20	В матрице пресса	ЭИС

Примечание. Обозначение “s” введено для образцов керамики, полученных компактированием предварительно синтезированных в индукционной печи порошковых смесей B<sub>4</sub>C+ZrB<sub>2</sub>.

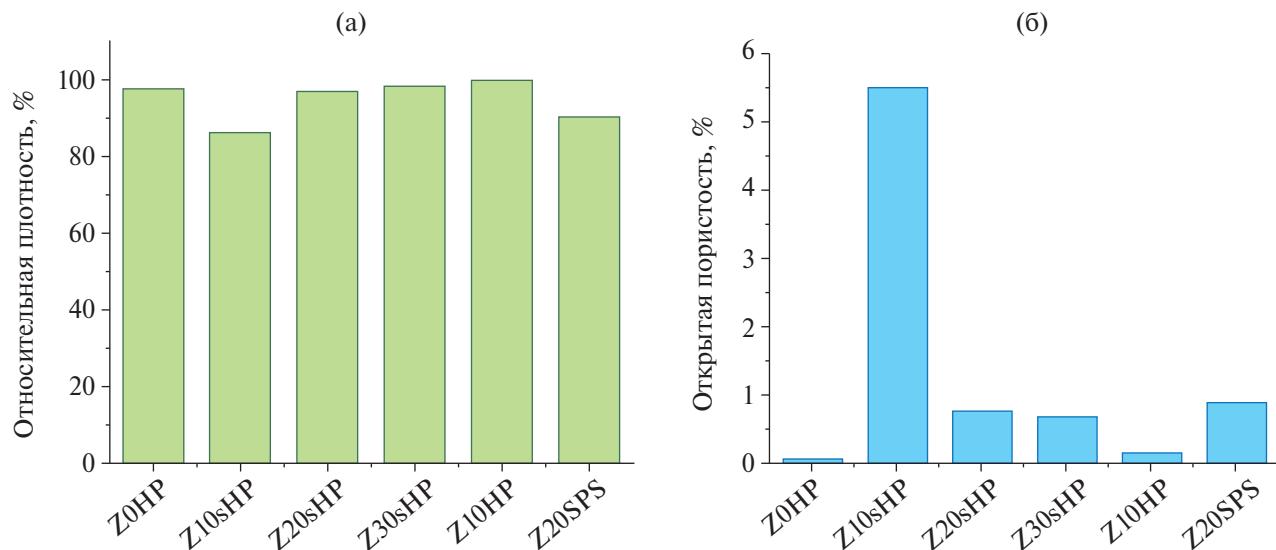


Рис. 1. Результаты определения относительной плотности (а) и открытой пористости (б).

ния [12]. В образцах, изготовленных методом ГП предварительно синтезированной смеси  $B_4C+ZrB_2$ , зафиксированы низкие значения относительной плотности. Аналогичные результаты также характерны для керамики, полученной методом ЭИС. Это может указывать на недостаточную активность диффузионных процессов, которые происходят в шихте во время проведения синтеза. Также низкая относительная плотность керамики, изготовленной методом ЭИС, может быть связана с более высокой скоростью нагрева и меньшим временем выдержки при максимальной температуре.

Для определения полноты протекания реакции карбидоборного восстановления в ходе реакционного ГП был выполнен рентгенофазовый анализ образца Z10HP (рис. 2). Данный образец характеризовался наибольшим уплотнением.

В составе образца, кроме целевых фаз  $B_4C$  и  $ZrB_2$ , обнаружено незначительное количество углерода. При загрузке шихты в пресс-форму поверхность пуансона, со-прикасающаяся с образцом, прокладывается графитовой бумагой. Углерод, входящий в состав графитовой бумаги, мог проникнуть в объем образца и повлиять на результаты РФА. Мольное соотношение фаз  $B_4C:ZrB_2:C$  составило 89 : 8 : 2.

Для определения размера зерен фазы модифицирующей добавки и характера ее рас-

пределения в объеме основной фазы был выполнен микроструктурный анализ керамики. Средний размер зерен фазы  $ZrB_2$  для образцов Z10sHP, Z20sHP, Z30sHP, Z10HP и Z20SPS составил 1.3, 2.7, 6.4, 1.2 и 1.4 мкм соответственно. Средний размер зерен  $ZrB_2$  возрастал с увеличением доли модифицирующей добавки в составе керамики. Наименьший размер зерен  $ZrB_2$  характерен для образца, синтезированного непосредственно в процессе ГП и характеризующегося максимальным уплотнением. Следует отметить, что для данного образца средний размер кристаллитов фазы  $B_4C$  составил 50 нм, что меньше, чем в образце без добавок (83 нм). Это может указывать на то, что введение вторичной фазы приводит к уменьшению размера зерна  $B_4C$ . Такой эффект может объясняться различием коэффициентов линейного термического расширения фаз, входящих в состав керамики:  $4.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  для  $B_4C$  и  $5.9 \times 10^{-6} K^{-1}$  для  $ZrB_2$  [26].

На рис. 3 приведены микроснимки образца Z10HP, изготовленного методом совмещения синтеза керамики и ее компактирования. Снимки получены в режиме регистрации вторичных электронов. В структуре материала наблюдаются выкрашивания и поры маленького размера.

Принадлежность светлых областей на микрофотографиях фазе  $ZrB_2$  подтверждена методом картографирования циркония и угле-

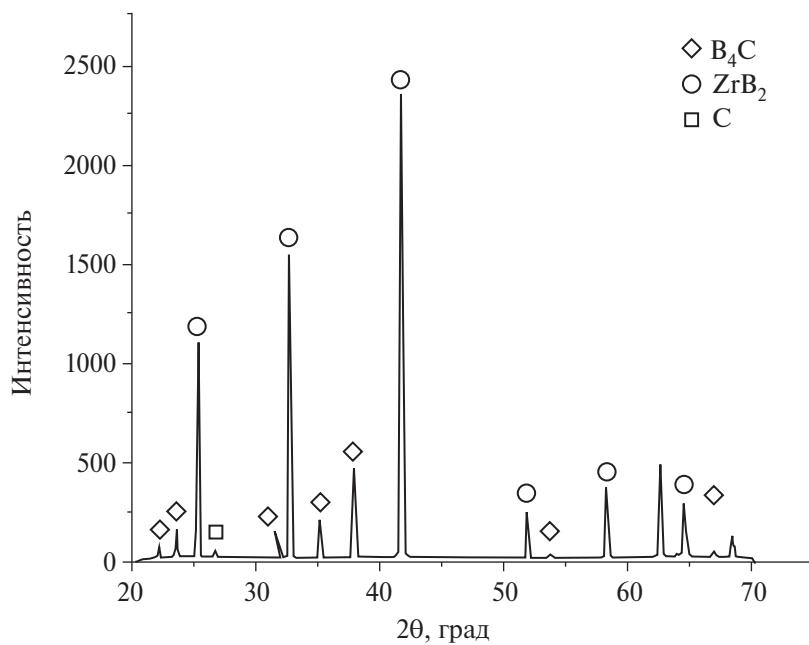


Рис. 2. Дифрактограмма образца  $B_4C/10$  мол.%  $ZrB_2$ , реакционное ГП.

рода на микроснимках (рис. 4). Наибольшая концентрация атомов циркония наблюдалась внутри агрегатов, в то время как атомы углерода в основном были зафиксированы вне области агрегатов. Указанные наблюдения позволяют идентифицировать светлые области на микроснимках как фазу  $ZrB_2$ .

Несмотря на то что большая часть зерен фазы  $ZrB_2$  в образце, изготовленном методом

реакционного ГП, имеют размер на уровне  $\sim 1.2$  мкм, присутствуют и относительно крупные включения до 18 мкм. Присутствие крупных агрегатов может быть обусловлено высокой твердостью  $ZrO_2$  [27] и необходимостью более длительного измельчения шихты.

На рис. 5 представлена микрофотография образца Z30sHP, изготовленного методом ГП предварительно синтезированной шихты и, так же как и образец Z10HP, обладающего высокой относительной плотностью.

Для данного образца характерно наличие достаточно крупных агрегатов модифицирующей фазы размером до 80 мкм и пор размером до 8 мкм (рис. 6). Наличие пор и выкрашиваний в структуре материала может указывать на низкую прочность связи между зеренными границами.

Исследование поверхности разрушения образцов керамики показало различие в характере разрушения зерен фаз  $B_4C$  и  $ZrB_2$  (рис. 7). Можно заметить, что для фазы  $B_4C$  наблюдается внутризеренный характер разрушения, в то время как для фазы  $ZrB_2$  – межзеренный. Это позволяет предположить, что трещина, распространяясь в объеме основной фазы, будет менять свое направление при попадании на зерна  $ZrB_2$  и ее энергия будет постепенно затухать.

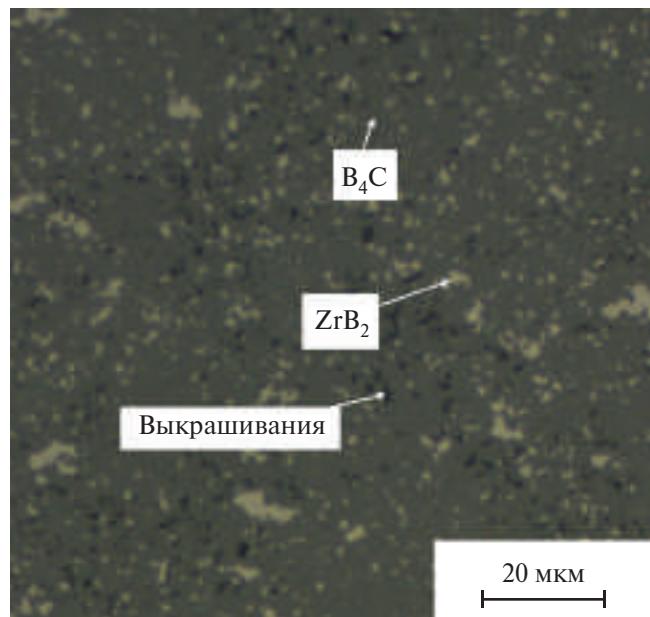


Рис. 3. Микроструктура керамики  $B_4C/10$  мол.%  $ZrB_2$ , реакционное ГП.

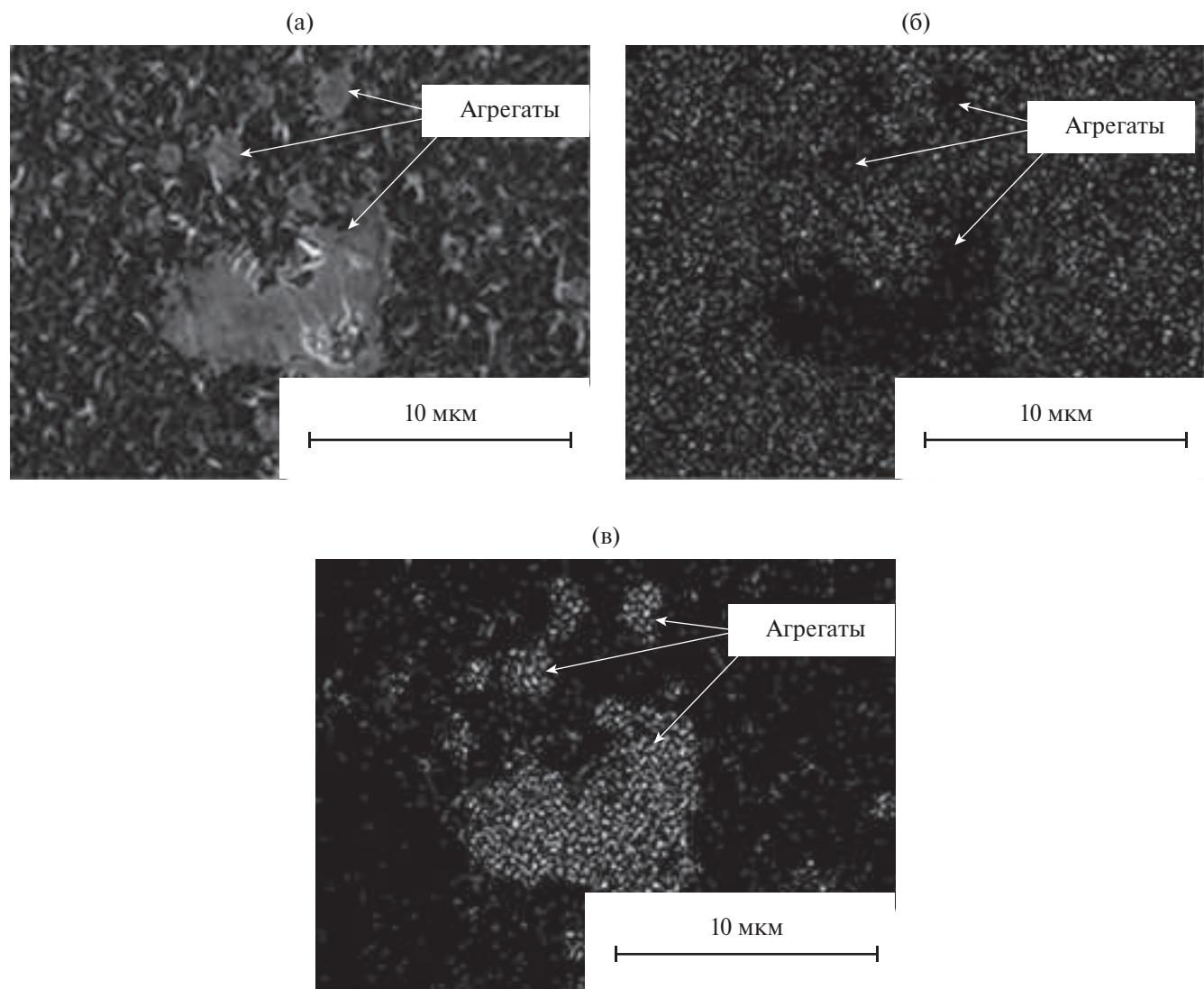


Рис. 4. Микрофотография образца Z10HP (а), распределение атомов С (б), Zr (в).

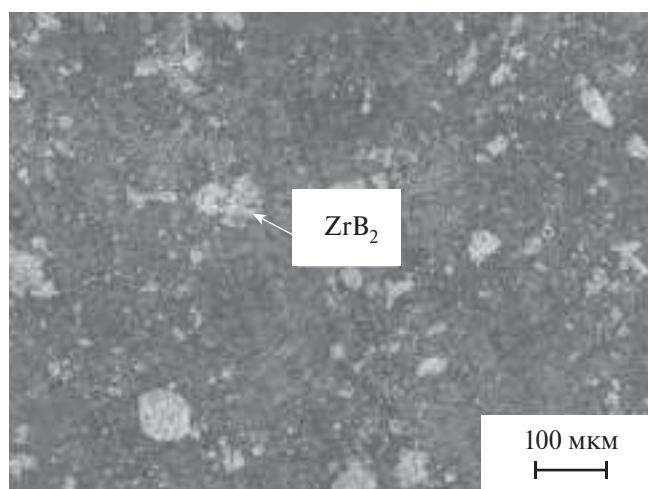


Рис. 5. Микроструктура керамики B<sub>4</sub>C/30 мол.% ZrB<sub>2</sub>, изготовленной ГП предварительно синтезированной шихты.

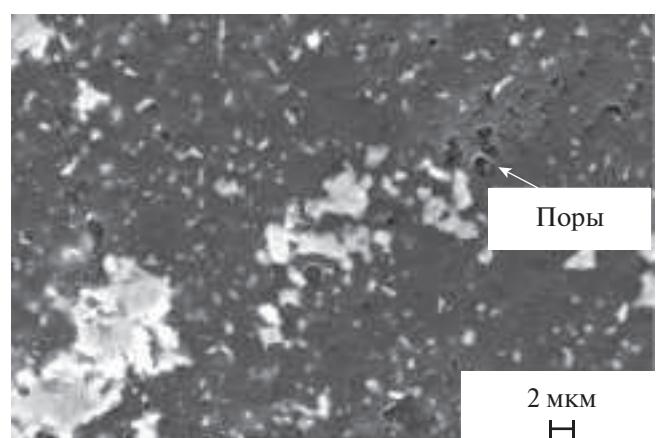


Рис. 6. Пористость образца Z30sHP.

На рис. 8 представлены результаты определения микротвердости и вязкости разрушения образцов керамики. Можно обратить внимание, что для всех образцов, в которые была введена добавка диборида, значения микротвердости были ниже, чем в образце Z0HP, не содержащем добавок. Это, вероятно, связано с тем, что  $ZrB_2$  обладает более низкой микротвердостью, чем фаза  $B_4C$ . Введение фазы с более низкой микротвердостью способствует снижению общей твердости композита.

Наиболее высокую микротвердость и вязкость разрушения продемонстрировал образец состава  $B_4C/10$  мол.%  $ZrB_2$ , изготовленный методом реакционного ГП. Микротвердость ( $38.3 \pm 2.0$  ГПа) и вязкость разрушения ( $3.9 \pm 0.1$  МПа· $m^{0.5}$ ) данного образца сопоставимы с результатами, полученными для керамики, содержащей 30 мол.%  $ZrB_2$ , но изготовленной из предварительно синтезированной шихты. Относительно высокие значения механических характеристик керамики, полученной реакционным ГП, объясняются тем, что такая керамика достигала наибольшего уплотнения, а также содержала в своем объеме относительно равномерно распределенные зерна фазы  $ZrB_2$ . Также в керамике отсутствовали крупные поры.

Низкую микротвердость продемонстрировал образец, полученный методом ЭИС ( $23.0 \pm 2.6$  ГПа). Это, вероятно, связано



Рис. 7. Поверхность разрушения образца Z10sHP.

с недостаточным временем выдержки шихты при максимальных параметрах и высокой скоростью нагрева.

Поскольку карбид бора используется для производства поглотителей, входящих в состав поглощающих стержней атомных реакторов, важно оценить изменение сечения поглощения тепловых нейтронов карбидоборной керамикой при введении новых фаз. Для немодифицированного карбида бора сечение поглощения тепловых нейтронов составляло  $3.5 \pm 0.1$  см $^{-1}$ . Эксперименты по оценке способности модифицированного образца Z30sHP поглощать нейтроны показали, что плотность потока нейтронов при прохождении через слой керамики снижалась с 289.7 до 43.6 нейтр./( $\text{см}^2 \text{ с}$ ). Рассчитанное по формуле (3) значение ма-

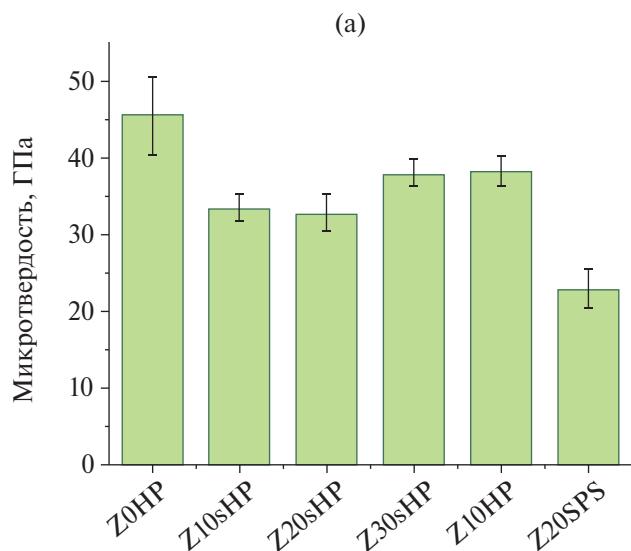
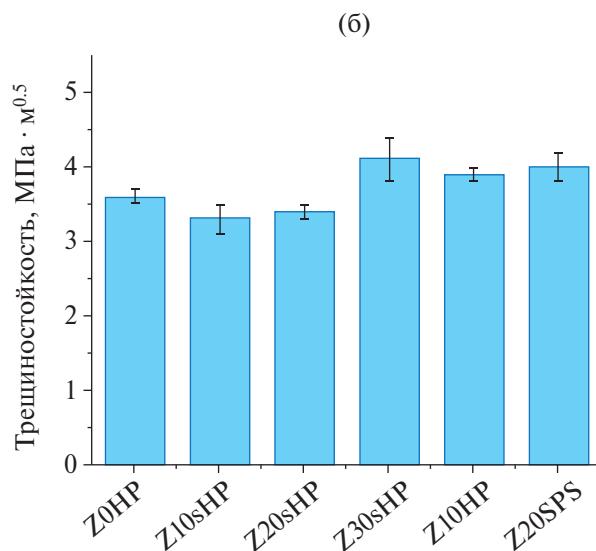


Рис. 8. Микротвердость и вязкость разрушения композиционной керамики  $B_4C/ZrB_2$ .



кроскопического сечения поглощения тепловых нейтронов в таком случае составляет  $4.7 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ , что превышает аналогичный показатель для чистого  $\text{B}_4\text{C}$ . Это позволяет сделать вывод о том, что введение добавки не приводит к снижению поглощающей способности материала, а, наоборот, способствует ее увеличению. Это в свою очередь может позволить уменьшить толщину поглощающего материала в поглощающих стержнях реакторов. С использованием формулы (3) было определено изменение плотности потока тепловых нейтронов, выходящих из образца при облучении, от толщины керамики. Учитывали, что в водо-водяных ядерных реакторах плотность потока до прохождения поглощающих стержней составляет  $1 \times 10^{13} \text{ нейтр.}/(\text{см}^2 \text{ с})$ . Полученная зависимость (рис. 9) демонстрирует, что при толщине материала до  $\sim 1.3$  см керамика с добавкой диборида поглощает большее количество нейтронов.

В ядерных реакторах используют поглощающие элементы диаметром 0.76 см [28]. В связи с этим представляет интерес оценка поглощающей способности материалов с такой толщиной. Была рассчитана плотность потока нейтронов при прохождении через образцы чистого и модифицированного карбida бора толщиной 0.76 см. Эти значения составили  $2.7 \times 10^{11}$  и  $6.9 \times 10^{11} \text{ нейтр.}/(\text{см}^2 \text{ с})$  для модифицированной и немодифици-

рованной керамики соответственно. Результаты расчета позволяют предположить, что введение добавки 30 мол.% диборида циркония в поглощающий материал позволит в 2.5 раза повысить его поглощающую способность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиционная керамика  $\text{B}_4\text{C}/\text{ZrB}_2$  была изготовлена методом карбидоборного восстановления. При этом проводили как компактирование предварительно синтезированной смеси  $\text{B}_4\text{C}+\text{ZrB}_2$ , так и совмещали процесс синтеза и прессования.

Установлено, что с увеличением доли  $\text{ZrB}_2$  возрастает относительная плотность керамики. Однако в случае компактирования предварительно синтезированной шихты для получения композита с относительной плотностью выше, чем у чистого  $\text{B}_4\text{C}$ , требуется введение 30 мол.%  $\text{ZrB}_2$ .

Одновременное проведение синтеза и ГП уже при относительно невысоком содержании  $\text{ZrB}_2$  (10 мол.%) позволяет получить высокоплотный материал (относительная плотность 99.9%) с равномерно распределенными зернами диборида. При этом такая керамика характеризуется высоким значением микротвердости 38.3 ГПа и вязкости разрушения 3.9 МПа  $\text{m}^{0.5}$ .

Замена ГП на ЭИС не приводила к получению качественной керамики, что, вероятно, связано с высокой скоростью процесса, препятствующей полному протеканию синтеза и уплотнения.

Также следует отметить, что введение 30 мол.% диборида циркония в карбидоборную керамику позволяет в  $\sim 2.5$  раза повысить поглощающую способность материала.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2023-0008).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

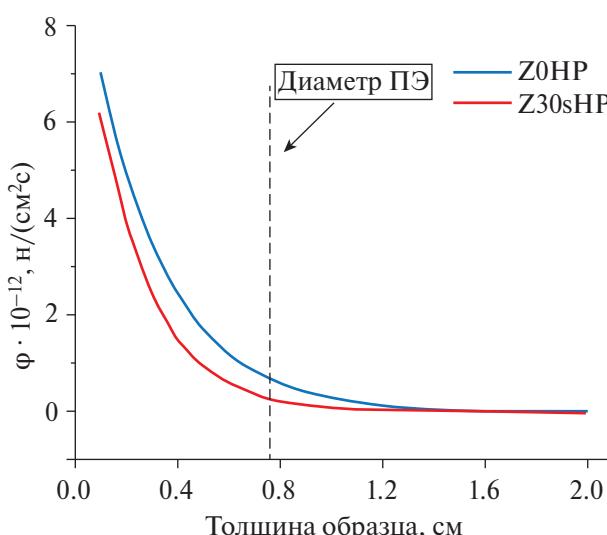


Рис. 9. Зависимости потока тепловых нейтронов от толщины образцов Z0HP и Z30sHP.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubink W.S., Ageh V., Lide H., Ley N.A., Young M.L., Casem D.T., Faierson E.J., Scharf T.W. Spark Plasma Sintering of  $B_4C$  and  $B_4C-TiB_2$  Composites: Deformation and Failure Mechanisms under Quasistatic and Dynamic Loading // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 3321–3332.  
<https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.01.044>
2. Shon I.J. High-Frequency Induction Sintering of  $B_4C$  Ceramics and Its Mechanical Properties // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 19406–19412.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.132>
3. White R.M., Dickey E.C. Mechanical Properties and Deformation Mechanisms of  $B_4C-TiB_2$  Eutectic Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. P. 2043–2050.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.012>
4. Дик Д.В., Гудыма Т.С., Филиппов А.А., Фомин В.М., Крутский Ю.Л. Реакционное горячее прессование керамики  $B_4C-CrB_2$  и ее механические свойства // Прикладная механика и техническая физика. 2024. Т. 65. № 2. С. 81–89.  
<https://doi.org/10.15372/PMTF202315362>
5. Krutskii Y.L., Gudyma T.S., Dyukova K.D., Kuz'min R.I., Krutskaya T.M. Properties, Applications, and Production of Diborides of Some Transition Metals: Review. Part 2. Chromium and Zirconium Diborides // Steel Transl. 2021. V. 651. P. 359–373.  
<https://doi.org/10.3103/S096709122106005X>
6. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Promising Ultra-High-Temperature Ceramic Materials for Aerospace Applications // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1669–1693.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
7. Neuman E.W., Thompson M., Fahrenholz W.G., Hilmas G.E. Thermal Properties of  $ZrB_2-TiB_2$  Solid Solutions // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. V. 7434–7441.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.004>
8. He R., Jing L., Qu Z., Zhou Z., Ai S., Kai W. Effects of  $ZrB_2$  Contents on the Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of  $B_4C-ZrB_2$  Ceramics // Mater. Des. 2015. V. 71 P. 56–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.01.002>
9. Kovziridze Z., Mestvirishvili Z., Tabatadze G., Nizharadze N.S., Mshvidadze M., Nikoleishvili E. Improvement of Boron Carbide Mechanical Properties in  $B_4C-TiB_2$  and  $B_4C-ZrB_2$  Systems // J. Electron. Cool. Therm. Control. 2013. V. 3. P. 43–48.  
<https://doi.org/10.4236/JECTC.2013.32006>
10. Yanmaz L., Sahin F.C. Investigation of the Density and Microstructure Homogeneity of Square-Shaped  $B_4C-ZrB_2$  Composites Produced by Spark Plasma Sintering Method // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. P. 1295–1302.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.026>
11. Kumar A., Maharana S., Bichler L., Laha T., Roy S. Study of the Influence of  $ZrB_2$  Content and Thermal Shock on the Elastic Modulus of Spark Plasma Sintered  $ZrB_2-B_4C$  Composites Using a Non-Destructive Ultrasonic Technique // J. Eur. Ceram. Soc. 2024. V. 44. P. 679–692.
12. Skorokhod V.V. Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of  $B_4C-TiB_2$  Particulate Sintered Composites. Part I. Pressureless Sintering and Microstructure Evolution // Powder Metall. Met. Ceram. 2000. V. 39. P. 414–423.  
<https://doi.org/10.1023/A:1026625909365>
13. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. High Strength  $B_4C-TiB_2$  Composites Fabricated by Reaction Hot-Pressing // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 1123–1130.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00274-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00274-1)
14. Skorokhod V. Jr., Krstic V.D. High Strength-High Toughness  $B_4C-TiB_2$  Composites // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 237–239.  
<https://doi.org/10.1023/A:1006766910536>
15. Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Черкасова Н.Ю., Лапекин Н.И., Ларина Т.В. Синтез композиционных порошковых смесей  $B_4C-TiB_2$  методом карбидоборного восстановления с использованием нановолокнистого углерода для изготовления керамики // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2023. Т. 17. № 2. С. 35–45.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-35-45>
16. Shestakov V.A., Gudyma T.S., Krutskii Y.L., Uvarov N.F. Determination of the Optimal Temperature Range for Synthesis of  $B_4C-TiB_2$  and  $B_4C-ZrB_2$  Powder Composite Materials //

- Mater. Today Proc. 2020. V. 31. P. 506–508.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.822>
17. Huang S.G., Vanmeensel K., Vleugels J. Powder Synthesis and Densification of Ultrafine  $B_4C$ – $ZrB_2$  Composite by Pulsed Electrical Current Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. P. 1923–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.022>
18. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 43–48.
19. Курмашов П.Б., Максименко В.В., Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Горизонтальный пилотный реактор с виброожженным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода // Химическая технология. 2013. № 10. С. 635–640.
20. Попов М.В. Повышение эффективности процесса получения метано-водородной смеси каталитическим разложением легких углеводородов: автореф. дис. ... канд. техн. наук Новосибирск: Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова, 2019. 20 с.
21. Шестаков В.А., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Уваров Н.Ф., Брестер А.Е., Сковородин И.Н. Оценка температурного диапазона процессов синтеза порошковых композиционных материалов  $B_4C$ – $TiB_2$  и  $B_4C$ – $ZrB_2$  // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 506–511.  
<https://doi.org/10.31857/>
22. Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Ухина А.В., Апарнев А.И., Смирнов А.И., Уваров Н.Ф. Синтез композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$  методом карбидоборного восстановления для изготовления керамики // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 9. С. 945–955.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22090056>
23. ГОСТ 2909-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: ИПК Издательство стандартов, 2014. 7 с.
24. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. М.: ИПК Издательство стандартов, 1987. 29 с.
25. Хасанов О.Л., Струц В.К., Соколов В.М., Полисадова В.В., Двалис Э.С., Бикбаев З.Г. Методы измерения микротвердости и трещиностойкостиnanoструктурных керамик. Томск: ТПУ, 2011. 101 с.
26. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. изд. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
27. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г., Знатокова Т.Н., Калошина Ю.П., Киселева А.Ф., Кислый П.С., Ковалченко М.С., Косолапова Т.Я., Малахов Я.С., Малахов В.Я., Панасюк А.Д., Славута В.И., Ткаченко Н.И. Физико-химические свойства окислов: справ. изд. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
28. Резепов В.К., Денисов В.П., Кирилюк Н.А., Драгунов Ю.Г., Рыжков С.Б. Реакторы ВВЭР-1000 для атомных электростанций. М.: НПО “Гидропресс”, 2004. 333 с.