

**Є. В. Солодкий*, Ю. І. Богомол, М. Я. Втерковський,
П. І. Лобода**

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”,
м. Київ, Україна
*evgen.solodky@gmail.com

Низькотемпературний синтез кераміки на основі карбіду бору

Вперше показано можливість отримання кераміки на основі карбіду бору з використанням грубого порошку ($D = 25\text{--}150\text{ мкм}$) за допомогою інфільтрації розплавом кремнію й наступною обробкою в полі контрольованого температурного градієнта. В результаті було отримано композиційну кераміку $B_4C\text{--}SiC\text{--}Si$ з твердістю 26–35 ГПа і межею міцності на розрив 110–170 МПа. Досліджено вплив швидкості руху температурного градієнта на структуру, фазовий склад і властивості отриманих композитів.

Ключові слова: карбід бору, інфільтрація, твердість, градієнт температури.

ВСТУП

Карбід бору (B_4C) є легким, твердим та міцним керамічним матеріалом. Ці характеристики є визначальними при використанні карбіду бору для виготовлення бронезахисту, абразивних і зносостійких матеріалів [1–3]. Високі механічні характеристики карбіду бору є наслідком його міцного ковалентного зв'язку. Однак саме така природа хімічного зв'язку є причиною складнощів, що виникають під час консолідації кераміки на основі карбіду бору. Тому при використанні традиційного процесу ущільнення (спікання без тиску), температура спікання становить 2200 °С і вище [4]. Окрім традиційного спікання, карбід бору спікають за допомогою гарячого пресування (ГП) [5], гарячого ізостатичного пресування (ГІП) [6], іскро-плазмового спікання (ІПС) [7–8]. Традиційно гаряче пресування і спікання без прикладення тиску використовують для промислового виготовлення щільних виробів з карбіду бору. Застосування високих температур (у випадку традиційного спікання) і занадто дорогого обладнання (у випадку ГП, ІПС) призводить до значного збільшення вартості отриманої кераміки. Крім того, для отримання кераміки з високою щільністю та відповідними механічними властивостями потрібно використовувати чистий, дрібний (менше 5 мкм) вихідний порошок [1–2, 9]. Це також збільшує вартість отриманої кераміки.

Однією з перспективних і економічно ефективних методик отримання кераміки на основі карбіду бору є інфільтрація (просочування) пористих заготовок розплавленим кремнієм [10–12]. В такому процесі карбід бору може виступати в якості альтернативного джерела вуглецю для утворення вторинного карбіду кремнію [13]. Результатом процесу інфільтрації для композитів на основі карбіду бору є утворення частинок карбіду кремнію і залишкового (“вільного”) кремнію, вміст якого становить 5–15 %¹ [9–13].

¹ Тут і далі вміст композиційних матеріалів приведено в % (за об'ємом).

Метод зонної плавки широко використовується для вирощування монокристалів і спрямовано закристалізованих сплавів [14–17]. Більш того, цей метод забезпечує отримання матеріалів підвищеної чистоти, не зважаючи на використання вихідних матеріалів технічної чистоти. Тому можна припустити, що часткове застосування методу зонної плавки, тобто плавлення лише одного компонента (кремнію) в композиційному матеріалі, може бути ефективним для зниження вмісту “вільного” кремнію в системі $B_4C-SiC-Si$.

Отже, метою роботи було встановлення впливу обробки в полі контрольованого температурного градієнта композиційної кераміки $B_4C-SiC-Si$ на структуру, фазовий склад і механічні властивості.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В роботі було використано два різних порошки карбиду бору – 95 % B_4C , ПАТ “Запоріжжабразив”, Україна (далі B_4C-1) та 96 % B_4C , “Хім Реактив Ко. Лтд”, Україна (далі B_4C-2), і порошок кремнію – 99,0 % Si, “Хім Реактив Ко. Лтд”, Україна.

Згідно СЕМ-зображення (рис. 1), порошок B_4C-1 має широкий розподіл частинок за розмірами в діапазоні 25–150 мкм (грубий порошок), а розмір частинок порошку B_4C-2 знаходиться в діапазоні 1–10 мкм.

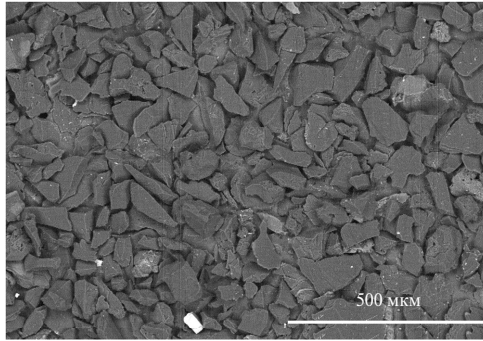


Рис. 1. Мікроструктура вихідного порошку B_4C (B_4C-1).

Для того щоб приготувати однорідну суміш з порошків B_4C-1 і B_4C-2 , до порошку B_4C-1 з метою зволоження було додано 2,5 %-ний водний розчин полівінілового спирту (ПВС), з розрахунку 10 мл на 100 г порошку, і тільки після повного зволоження було додано порошок дрібної фракції B_4C-2 (40 %) для збільшення щільності заготовки після пресування. Суміш порошків B_4C-1 і B_4C-2 протягом 30 хв змішувалася в кульовому млині з використанням пластикового контейнера і кульок з карбиду бору. Після чого суміш сушили при температурі 100 °C протягом 12 год з метою видалення зайвої вологи і полімеризації полівінілового спирту. З цієї суміші готували зразки й ущільнювали їх методом одновісного пресування при тиску 25 МПа. Залишкову пористість зразків визначали вимірюванням їх геометричних розмірів.

Пористі зразки (табл. 1) просочували розплавом кремнію у вакуумній печі (вакуум становив 10 Па) резистивного нагріву при швидкості нагріву 10 C°/хв до температури 1530 °C з витримкою 2 хв. Процес просочування проводили шляхом розміщення брикету кремнію на верхній частині пористих заготовок.

Обробку просочених зразків в контрольованому полі температурного градієнта проводили в установці для вирощування кристалів Кристал 206 (Росія), яка оснащена нагрівачем індукційного типу, в атмосфері аргону при

надлишковому тиску 1 атм. Швидкість руху зразків через зону нагрівання становила 5 і 10 мм/хв.

Таблиця 1. Вихідні дані зразків, просочених розплавом кремнію

Зразок	Склад суміші, % (за об'ємом)		Вихідна пористість, %	Обробка після просочування
	В ₄ С-1	В ₄ С-2		
1	100	–	40	відсутня
2	100	–	40	КТГ, 5 мм/хв
3	60	40	34	КТГ, 5 мм/хв
4	60	40	34	КТГ, 10 мм/хв

Підготовку досліджуваної поверхні зразків проводили за допомогою алмазних дисків з розміром алмазних включень від 3 до 125 мкм. Дослідження та аналіз мікроструктури проводили на дзеркально відполірованих поверхнях зразків методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ, SELMI PEM 106И, Україна) в поєднанні з енергодисперсійною спектроскопією (ЕДС).

Дослідження фазового складу отриманої кераміки проводили на приладі Rigaku Ultima IV (Японія) з використанням CuK α -випромінювання. Інтервал кутів зйомки 2 θ становив 15–85° з кроком 0,02° та часом вибірки 2 с в кожній точці. Калібрували дифрактометр з використанням кремнієвого еталона в якості внутрішнього стандарту, параметри ґраток уточнювали з використанням методу Рітвельда та програмного забезпечення PDXL.

Щільність зразків вимірювали за методом Архімеда, відповідно до ASTM В 963–08, твердість за Віккерсом (*HV*) – за допомогою мікротвердоміра Microhardness tester (МНВ1000, Китай) при навантаженні 9,8 Н з часом витримки 10 с. Середнє значення твердості визначали після проведення як мінімум 10 вимірювань.

Межу міцності на розрив зразків вимірювали за допомогою “бразильського” методу випробування відповідно до ASTM D3967–95a. Для цього було використано циліндричні зразки діаметром 12 мм і висотою 10 мм, швидкість навантаження становила 0,5 мм/хв. Для вимірювання міцності було взято по три зразки з кожної серії.

Межу міцності на розрив σ_t , МПа, розраховували відповідно до формули

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi WD},$$

де P – навантаження; W і D – відповідно висота і діаметр циліндра.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Характеристика мікроструктури та фазового складу

Типову мікроструктуру кераміки В₄С, отриманої після просочування рідким кремнієм, представлено на рис. 2, *a* – це так звана *core-rim*-структура частинок карбіду бору розміром 100–150 мкм. Фаза β -SiC проявляється у вигляді частинок світло-сірого кольору неправильної багатокутної форми. Найбільш світлі ділянки відповідають залишковому кремнію. За результатами рентгенофазового аналізу (РФА) (рис. 3, *b*), зразок 1, отриманий в результаті просочування, складається з двох фаз карбіду бору, які чітко розрізняються за параметрами ґраток – В₄С і В₁₂(SiBC)₃, та β -SiC, α -SiC і залишково-

го кремнію. Фаза V_4C має такі параметри ґратки: $a = 5,6149 \text{ \AA}$, $c = 12,1397 \text{ \AA}$, а фаза $V_{12}(SiBC)_3$: $a = 5,6542 \text{ \AA}$, $c = 12,3426 \text{ \AA}$. Як було досліджено у роботах Хайяна [11, 18], фази з більшим параметром ґратки відповідає потрійне з'єднання $V_{12}(SiBC)_3$. Отримані авторами результати для зразка 1 добре узгоджуються з [11, 18]. Зазначимо, що інтенсивність дифракційного максимуму $V_{12}(SiBC)_3$ вища, ніж максимуму вихідної фази карбіду бору, що вказує на переважання вмісту фази $V_{12}(SiBC)_3$. Формування *core-rim*-структури супроводжується процесом перекристалізації і, в результаті, утворюється нова фаза $V_{12}(SiBC)_3$ з розміром частинок $\sim 10 \text{ мкм}$ (див. рис. 2, а). Зразок 1 має високий вміст залишкового кремнію: ~ 21 і $\sim 27 \%$ за результатами аналізу мікроструктури і дифрактограм відповідно. Дуже невелику ($\sim 2 \%$) кількість фази α -SiC було виявлено за допомогою кількісного РФА.

Мікроструктуру зразка 2 після обробки в полі контрольованого температурного градієнта показано на рис. 2, б.

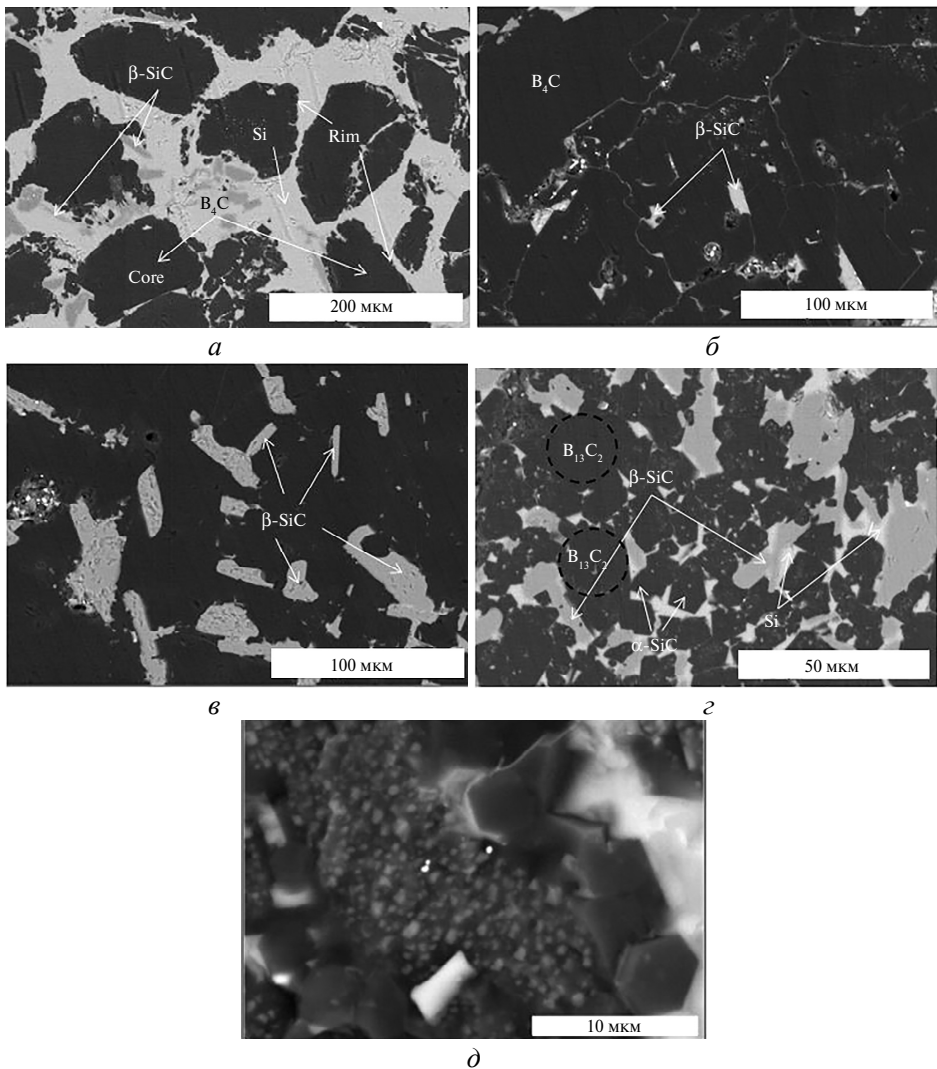


Рис. 2. Мікроструктура кераміки на основі V_4C , отриманої в результаті просочування розплавом кремнію: зразки 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), крихкий злам зразка 4 (д).

Як і очікувалося, під час обробки відбувається майже повна перекристалізація вихідних зерен карбіду бору з утворенням вторинного карбіду бору і карбіду кремнію (див. рис. 2, б). Розмір зерен кераміки на основі карбіду бору після обробки в КТГ знаходиться в широкому діапазоні – від 10 до 80 мкм.

Результати РФА зразка 4 підтвердили присутність тільки трьох фаз: B_4C , β -SiC (~ 6 %), і α -SiC (~ 7 %) (див. рис. 3, а). Залишкову фазу кремнію менше 1,5 і 3 % було виявлено за допомогою СЕМ і РФА відповідно. Фаз, які відповідають потрійному з'єднанню $B_{12}(SiBC)_3$ з більшими параметрами ґратки, виявлено не було.

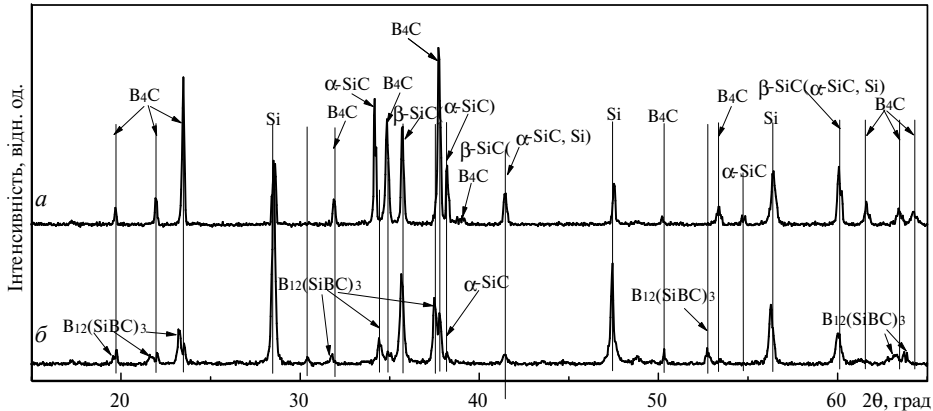


Рис. 3. Результати рентгенографічного аналізу кераміки на основі B_4C після просочування розплавом кремнію: зразки 4 (а), 1 (б).

На рис. 2, в представлено мікроструктуру зразка 3 (див. табл. 1). Просочення і наступна обробка в полі КТГ зразка, що складався з суміші порошків карбіду бору різних фракцій приводить до збільшення вмісту β -SiC і утворення каркасу з карбіду бору. Цей ефект можна пояснити швидкою перекристалізацією дрібних частинок карбіду бору, яка супроводжується зародженням кристалів β -SiC [11, 18] під час просочування і їх ростом під час подальшої обробки в полі КТГ. Таким чином, можна зробити висновок, що зміною гранулометричного складу можна контролювати вміст фази карбіду кремнію в композиті. Застосування обробки в полі КТГ після просочування суміші порошків карбіду бору різних фракцій, також приводить до збільшення вмісту фази α -SiC (~ 14 %), відповідно до даних РФА. На жаль, дослідження мікроструктури не дозволяють виокремити фазу α -SiC.

Термічна активація є однією з необхідних умов для зародження і росту кристалів через рідку фазу [19, 20]. Проте, рушійною силою цього процесу є процес “переохолодження”, який має місце в області температурного градієнта і визначається швидкістю його зміни (руху) [21]. Мікроструктура зразка, обробленого в полі КТГ зі швидкістю 10 мм/с, показана на рис. 2, з. Чітко видно, що темні зерна карбіду бору розділені залишковим кремнієм і β -SiC (світло-сіра) фаза. Вихідні зерна карбіду бору позначено пунктирними колами. За результатами РФА (див. рис. 3, а), значна (19 %) кількість фази α -SiC присутня в зразку 4. Частинки з ограненою формою і розміром ~ 5 мкм було віднесено до α -SiC (див. рис. 2, з). Частинки α -SiC ограненої форми добре видно на зображенні (див. рис. 2, d) з поверхні зламу зразка 4. Крім того, об’ємна частка залишкового кремнію не перевищувала 5 %. Таким чином, збільшення швидкості руху зразка через зону нагрівання приводить до змен-

шення часу взаємодії між розплавом кремнію та частинками карбіду бору і скорочує час процесу рекристалізації карбіду бору.

Слід також зазначити, що застосування обробки в полі КТГ до зразків 2, 3 і 4 супроводжується зникненням дифракційних піків потрійної фази $B_{12}(SiBC)_3$ і формуванням вихідної фази B_4C . Механізм формування *core-rim*-структури добре описано в роботах Хайяна [11, 12, 18], на основі яких було зроблено висновок про те, що в системі карбід бору–кремній найбільш вірогідним механізмом, що описує формуванням *core-rim*-структури, є механізм “стехіометричного насичення”. Проте, повернення до вихідного складу карбіду бору є дещо дивним, але водночас і цікавим явищем, що може бути пов’язане з наявністю градієнта температури (з усіма супутніми його процесами), що викликає розчинення дрібних частинок $B_{12}(SiBC)_3$ і їх перекристалізацію через розплав кремнію з утворенням частинок B_4C .

Механічні властивості

Механічні і фізичні властивості матеріалів, отриманих в результаті процесу просочування і після обробки в полі КТГ, наведено в табл. 2. Значення твердості для керамічного зразка 2 є найвищим (~ 35 ГПа) в порівнянні зі зразками 3 і 4, які мають твердість ~ 32 і ~ 27 ГПа відповідно. Твердість зразків кераміки, безумовно, залежить від вмісту твердої фази карбіду бору.

Таблиця 2. Фізичні та механічні властивості кераміки, отриманої в результаті просочування й обробки в полі КТГ

Зразок	Густина, г/см ³	Фазовий склад за РФА, % (за об’ємом)					Твердість, ГПа*	Межа міцності на розрив, МПа
		$B_{12}(SiBC)_3$	B_4C	β -SiC	α -SiC	Si		
1	2,51	45	21	5	2	27	14,1(±1,6)	58±7
2	2,54	–	85,5	6	7	1,5	35,4(±1,4)	114±14
3	2,66	–	74	11	14	1	31,8(±1,9)	138±15
4	2,74	–	62	24	19	5	26,7(±1,2)	169±17

*Вимірювали при навантаженні 196 Н.

Відповідно до даних, наведених в табл. 2, чітко спостерігається зниження твердості отриманих керамік зі зменшенням вмісту карбіду бору, що і слід було очікувати. Твердість зразка 2 корелює з твердістю кераміки на основі карбіду бору, отриманої методом ГП [1, 2, 9] або ПС [7, 8, 22, 23]. Твердість зразка 1, отриманого відразу після просочування, складає ~ 14 ГПа при навантаженні 196 Н. Значна кількість залишкового кремнію різко знижує твердість кераміки. На відміну від твердості, яка в основному визначається вмістом твердої фази карбіду бору, міцність матеріалу має іншу залежність. Так, межа міцності на розрив керамічних зразків після обробки в полі КТГ (зразок 2) в два рази вище, ніж у зразка 1. У цьому випадку, зростання міцності пояснюється зменшенням вмісту залишкового кремнію з 27 до 1,5 %. Застосування суміші порошоків карбіду бору різних фракцій (див. табл. 1) приводить до зміни фазового складу та структури кераміки і позитивно впливає на міцність матеріалу, яка сягає 138±15 МПа. Збільшення швидкості переміщення зразка від 5 до 10 мм/хв в полі температурного градієнта приводить до подрібнення структури кераміки і формування пластинчастих часток β -SiC (див. рис. 2, з). Добре відомо, що міцність полікристалічного матеріалу може

бути підвищена за рахунок зменшення розміру зерен – так званий ефект Холла-Петча [24]. Крім того, формування фази α -SiC в процесі просочування і зростання зерен ограненої форми в полі КТГ приводить до зміцнення керамічних матеріалів. В результаті, межа міцності на розрив зразка 4 збільшилася до 169 ± 7 МПа.

Типові поверхні руйнування зразків після випробувань на міцність показано на рис. 4. Для всіх досліджених зразків спостерігали поєднання інтеркристалітного та транскристалітного механізмів руйнування.

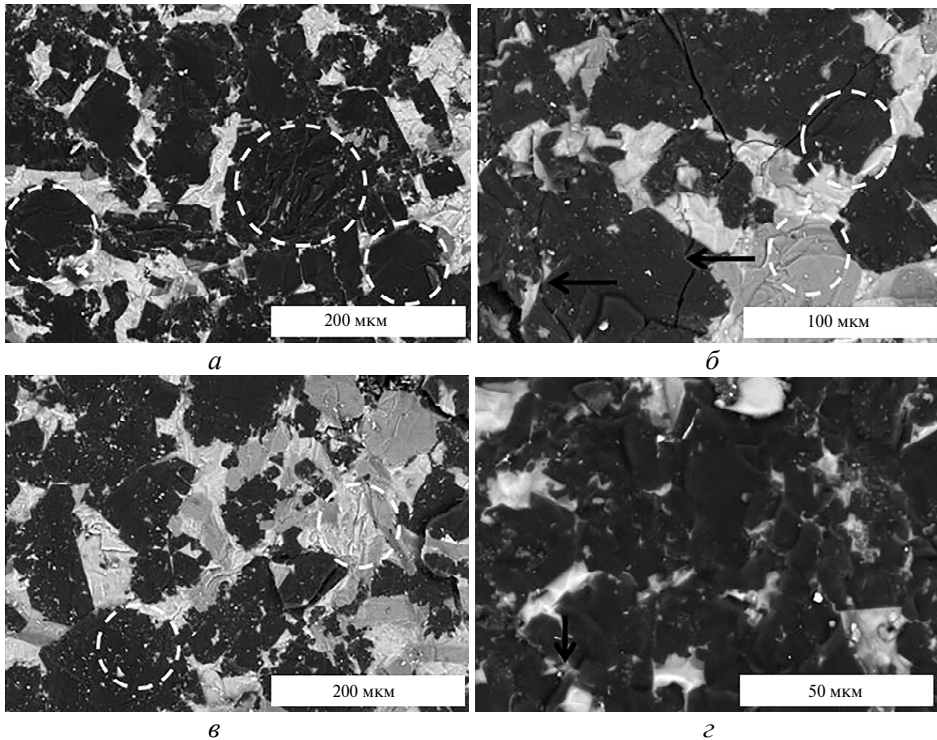


Рис. 4. Мікроструктура поверхні руйнування кераміки на основі V_4C , отриманої в результаті просочування розплавом кремнію: зразки 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (з).

Поверхня зламу зразка 1, який має найменше значення межі міцності на розрив (табл. 2), вказує на те, що для залишкової фази кремнію спостерігається інтеркристалітний механізм руйнування (див. рис. 4, а). Слід зазначити, що зерна карбіду бору мають великі поверхні зламів через транскристалітний механізм руйнування. Це пояснюється утворенням областей в структурі, що складаються з кількох зерен карбіду бору, які не відокремлені один від одного залишковим кремнієм. Застосування обробки в полі КТГ (див. рис. 4, б) обумовлює утворення міцного каркасу з дрібних частинок карбіду бору (див. рис. 2, б), які приводять в дію механізм відхилення тріщини (позначено чорною стрілкою). Механізм руйнування зразка 4 (див. рис. 4, з) близький до інтеркристалітного через подрібнену структуру кераміки після обробки в полі КТГ.

ВИСНОВКИ

Просочування розплавом кремнію і наступна обробка карбіду бору в полі контрольованого температурного градієнта дало можливість отримати щільні керамічні матеріали. Застосування такої методики привело до утворення міц-

ного каркасу з дрібних частинок B_4C , які виникають в результаті перекристалізації через розплав кремнію. Крім того, це дозволяє зменшити вміст залишкового кремнію нижче 5 %.

Встановлено вплив швидкості переміщення поля КТГ і показано, що збільшення швидкості від 5 до 10 мм/хв приводить до зміни фазового складу й розміру зерен. Використання КТГ зі швидкістю переміщення 10 мм/хв супроводжується зникненням потрійної фази $B_{12}(SiBC)_3$ і формуванням початкової фази B_4C з меншим розміром зерен.

Отримана кераміка на основі B_4C має твердість 26–35 ГПа з межею міцності на розрив 110–170 МПа.

Запропонований принципово новий метод використання методики КТГ відкриває більше можливостей для низькотемпературного синтезу високотемпературних керамічних матеріалів. Результати цього дослідження не обмежуються матеріалами на основі карбиду бору і, як очікується, будуть застосовані і до інших ковалентних сполук.

Впервые показана возможность получения керамики на основе карбида бора с использованием грубого порошка ($D = 25\text{--}150$ мкм) с помощью инфильтрации расплавом кремния и следующей обработкой в поле контролируемого температурного градиента. В результате была получена композиционная керамика $B_4C\text{--}SiC\text{--}Si$ с твердостью 26–35 ГПа и пределом прочности на разрыв 110–170 МПа. Исследовано влияние скорости движения температурного градиента на структуру, фазовый состав, и свойства полученных композитов.

Ключевые слова: карбид бора; инфильтрация, твердость, градиент температуры.

This study has been the first to demonstrate the possibility of producing boron carbide ceramics from coarse ($D = 25\text{--}150$ μm) B_4C powder (which is impossible to sinter by conventional methods) through infiltration with molten silicon and subsequent treatment within the field of the controlled temperature gradient. This process yields a composite ceramics $B_4C\text{--}SiC\text{--}Si$ with a hardness of 26 to 35 GPa and a splitting tensile strength of 110 to 170 MPa. The influence of the velocity of movement of the temperature gradient on the structure, phase composition, and properties of the composites prepared has been studied.

Keywords: boron carbide, infiltration, hardness, temperature gradient.

1. Suri A. K., Subramanian C., Sonber J. K., Murthy T. S. R. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review // Int. Mater. Rev. – 2010. – **55**. – P. 4–40.
2. Thevenot F. Boron carbide – a comprehensive review // J. Eur. Ceram. Soc. – 1990. – **6**. – P. 205–225.
3. Walley S. M. Historical review on high strain rate and shock properties of ceramics relevant to their application in armor // Adv. Appl. Ceram. – 2010. – **9**. – P. 446–466.
4. Lee H., Speyer R. F., Hackenberger W. S. Sintering of boron carbide heat-treated with hydrogen // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – **85**, N 8. – P. 2131–2133.
5. Chen M. W., McCauley J. W., LaSalvia J. C., Hemker K. J. Microstructural characterization of commercial hot-pressed boron carbide ceramics // Ibid. – **88**, N 7. – P. 1935–1942.
6. Cho N., Bao Z., Speyer R. F. Density and hardness optimized pressureless sintered and post-hot isostatic pressed B_4C // J. Mater. Res. – 2005. – **20**, N 8. – P. 2110–2116.
7. Vasylykiv O., Demirskyi D., Badica P., Nishimura T., Tok A. I. Y., Sakka Y., Borodianska H. Room and high temperature flexural failure of spark plasma sintered boron carbide // Ceram. Int. – 2016. – **42**. – P. 7001–7013.
8. Badica P., Borodianska H., Xie S., Zhao T., Demirskyi D., Li P. F., Tok A. I. Y., Sakka Y., Vasylykiv O. Toughness control of boron carbide obtained by spark plasma sintering in nitrogen atmosphere // Ibid. – 2014. – **40**. – P. 3053–3061.
9. Кислий П. С., Кузенкова М. А., Боднарчук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора. – К.: Наукова думка, 1988. – 216 с.

10. *Pat. 3765300 USA*. Dense carbide composite for armor and abrasives / K. M. Taylor, R. J. Palicka. – Publ. 1973.
11. *Hayun S., Frage N., Dariel M. P.* The morphology of ceramic phases in $B_xC-SiC-Si$ infiltrated composites // *J. Solid State Chem.* – 2006. – **179**. – P. 2875–2879.
12. *Hayun S., Frage N., Dilman H., Tourbabin V., Dariel M. P.* Synthesis of dense $B_4C-SiC-TiB_2$ composites // *Ceramic Armor and Armor Systems II* / Ed. E. Medvedovski. – Baltimore, MD, USA: American Ceramic Society, 2006. – P. 37–44.
13. *Han I. S., Lee K. S., Seo D. W., Woo S. K.* A comparative study on $SiC-B_4C-Si$ cermet prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering methods // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2002. – **21**. – P. 703–706.
14. *Pfann W. G.* Zone Melting. – New York: John Wiley & Sons, 1966.
15. *Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P.* Micro-structure and high-temperature strength of B_4C-TiB_2 composite prepared by a crucible less zone melting method // *J. Alloy. Compd.* – 2009. – **485**. – P. 677–681.
16. *Bogomol I., Badica P., Shen Y. Q., Nishimura T., Loboda P., Vasylykiv O.* Room and high temperature toughening in directionally solidified B_4C-TiB_2 eutectic composites by Si doping // *Ibid.* – 2013. – **570**. – P. 94–99.
17. *Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Yu., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P.* The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB_6-ZrB_2 composite // *Ibid.* – 2011. – **509**. – P. 6123–6129.
18. *Hayun S., Weizmann A., Dariel M. P., Frage N.* Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – **30**. – P. 1007–1014.
19. *Morosin B., Aselage T. L., Feigelson R. S.* Crystal structure refinements of rhombohedral symmetry materials containing boron-rich icosahedra // *Mater. Res. Symp. Proc.* – 1987. – **97**. – P. 145–149.
20. *Ashbrook R. L.* Directionally solidified ceramic eutectics // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1977. – **60**. – P. 428–435.
21. *Chalmers B.* Principles of Solidification. – New York: Wiley & Sons, 1964.
22. *Hayun S., Paris V., Dariel M. P., Frage N., Zaretsky E.* The morphology of ceramic phases in $B_xC-SiC-Si$ infiltrated composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – **29**. – P. 3395–3400.
23. *Xu C., Cai Y., Flodström K., Li Z., Esmaeilzadeh S., Zhang G.-J.* Spark plasma sintering of B_4C ceramics: The effects of milling medium and TiB_2 addition // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2012. – **30**. – P. 139–144.
24. *Wang N., Wang Z., Aust K. T., Erb U.* Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials // *Acta Metall. Mater.* – 1995. – **43**. – P. 519–528.

Надійшла 22.05.17