

УДК 621.762.4

В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, Г. Ф. Сарнавская, В. А. Попов

## ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вивчена міцність та електрофізичні властивості гарячепресованих матеріалів на основі ковалентних сполук  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $B_4C$  в залежності від складу матеріалів. Отриманий щільний керамічний матеріал системи  $Si_3N_4$ - $MgO$ -3%  $TiN$ -1,7%  $Mo$ , який поєднує високу міцність та низький електроопір, і придатний для використання в якості нагрівних елементів.

Встановлено, що в матеріалах системи  $SiC$ - $B_4C$ - $TiC$  при збільшенні вмісту  $TiC$  до 10,1% питомий електроопір знижується до  $7 \times 10^{-2}$  Ом·м, міцність змінюється незначно, а в'язкість руйнування ( $K_{Ic}$ ) зростає до  $3,8$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Розроблений матеріал придатний для використання в якості фільтр для отримання базальтових волокон.

Показано, що в керамічному матеріалі, отриманому гарячим пресуванням з реакційним спіканням системи  $B_4C$ - $TiH_2$ , збільшення вмісту  $TiH_2$  до 9% приводить до зниження твердості на 16%, питомого електроопору на порядок до  $2,7 \times 10^{-2}$  Ом·м, мало впливає на  $R_{\text{вн}} = 480$ -500 МПа, підвищує  $K_{Ic}$  з  $3,8$  МПа·м<sup>1/2</sup> до  $6,0$  МПа·м<sup>1/2</sup>, а коефіцієнт термічного розширення з  $2,7 \times 10^{-6}$ /К до  $5,2 \times 10^{-6}$ /К.

**Ключові слова:** нітрид кремнію  $Si_3N_4$ , карбід бору  $B_4C$ , карбід кремнію  $SiC$ , гаряче пресування, твердість, межа міцності при згині, тріщиностійкість, електроопір, коефіцієнт термічного розширення.

### Введение

Керамика может использоваться для изготовления износостойких деталей насосов для перекачки абразивных и агрессивных жидкостей, фильтр, сопел пескоструйных аппаратов, газовых горелок и т. д.

Ковалентным карбидам, боридам и нитридам присуща наивысшая твердость, термостойкость и химическая инертность [1–6]. Керамические материалы на их основе во многом выигрывают не только за счет термо-, износо- и коррозионной стойкости, но и вдвое меньшего по сравнению со сталью удельного веса. Однако широкое использование керамических материалов во многом сдерживается из-за плохой спекаемости ковалентных соединений, низкой прочности и хрупкости.

На сегодняшний день предпочтительной промышленной технологией получения плотных и прочных материалов на основе ковалентных соединений является горячее прессование. Часто для активации горячего прессования используются добавки углерода, металлов, карбидов, оксидов, образующих жидкую фазу и способствующих усадке.

Возрастает интерес к многофункциональным материалам, сочетающим свойства керамики и ее специальные электрофизические и термические свойства. В Институте сверхтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины созданы керамические материалы на основе ковалентных соединений  $Si_3N_4$ ,  $B_4C$ ,  $SiC$  многофункционального назначения. Для

© Івженко В'ячеслав Володимирович, канд.техн.наук, завідувач НТЦ № 11/2 Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Кайдаш Оксана Миколаївна канд. техн. наук, ст. наук. співр., Сарнавська Галина Федорівна, Попов Володимир Олександрович пров. інженери, співробітники того ж інституту.

получения материалов с заданными электрофизическими свойствами проведено моделирование их структуры и свойств.

Объект исследования – процессы горячего прессования под давлением до 30 ГПа порошковых композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-Mo}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-Ni}$ ,  $\text{SiC-V}_4\text{C-TiC}$ ,  $\text{V}_4\text{C-TiN}_2$  для получения плотных керамических материалов с заданными функциональными свойствами.

Цель — исследовать особенности формирования структуры, фазового состава при горячем прессовании и их взаимосвязь с физико-механическими свойствами полученных материалов на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  и  $\text{V}_4\text{C}$  электротехнического и конструкционного назначения.

### Литературные сведения

Обзор большого массива публикаций за последние 30 лет, посвященных нитриду кремния, проведен в [7]. Наиболее перспективны керамические материалы из нитрида кремния для использования в деталях и узлах высокотемпературной техники из-за высокой термостойкости, жаростойкости, жаропрочности вплоть до 1500 °С. В связи с преимущественно ковалентным характером связей в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а также его значительной диссоциацией при температурах свыше 1600 °С для уплотнения материала используют оксиды магния, алюминия, иттрия, образующие жидкую фазу с нитридом и оксидом кремния [3, 7]. Применение технологии горячего прессования позволяет получать практически беспористые материалы на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Для получения керамических горячепрессованных деталей сложных форм используют различные способы обработки материалов: механические, химические, оптические, электрофизические.

Нитрид кремния является диэлектриком с высоким удельным электросопротивлением ( $\rho > 10^{13}$  Ом·м при температуре 20 °С) [3]. Из литературы известно, что для электроискровой обработки нитридокремниевых материалов наиболее перспективны материалы системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  [8]. При содержании  $\text{TiN} > 15\%$  (мас.) они обладают высокой электропроводностью, однако прочность композита при этом снижается. Нашими исследованиями установлено, что максимальная прочность в системе  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  достигается при концентрации нитрида титана 5–10% (мас.) (3–6% (об.)) [9]. При этом важен однородный характер распределения включений нитрида титана в нитридокремниевой матрице.

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств  $\text{SiC}$ , керамика широко востребована в машиностроении, атомной энергетике, в металлургической, пищевой, химической и нефтедобывающей промышленности. Получение плотных материалов из карбида кремния затруднено из-за низкой пластичности [5, 6]. Однако они наиболее перспективны как недорогие нагревательные элементы, пары трения, уплотнения [6] и в последнее время как ударопрочные элементы [10]. Активаторами спекания обычно являются металлы, С, В,  $\text{V}_4\text{C}$ ,  $\text{SiB}_6$ , способствующие уплотнению при температурах 1900–2100 °С [11].

Среди тугоплавких соединений карбид бора выделяется своей высокой твердостью [12], он третий по твердости из известных материалов после алмаза и кубического нитрида бора [2, 4]. В связи с этим  $\text{V}_4\text{C}$  применяется как абразив, в частности, в шлифовальных и полировальных кругах. Благодаря превосходной износостойкости карбид бора успешно используется в узлах насосов для перекачки абразивных сред, в соплах для

аэро- и гидроабразивной обработки, резцах, фильерах, прецизионных измерительных инструментах. Способность поглощать нейтроны без образования долго живущих радионуклидов позволяет применять  $B_4C$  в атомной промышленности. Карбид бора эффективно используется в качестве баллистической защиты, так как сочетание высокой твердости, высокого модуля упругости и низкой плотности дает материал с чрезвычайно высокой удельной энергией разрушения [10].

### Методика эксперимента

В работе использовали  $Si_3N_4$ , полученный в Макеевском филиале ОКБ ИПМ НАН Украины самораспространяющимся высокотемпературным синтезом и содержащий около 100%  $\beta-Si_3N_4$ . Исходный порошок размалывали до удельной поверхности  $6,2 \text{ м}^2/\text{г}$  в вибромельнице M10 в среде спирта. В качестве уплотняющей добавки использовали порошок  $MgO$  (до 5%<sup>\*\*\*</sup>), в качестве электропроводящих добавок — порошки  $TiN$  плазмохимического синтеза производства ИНХ АН Латвии (до 3%),  $Mo$  и  $Ni$ .

Порошок  $B_4C$ , полученный на Запорожском абразивном комбинате (ЗАК) углетермическим восстановлением борного ангидрида, размалывали до удельной поверхности  $4,5 \text{ м}^2/\text{г}$  в шаровой мельнице, футерованной карбидом бора с мелющими телами из карбида бора. Для активации уплотнения применяли гидрид титана (ТУ 48-10-5-76). Смеси  $B_4C-TiH_2$  готовили смешиванием компонентов в среде этилового спирта в стальных барабанах керамическими телами из карбида бора. Содержание  $TiH_2$  изменялось от 0 до 8,9%.

Использовали порошок  $SiC$  производства Запорожского абразивного комбината (ЗАК) со средним размером частиц 5 мкм. Для активации уплотнения добавляли до 8%  $B_4C$  (ЗАК) и  $TiC$  производства Донецкого завода химреактивов.

Горячее прессование образцов проводили в графитовых пресс-формах при температуре 1700–1800 °С (для  $Si_3N_4$ ), 2200 °С (для  $B_4C$ ), 2100 °С (для  $SiC$ ). Измерение твердости по Виккерсу  $HV$  (при нагрузке 150Н) и по Кнупу  $HKN$  (при нагрузке 5Н) проводили на цифровом микротвердомере Matsuzawa MXT70. Предел прочности при изгибе  $R_{bm}$  определяли методом трехточечного изгиба призматических образцов размером  $5 \times 5 \times 40$  мм при расстоянии между опорами 30 мм и скорости нагружения  $3 \cdot 10^{-4}$  м/с. Определение трещиностойкости (вязкости разрушения  $K_{Ic}$ ) проводили по методу Эванса–Чарльза по длине радиальных трещин с углов отпечатка индентора Виккерса. Удельное электросопротивление образцов материалов измеряли четырехточечным методом при постоянном токе [13]. Ошибка измерений не превышала 10%. Коэффициент термического расширения материалов определялся в температурном интервале 300–800 К на термическом анализаторе 1090 фирмы “Du Pont”.

### Результаты и их обсуждение

В качестве матричного материала использована композиция  $Si_3N_4-MgO$ . Для обеспечения необходимой электропроводности горячепрессованного нитрида кремния при малых концентрациях электропроводной фазы в

\*Здесь и далее приведены % (об.).

## II. Результати наукових досліджень

исходную шихту, содержащую 3% TiN плазмохимического синтеза, вводили до 3% Mo и Ni.

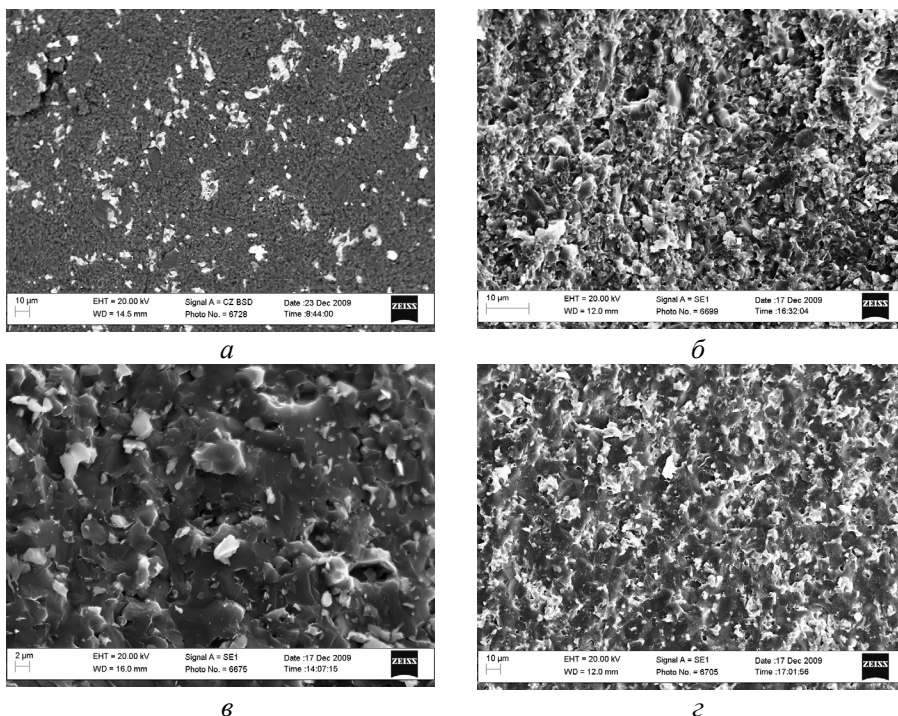


Рис. 1. Поверхность излома материалов: *a* — 94,3% ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ )–3,0% TiN–2,7% Mo; *б* — 93,9% ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ )–3,0% TiN–3,1% Ni; *в* — 93,4% ( $\text{SiC-B}_4\text{C}$ )–6,6% TiC; *г* — 91,1%  $\text{B}_4\text{C}$ –8,9% Ti. % (по объему)

Структура нитридокремниевых материалов состоит из зерен нитрида кремния, оксидных межзеренных фаз и электропроводящих включений с высокими температурой плавления и химической стойкостью (рис. 1, *a*, *б*). Нитрид титана, молибден и никель на изломе выглядят как светлые фазы, которые находятся между серыми зернами нитрида кремния. Размер включений составляет 5–8 мкм, а их содержание не превышает 6%. Характер разрушения хрупкий, главным образом интеркристаллитный.

Результаты исследования зависимости удельного электросопротивления горячепрессованных материалов системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-TiN-Me}$  от концентрации молибдена и никеля в исходной шихте представлены на рис. 2 *a*, а их влияние на предел прочности при изгибе на рис. 2, *б*. Оптимальное соотношение свойств (достаточно высокая прочность и необходимая электропроводность) наблюдается в материале, полученном из шихты, содержащей 1,5–1,7% Mo. При более высоких концентрациях Mo прочность материала падает. Использование Ni также позволит получить необходимую для электроискровой обработки электропроводность материала при малых концентрациях (до 3%). Однако предел прочности при изгибе горячепрессованного нитрида кремния с добавками Ni существенно уменьшается, что, вероятно, связано с отрицательным влиянием на прочность образующихся силицидов никеля.

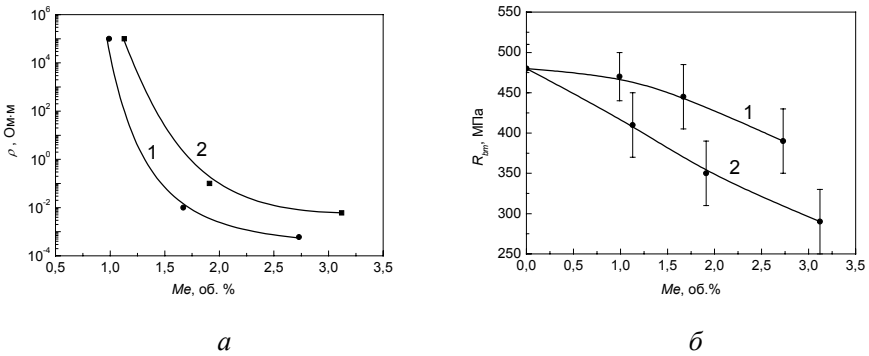


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  (а) и предела прочности при изгибе  $R_{bm}$  (б) от количества добавок металлов Mo (1) и Ni (2) в материал 97% ( $Si_3N_4$ -MgO)-3% TiN-x% Me.

В результате был получен материал системы  $Si_3N_4$ -MgO-TiN-Mo, пригодный для нагревателей.

Получены горячепрессованные материалы на основе карбида кремния, легированные  $B_4C$  и TiC. Для активации уплотнения использовали добавки карбида бора, а для повышения электропроводности и прочностных свойств — карбида титана. Структура материала состоит из серых зерен матричной фазы карбида кремния и светлых включений карбида и диборида титана размером до 5 мкм (рис. 1, в). Пористость горячепрессованного материала составляет 3–6% и возрастает с увеличением содержания TiC. Излом хрупкий и в большинстве случаев внутризеренный.

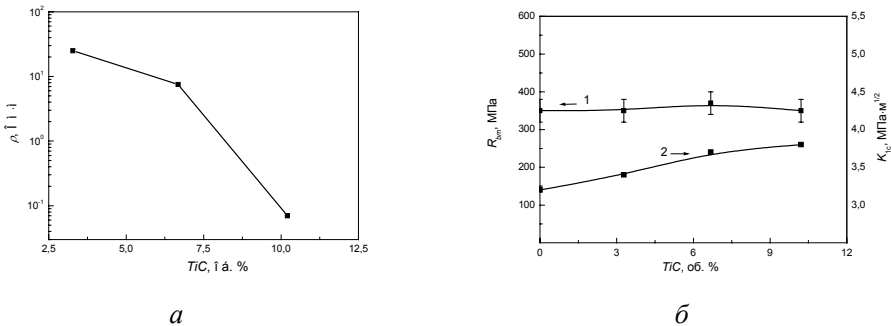


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  (а) предела прочности при изгибе  $R_{bm}$  (1) и трещиностойкости  $K_{1c}$  (2) горячепрессованных материалов системы SiC- $B_4C$ -TiC от концентрации электропроводной добавки карбида титана.

Исследовано изменение электрофизических и механических свойств материалов на основе карбида кремния с добавками карбидов бора и титана в зависимости от состава (рис. 3 а, б). Установлено, что удельное электросопротивление материалов снижается с 25 до 0,07 Ом·м при увеличении содержания TiC с 3,3 до 10,1%. Предел прочности при изгибе (~350 МПа) изменяется незначительно, а вязкость разрушения возрастает на 20% до 3,8 Мпа·м<sup>1/2</sup>. Разработанный высокотемпературный износостойкий материал пригоден для использования в качестве фильер для получения базальтовых волокон.

## II. Результати наукових досліджень

Широкое использование  $V_4C$ -керамики сдерживается из-за плохой спекаемости и низкой трещиностойкости ( $2,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ). Чтобы улучшить эти характеристики, были использованы добавки гидрида титана до 9%. Установлено, что реакционное спекание порошковой системы  $V_4C$ - $TiH_2$  под давлением приводит к образованию структуры, состоящей из зерен карбида бора размером 5–12 мкм, межзеренной фазы диборида титана и небольших округлой формы пор, присутствующих на границах зерен (рис. 1, з). В зернах  $V_4C$  наблюдается образование значительного количества двойников. По границам зерен в результате реакционного спекания происходит образование мелкодисперсных фаз  $TiB_2$  [14]. Диборид титана на изломе материала выглядит как светлая фаза и находится в тонких прослойках (0,2–0,5 мкм) между зернами и в более крупных скоплениях в стыках зерен (2–5 мкм), что способствует увеличению трещиностойкости.

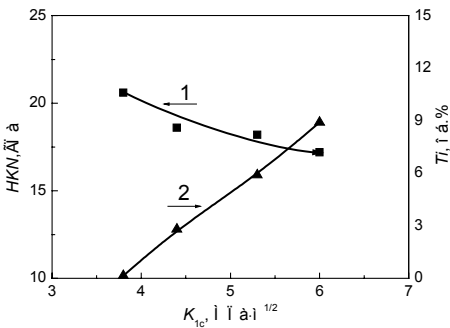


Рис. 4. Зависимость твердости по Кнупу  $HKN$  и трещиностойкости  $K_{Ic}$  (1) горячепрессованных материалов на основе  $V_4C$  и влияние на свойства количества уплотняющей добавки  $TiH_2$  (2)

Высокой твердостью  $HKN$  20,6 ГПа обладает поликристаллический материал  $V_4C$  без добавок, и она снижается до 17,2 ГПа при увеличении содержания  $TiH_2$  (рис. 4). По литературным данным известно, что твердость по Кнупу для поликристаллического  $V_4C$  не превышает 20 ГПа [15]. Плавное снижение твердости композитов, возможно, связано с появлением в микроструктуре прослоек свободного углерода. Снижение твердости одновременно сопровождается повышением трещиностойкости на 60% до  $6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Обратнo-пропорциональная зависимость твердости и трещиностойкости хорошо известна для керамических материалов [10]. Прочность полученных материалов мало зависит от введения в шихту гидрида титана, но разброс значений возрастает вдвое.

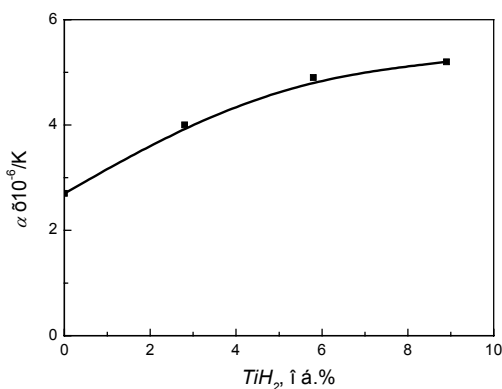


Рис. 5. Зависимость коэффициента термического расширения ( $\alpha \times 10^{-6}/\text{K}$ ) материалов на основе карбида бора от количества уплотняющей добавки  $TiH_2$

На рис. 5 представлена зависимость коэффициента термического расширения (КТР) композитов на основе карбида бора, который сопоставим со значением  $2,6 \times 10^{-6}/\text{K}$ , известным из литературы [16]. КТР диборида титана выше и в интервале температур 20–500 °С составляет  $6,7 \times 10^{-6}/\text{K}$ , возрастая до  $8,2 \times 10^{-6}/\text{K}$  при 500–1000 °С, поэтому следует ожидать повышения коэффициента термического расширения композита с увеличением содержания диборидной фазы. Исследования показали, что с увеличением концентрации добавки коэффициент термического расширения возрастает на 90% (с  $2,7 \times 10^{-6}/\text{K}$  до  $5,2 \times 10^{-6}/\text{K}$ ).

## Выводы

Изучены прочностные и электрофизические свойства горячепрессованных материалов на основе ковалентных соединений  $Si_3N_4$ , SiC,  $V_4C$  в зависимости от состава материалов. Получен плотный керамический материал системы  $Si_3N_4$ –MgO–3% TiN–1,7% Mo, пригодный для использования в качестве нагревательных элементов. Он состоит из непроводящей матрицы  $Si_3N_4$  и включений электропроводных фаз TiN и Mo. Сочетание в материале высокого предела прочности при изгибе (450–500 МПа) и низкого удельного электросопротивления  $10^{-2}$  Ом · м обеспечивает возможность применения электроискровой обработки. Добавки никеля в исходную шихту негативно влияют на прочность горячепрессованного материала на основе нитрида кремния.

Установлено, что в термо- и износостойких материалах системы SiC– $V_4C$ –TiC при увеличении содержания TiC с 3,3 до 10,1% (об.) пористость возрастает с 3 до 6%, удельное электросопротивление снижается с 25 до  $7 \times 10^{-2}$  Ом · м, предел прочности при изгибе (~350 МПа) изменяется незначительно, а вязкость разрушения возрастает на 20% до  $3,8 \text{ Мпа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Разработанный материал пригоден для использования в качестве фильера для получения базальтовых волокон.

Структура керамического материала, полученного горячим прессованием с реакционным спеканием системы  $V_4C$ – $TiH_2$ , состоит из зерен  $V_4C$  размером 5–12 мкм, включений  $TiB_2$  — до 5 мкм и небольших пор округлой формы.

## II. Результати наукових досліджень

Показано, что увеличение содержания  $TiH_2$  до 9% приводит к снижению твердости на 16%, удельного электросопротивления на порядок до  $2,7 \times 10^{-2}$  Ом · м, незначительно влияет на предел прочности при изгибе (480–500 МПа), повышает трещиностойкость с  $3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  до  $6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а коэффициент термического расширения с  $2,7 \times 10^{-6}/\text{К}$  до  $5,2 \times 10^{-6}/\text{К}$ .

*Авторы благодарят за помощь в измерении твердости и трещиностойкости к. т. н. С. Н. Дуба и в измерении КТР материалов инженера Л. М. Бологову (Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины).*

*Изучены прочностные и электрофизические свойства горячепрессованных материалов на основе ковалентных соединений  $Si_3N_4$ , SiC,  $B_4C$  в зависимости от состава материалов. Получен плотный керамический материал системы  $Si_3N_4$ -MgO-3%TiN-1,7%Mo, сочетающий высокую прочность и низкое электросопротивление, и пригодный для использования в качестве нагревательных элементов.*

*Установлено, что в материалах системы SiC- $B_4C$ -TiC при увеличении содержания TiC до 10,1% удельное электросопротивление снижается до  $7 \times 10^{-2}$  Ом·м, прочность изменяется незначительно, а вязкость разрушения ( $K_{Ic}$ ) возрастает до  $3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Разработанный материал пригоден для использования в качестве фильера для получения базальтовых волокон.*

*Показано, что в керамическом материале, полученном горячим прессованием с реакционным спеканием системы  $B_4C$ -TiH<sub>2</sub>, увеличение содержания  $TiH_2$  до 9% приводит к снижению твердости на 16%, удельного электросопротивления на порядок до  $2,7 \times 10^{-2}$  Ом·м, мало влияет на  $R_{bm} = 480\text{--}500 \text{ МПа}$ , повышает  $K_{Ic}$  с  $3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  до  $6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а коэффициент термического расширения с  $2,7 \times 10^{-6}/\text{К}$  до  $5,2 \times 10^{-6}/\text{К}$ .*

**Ключевые слова:** нитрид кремния  $Si_3N_4$ , карбид бора  $B_4C$ , карбид кремния SiC, горячее прессование, твердость, предел прочности при изгибе, трещиностойкость, электросопротивление, коэффициент термического расширения.

*The strength and electrical properties of hot-pressed materials based on covalent compounds  $Si_3N_4$ , SiC,  $B_4C$  depending on the composition of materials has been studied. Was received a dense ceramic material of  $Si_3N_4$ -MgO-3% TiN-1,7% Mo system, which combines high strength and low electrical resistance, and suitable for use as heating elements.*

*Was established that in the material of SiC- $B_4C$ -TiC system with increases of content TiC up to 10,1% the resistivity decreases to  $7 \times 10^{-2}$  Ohm·m, the strength varies slightly, and fracture toughness ( $K_{Ic}$ ) increases to  $3.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Developed material is suitable for use as a die to produce basalt fibers.*

*It is shown that the ceramic material obtained by hot pressing with the reaction sintering of  $B_4C$ -TiH<sub>2</sub>, increase of  $TiH_2$  up to 9% leads to a decrease of hardness on 16%, the resistivity on the order of up to  $2,7 \times 10^{-2}$  Ohm·m, has little effect on  $R_{bm} = 480\text{--}500 \text{ МПа}$ , increases  $K_{Ic}$  from  $3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  up to  $6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , and the coefficient of thermal expansion from  $2,7 \times 10^{-6}/\text{К}$  to  $5,2 \times 10^{-6}/\text{К}$ .*

**Keywords:** silicon nitride  $Si_3N_4$ , boron carbide  $B_4C$ , silicon carbide SiC, hot pressing, hardness, flexural strength, fracture toughness, electrical resistivity, thermal expansion coefficient.

1. *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials III. Ceramic Engineering and Science Proceedings / Editors by T. Ohji, M. Singh. – Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley and Sons, Inc. – 2010. – Vol. 30, No. 8. – 246 p.*



2. *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and application* / Editors by H. Pierson – Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publication. – 1996. – 340 p.
3. *Андриевский Р. А.* Нитрид кремния и материалы на его основе / Р. А. Андриевский, И. И. Спивак. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
4. *Кислый П. С.* Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарук и др. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
5. *Гнесин Г. Г.* Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977. – 217 с.
6. *Гнесин Г. Г.* Износостойкость керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния // Порошковая металлургия. – 1993. – № 5. – С. 3–8.
7. *Riley F.* Silicon Nitride and Related Materials // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, No. 2. – P. 245–265.
8. *Guo Z.* Microstructure and electrical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering / Z. Guo, G. Blugan, R. Kirchner et al. // *Ceramics International*. – 2007. – Vol. 33. – No. 7. – P. 1223–1229.
9. *Ивженко В. В.* Влияние добавок TiN, Mo, Ni на электросопротивление и прочность горячепрессованного нитрида кремния // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: сб. научн. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 475–478.
10. *Karandikar P. G.* A review of ceramics for armor applications / P. G. Karandikar, G. Evans, S. Wong et al. // *Advanced in Ceramic Armor IV. Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – Hoboken, New Jersey, USA, John Wiley and Sons, Inc. – 2009. – Vol. 29, No. 6. – 242 p.
11. *Prochaska S.* Effect of Boron and Carbon on sintering of SiC / S. Prochaska, R. M. Scanlan // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1975. – Vol. 58 – P. 2–6.
12. *Niihara K.* The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide / K. Niihara, A. Nakahira, T. Hirai // *J. Amer. Cer. Soc.* – 2006. – Vol. 67, No.1. – P. 13–14.
13. *Глазов В. М.* Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников / В. М. Глазов, А. С. Охотин. – М.: Атомиздат, 1969. – 174 с.
14. *Ивженко В. В.* Особенности формирования структуры и свойств в системе  $\text{W}_4\text{C-TiH}_2$  при реакционном спекании под давлением / Ивженко В. В., Кайдаш О. Н., Сарнавская Г. Ф. и др. // *Сверхтвердые материалы*. – 2011. – № 1. – С. 17–35.
15. *Advanced in Ceramic Armor IV. Ceramic Engineering and Science Proceedings* / Editors by T. Ohji, A. Wereszczak – Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley and Sons, Inc., – 2009. – Vol. 29, No. 6. – 242 p.
16. *Макаренко Г. Н.* Твердые материалы на основе карбида бора / Г. Н. Макаренко, Э. В. Марек // *Высокотемпературные карбиды*. – К.: Наук. думка, 1975. – С. 165–169.