

**Peicheng Mo*, Jiarong Cheng, Xiaoyi Pan, Jun Zhang,
Kai Li, Peixun Wang, Shiwei Jiang, Luozhi Mo, Chao Chen**

Guangxi Key Laboratory of Superhard Material,
National Engineering Research Center for Special Mineral Material,
Guangxi Technology Innovation Center for Special Mineral Material,
China Nonferrous Metals (Guilin) Geology And Mining Co., Ltd.,
Guilin, P.R. China

*2393707540@qq.com

Вплив часу витримки на мікроструктуру та механічні властивості композиційних матеріалів на основі B_4C

Досліджено композитні матеріали B_4C – TiB_2 , виготовлені за допомогою реакції in-situ з використанням спікання за високих температури і тиску з 90 % (за масою) B_4C та 10 % (за масою) TiO_2 як вихідних матеріалів. Визначено вплив часу витримки (2–10 хв) за постійного тиску 5 ГПа і температури 1500 °C на ущільнення, фазовий склад, еволюцію мікроструктури та механічні властивості композита. Результати дослідження показали, що час витримки значно впливає як на кінетику ущільнення, так і на формування армуючої фази TiB_2 . Оптиміальні механічні характеристики були досягнуті за тривалості витримки 8 хв, що дозволило отримати відносну щільність 99,6 %, твердість за Віккерсом 35,3 ГПа, міцність на згин 675 МПа та в'язкість руйнування 6,8 МПа·м^{1/2}. Покращення механічних властивостей в першу чергу пов'язане з повним утворенням частинок TiB_2 in situ, що ефективно покращує в'язкість руйнування за допомогою таких механізмів, як відхилення тріщин і місткування. Отримано важливу інформацію щодо оптимізації процесу спікання для високопродуктивних композитів на основі B_4C , запропоновано наукову основу для їхньої розробки та застосування в екстремальних умовах.

Ключові слова: B_4C , високі температура і тиск, механічні властивості, механізм зміцнення.

ВСТУП

Кераміка з карбїду бору (B_4C) має надзвичайні властивості, такі як висока твердість, низька щільність, відмінний перетин поглинання нейтронів і чудова хімічна стабільність, що робить її перспективним матеріалом для застосування у сфері бронезахисту, ядерній інженерії та нейтронному екрануванні [1–7]. Однак завдяки сильним ковалентним зв'язкам в B_4C він має низький коефіцієнт самодифузії, високу стійкість до ковзання меж зерен і відносно низьку поверхневу енергію твердих фаз, що робить спікання чистого B_4C надзвичайно складною задачею. Більше того, властиві йому низька в'язкість руйнування (2–3 МПа·м^{1/2}), висока твердість та погана електропровідність значно збільшують витрати на обробку та суттєво обмежують його практичне застосування [8–14].

Дослідження показують, що введення частинок другої фази є ефективним методом подолання вищезазначених проблем. Включення твердих частинок, таких як TiB_2 , SiC , Al_2O_3 , ZrB_2 і VC [4, 6, 7, 15, 18–22], може поліпшити властивості спікання матриці V_4C і посилити її механічні характеристики. Ефективним підходом вважається реакція *in situ* між TiO_2 і V_4C з утворенням фази TiB_2 . Цей метод не тільки дозволяє уникнути проблем сумісності між другою фазою і матрицею, але й забезпечує більш чисті межі поділу і більш рівномірний розподіл мікроструктури. Серед різних технологій спікання процес високого тиску та високої температури (НРНТ) ефективно пригнічує ріст зерен, сприяє ущільненню та забезпечує повне спікання за температур, значно нижчих температури спікання за атмосферного тиску. Це робить його особливо придатним для матеріалів, які важко спікати, таких як V_4C .

Метою даного дослідження було вивчення впливу часу витримки (2–10 хв) на ущільнення, еволюцію фаз, мікроструктуру та механічні властивості композитів V_4C – TiB_2 за фіксованого тиску 5 ГПа та температури спікання 1500 °С, а також ретельне дослідження механізму підвищення в'язкості.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експериментальні матеріали та підготовка зразків

В експерименті як сировину використовували 90 % (за масою) порошку V_4C (Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd, розмір частинок 2–3 мкм, чистота > 99,9 % (за масою)) і 10 % (за масою) TiO_2 (Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd, розмір частинок 1–2 мкм, чистота > 99,6 % (за масою)). Спочатку порошок V_4C і порошок TiO_2 помістили в безводний етанол і змішували за допомогою кульок з нержавіючої сталі. Співвідношення кульок до порошку було встановлено на рівні 5:1, швидкість подрібнення кульок становила 300 об./хв, а безперервне змішування проводили протягом 3 год, приблизне співвідношення потужності до ваги обладнання становило 11 Вт/г. Далі суміш сушили в сушильній шафі за температури 100 °С протягом 12 год, а потім просіювали через сито з розміром отворів 200 меш. Просіяну суміш поміщали в графітові чашки і формували за допомогою пірофілітової форми з використанням методики, описаної в [23]. Спікання проводили в умовах високої температури і високого тиску з використанням шестипуансонного преса (Guilin Guiye Machinery Co., Ltd.). Зразок мав діаметр 22 мм і довжину 5 мм. Експериментальні параметри синтезу були такими: тиск – 5 ГПа, температура – 1500 °С, час витримки – 2, 4, 6, 8 і 10 хв.

Характеристика зразків

Відносну щільність і пористість спечених зразків визначали за допомогою методу витіснення води Архімеда. Фазовий склад визначали за допомогою рентгенівської дифракції (РД, швидкість сканування 5 град/хв). Мікроструктуру і характер руйнування під час вдавнення спостерігали за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) з польовою емісією (FE-SEM, модель Hitachi SU8600). Твердість за Віккерсом (H_V) і в'язкість руйнування (K_{IC}) визначали одночасно за допомогою методу вдавнення: на поліровану поверхню прикладали навантаження 3 кг і утримували протягом 15 с, для кожної групи зразків проводили п'ять вимірювань. Випробування на міцність на згин проводили за допомогою методу триточкового згину з прольотом 10 мм і швидкістю навантаження $0,5 \text{ мм} \cdot \text{хв}^{-1}$. Для кожної групи зразків проводили п'ять вимірювань.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз ущільнення

Результати дослідження відносної щільності, пористості і СЕМ полірованих поверхонь композитів на основі V_4C_3 , синтезованих *in-situ* за різного часу витримки, представлено на рис. 1. Показано, що відносна щільність спочатку збільшується, а потім зменшується, тоді як пористість спочатку зменшується, а потім збільшується (див. рис. 1, а, б). За час витримки 2 хв підготовлена кераміка мала відносну щільність лише 98,1 % і пористість 0,78 %. Зі збільшенням часу витримки з 2 до 6 хв ущільнення кераміки значно покращилося, а відносна щільність поступово зростала. Через 8 хв відносна щільність досягла максимального значення 99,6 %, а пористість – мінімального значення 0,16 %. Коли час витримки було продовжено до 10 хв, відносна щільність почала знижуватися, а пористість збільшуватися. Це можна пояснити надмірним ростом зерен, спричиненим тривалою витримкою, що негативно вплинуло на ущільнення. Відповідне продовження часу витримки сприяє дифузії та перегрупуванню між частинками під час спікання, що зменшує внутрішні дефекти і тим самим підвищує щільність матеріалу та покращує його механічні властивості.

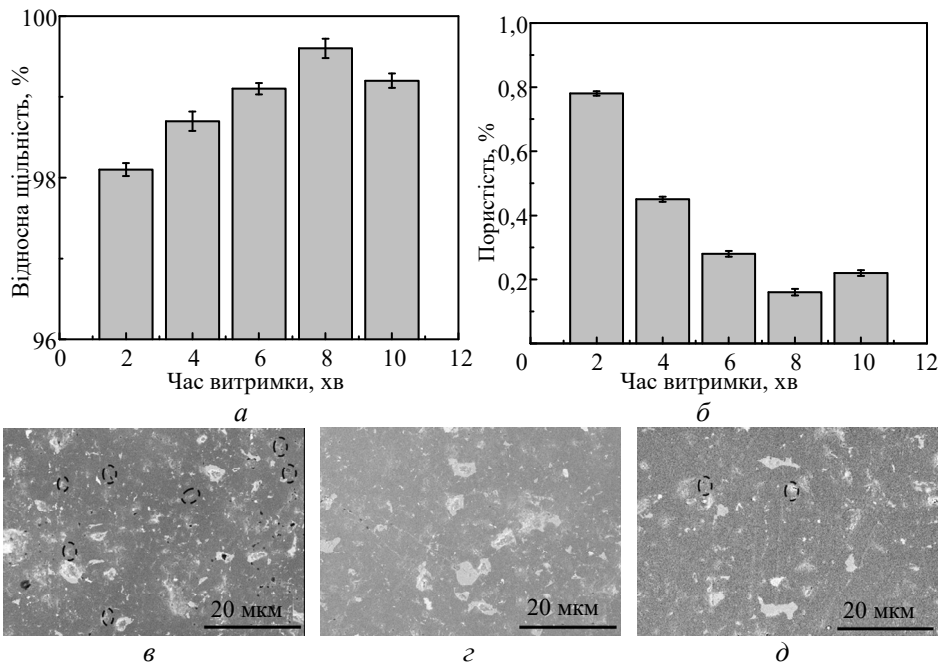


Рис. 1. Відносна щільність синтезованих *in-situ* композитів на основі V_4C_3 , спечених за різного часу витримки (а); пористість (б); СЕМ-зображення полірованої поверхні зразка, витриманого протягом 2 (в), 8 (г) і 10 (д) хв.

Зі збільшенням часу витримки поверхневі пори та мікротріщини поступово зменшуються, міжфазне зчеплення стає міцнішим, а межі зерен стають чітко вираженими без помітного розподілу порожнин (див. рис. 1, в–д). З часом витримки 2 хв СЕМ виявляє численні розсіяні дрібні пори та незначні мікротріщини на поверхні з нерівномірним розподілом розмірів зерен. У деяких ділянках спостерігали більші зерна з розмитими межами. За тривалості витримки 8 хв СЕМ виявило майже повне зникнення поверхневих пор, помітне

зменшення мікротріщин, рівномірний розмір зерен, міцно з'єднані межі зерен і відсутність помітних дефектних зон. Це вказує на те, що відповідне подовження часу витримки сприяє усуненню концентрацій напружень і неповністю ущільнених ділянок з початкової стадії спікання, що дозволяє ще більше оптимізувати мікроструктуру матеріалу для отримання зразків з вищою щільністю. Однак надмірно тривалий час витримки може спричинити укрупнення зерен, що негативно вплине на характеристики матеріалу, тому під час здійснення контролю часу витримки важливо збалансувати співвідношення між ростом зерна і його укрупненням, щоб забезпечити оптимальні характеристики матеріалу.

Фазовий аналіз

На рис. 2 представлено фазовий аналіз синтезованих *in situ* композитних матеріалів на основі V_4C за різного часу витримки. Синтезовані композити на основі V_4C складаються переважно з V_4C , TiB_2 та незначної кількості B_2O_3 і TiO_2 . Показано, що за часу витримки 2 хв реакції між складовими матеріалами в системі вже почалися. Крім того, з подовженням часу витримки фазовий склад зразків мав мінімальні зміни. Це свідчить про те, що в умовах високого тиску прискорена дифузія атомів металу дозволяє TiO_2 реагувати з V_4C протягом короткого проміжку часу з утворенням нових фаз. Зі збільшенням часу витримки інтенсивність дифракційного піку TiB_2 поступово зростає. Крім того, подовження часу витримки сприяє завершенню реакції, тим самим ще збільшує вміст TiB_2 . За тривалості витримки 2 хв характерні дифракційні піки TiB_2 вже чітко спостерігали в РД-діаграмі, що свідчить про швидкий запуск та швидке протікання реакції між TiO_2 і V_4C . Зі збільшенням тривалості витримки до 4, 6 і навіть 10 хв інтенсивність дифракційного піку TiB_2 продовжувала посилюватися, з невеликим звуженням ширини напівпіку. Це не тільки відображає невелике збільшення розміру зерен TiB_2 , але й безпосередньо демонструє повну витрату TiO_2 в реакційній системі та безперервне утворення і збагачення фази TiB_2 . Наявність слідів B_2O_3 вказує на те, що атоми бору в V_4C мають відновні властивості, легко окислюючись до B_2O_3 під дією атмосферного кисню за підвищених температур. TiO_2 є залишком того TiO_2 , що не вступив в реакцію під час реакційного процесу. Його дифракційний пік має низьку інтенсивність і не має помітної закономірності до збільшення, що свідчить про те, що ці фази становлять незначну частку в композиційній системі і не дуже впливають на загальний склад фаз. Отже, в умовах високотемпературного спікання

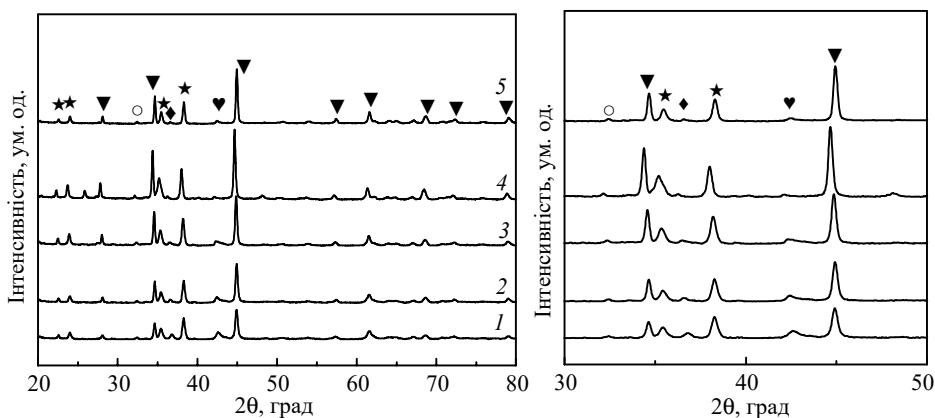


Рис. 2. Фазовий аналіз синтезованих *in-situ* композитів на основі V_4C за часу витримки 2 (1), 4 (3), 6 (3), 8 (4), 10 (5) мін: V_4C (★), TiB_2 (▼), B_2O_3 (○), TiO_2 (♥), C (♦).

для забезпечення ефективної реакції між TiO_2 і B_4C достатньо короткого часу витримки. Подовження часу витримки ще більше оптимізує утворення TiB_2 , сприяє атомній дифузії та підвищує повноту реакції, тим самим створює фазову основу для подальшого поліпшення характеристик композитного матеріалу.

Мікроструктурний аналіз

На рис. 3 представлено мікроструктурний аналіз композиційного матеріалу на основі B_4C , синтезованого *in situ* за різного часу витримки. Помітно, що фаза TiB_2 рівномірно розподілена між частинками B_4C . З подовженням часу витримки фаза TiB_2 поступово збільшується, а межі між частинками B_4C стають все більш щільними. Це вказує на те, що під час процесу витримки швидкість дифузії елементів у системі прискорюється, що сприяє зростанню зерен TiB_2 і ущільненню між частинками B_4C . За часу витримки 2 хв фаза TiB_2 має невеликі розміри і рівномірно розподілена в матриці B_4C (див. рис. 3, а). На цьому етапі між частинками B_4C залишаються проміжки з відносно слабким міжфазним зв'язком. Зі збільшенням часу витримки до 4 хв фаза TiB_2 починає значно зростати, збільшується як за розміром, так і за кількістю (див. рис. 3, б). Деякі зерна TiB_2 з'єднуються між собою та утворюють суцільну мережеву структуру, що ефективно перешкоджає агломерації частинок B_4C . Одночасно зменшуються порожнини між частинками B_4C , що дозволяє більш повно дифундувати атомам на межі розділу. Це приводить до значного поліпшення міцності міжфазного зв'язку і відповідного збільшення загальної щільності композиційного матеріалу. Подальше збільшення часу витримки до 8 хв дозволяє фазі TiB_2 продовжувати утворювати більш блокові або стовпчасті структури (див. рис. 3, в, г). Тим не менш, її розподіл у матриці B_4C залишається рівномірним дисперсним, а міжфазні області між частинками B_4C майже повністю зникають. Це забезпечує високощільну мікроструктуру, створює міцну мікроструктурну основу для надзвичайних механічних властивостей композитного матеріалу (таких як висока твердість і міцність). Подовження часу витримки до 10 хв ініціює фазу надмірного спікання (див. рис. 3, д). Зерна TiB_2 демонструють аномальне зростання, процес ущільнення загалом припиняється, а пори реагуються, що призводить до погіршення механічних

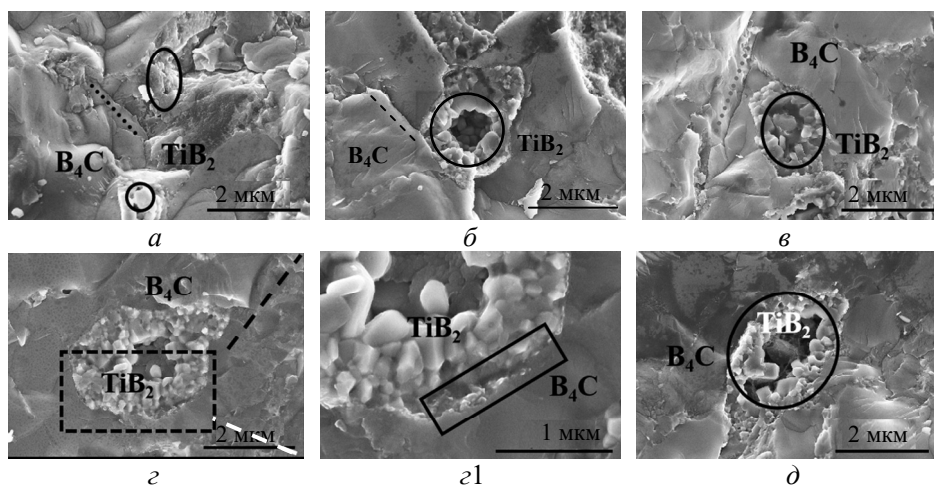


Рис. 3. Мікроструктурний аналіз синтезованих *in situ* композитів на основі B_4C за різного часу витримки: 2 (а), 4 (б), 6 (в), 8 (г, г1), 10 (д) хв.

властивостей. Коли утворення TiB_2 є незначним, частинки рівномірно розподіляються в матриці з досить великими відстанями між частинками. Під час росту зерен контакт між частинками відбувається рідко, що приводить до зменшення розміру зерен. І навпаки, збільшення утворення TiB_2 призводить до більш щільного розподілу частинок і зменшення відстані між ними. Це підвищує ймовірність контакту під час росту зерен, коли менші зерна зливаються з утворенням зерен більшого розміру. Як наслідок, розмір всіх зерен збільшується, тобто відбувається аномальний ріст зерен.

Отже, в умовах високої температури та високого тиску оптимальний час витримки становить 8 хв. За цей час матеріал набуває високої щільності та відмінних механічних властивостей. Час витримки обмежують через можливість неповної реакції та проблем з укрупненням зерен.

Аналіз механічних властивостей

На рис. 4 представлено механічні властивості композитів на основі V_4C , синтезованих *in-situ*, за різного часу витримки. За час витримки 2–8 хв (див. рис. 4, а) твердість композита збільшується зі збільшенням тривалості витримки. Це відбувається тому, що за постійної температури тривалий час реакції приводить до збільшення в'язкості матеріалу, що приводить до утворення більш щільних зразків. Одночасно більш повні хімічні реакції приводять до підвищення кристалічності в утвореній армуючій фазі, що підвищує твердість зразків. Однак за тривалості витримки 10 хв твердість зразка зменшилася з 35,3 до 34,5 ГПа. У кореляції із зображенням мікроструктури на рис. 3, д очевидно, що за тривалості витримки 10 хв пористість у поперечному перерізі зразка значно збільшилася, що супроводжувалося значним зростанням зерен. Зростання зерен частково протидіє збільшенню твердості, що пояснюється підвищеною кристалічністю армуючої фази, а це в результаті знижує твердість зразка. В'язкість руйнування зразків спочатку збільшувалася, а потім зменшувалася з подовженням часу витримки спікання (див. рис. 4, б), максимальне значення було досягнуто за тривалості витримки 8 хв. Це відбувається тому, що відповідний час витримки сприяє релаксації поля напружень на кінці тріщини та відхиленню тріщини, тим самим підвищується в'язкість руйнування, і навпаки, надмірно тривалий час витримки призводить до укрупнення зерна та збільшення пористості, що знижує в'язкість матеріалу. Міцність зразків на згин спочатку збільшується, а потім зменшується зі збільшенням часу витримки під час спікання (див. рис. 4, в). Це пояснюється тим, що, по-перше, міцність на згин збільшується одночасно зі збільшенням щільності. Коли час витримки під час спікання збільшився з 2 до 8 хв, максимальна міцність на згин досягла 675 МПа. Після цього відбулося надмірне зростання зерна, процес ущільнення практично зупинився, а пори знову були агреговані, що призвело до зниження міцності на згин. Однак загалом, за тривалості витримки від 6 до 10 хв, різниця в міцності на згин між зразками була невеликою, без вираженої тенденції, що вказує на загалом високу стійкість до згину. Це можна пояснити високою реакційною здатністю сировини TiO_2 , яка під час спікання вступає в хімічні реакції з V_4C з утворенням нових фаз зв'язку. Це підвищує міцність зв'язку між частинками в системі, тим самим покращує стійкість зразка до деформації.

Отже, за умови підвищення температури спікання до 1500 °С, кераміка, виготовлена за часом витримки 8 хв, продемонструвала найкращі комплексні механічні властивості, твердість за Віккерсом досягла 35,3 ГПа, міцність на згин – 675 МПа, в'язкість руйнування – $6,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

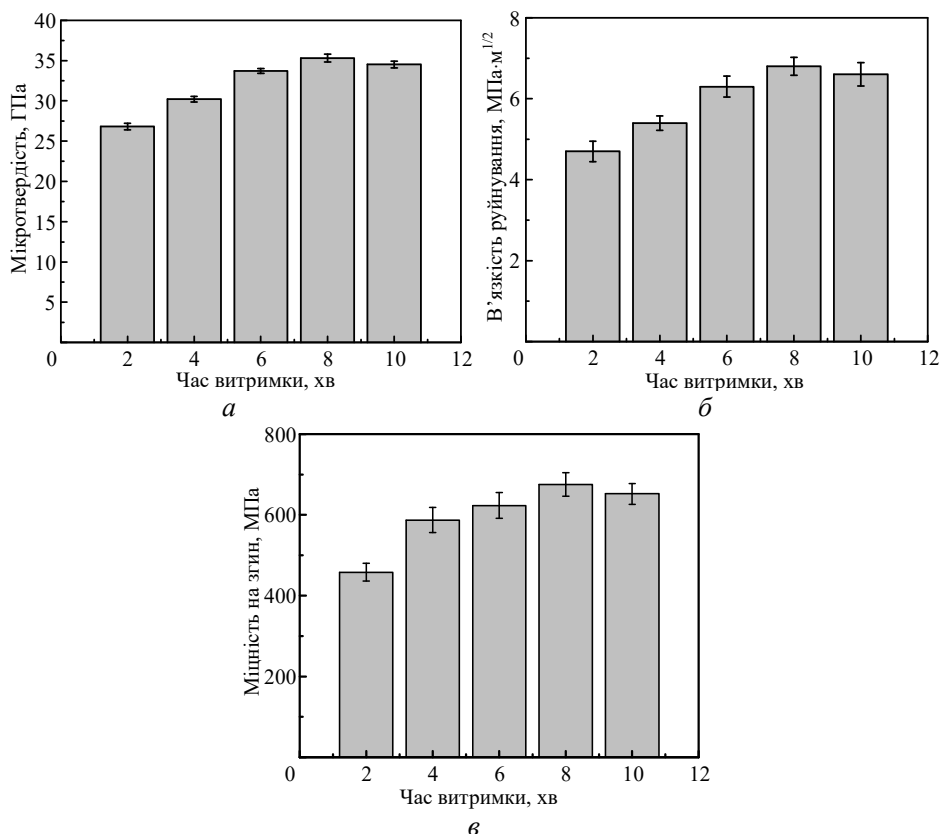


Рис. 4. Механічні властивості синтезованих *in-situ* композитів на основі B_4C за різного часу витримки: мікротвердість (а), в'язкість руйнування (б), міцність на згин (в).

У таблиці системно представлено порівняння механічних властивостей кераміки на основі B_4C , виготовленої впродовж останніх років. Результати показують, що тип, вміст і режим легування фаз мають значний вплив на твердість за Віккерсом, міцність на згин і в'язкість руйнування кераміки B_4C . Кераміка B_4C –10 % (за масою) TiO_2 , виготовлена в рамках цієї роботи, демонструє відмінні комплексні механічні властивості (твердістю за Віккерсом – 35,3 ГПа, а в'язкість руйнування підвищена до 6,8 МПа·м^{1/2}), що значно перевищує показники кераміки B_4C , отримані з іншими системами легування. Крім того, її міцність на згин досягає 675 МПа, що є відносно високим показником.

Порівняння механічних властивостей кераміки на основі B_4C з різними добавками

Керамічний матеріал	H_V , ГПа	R_{bm} , МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Посилання
B_4C 68,7 % (за масою)– WB_2	34,8	696	3,3	[2]
B_4C –15 % (за об'ємом) TiB_2	30,3	691	5,75	[13]
B_4C –(5–15 %) (TiH_2 – VC)	19–20	420–580	4,1–4,8	[20]
B_4C –(2,5–5,0 %) VC	20,8	460	3,8	[21]
B_4C –20 % (за масою) TiO_2	29,6	/	3,51	[24]
B_4C –5% (за масою) $TiAl$	33,5	506	5,5	[25]
B_4C –10% (за масою) TiO_2	35,3	675	6,8	Дана робота

Механізм зміцнення

На рис. 5 представлено СЕМ та схематичні зображення поширення тріщин у композитах на основі B_4C , синтезованих *in situ* з часом витримки 8 хв. Можна спостерігати механізми відхилення тріщин та поширення тріщин з перекриттям. Коли тріщини проходять через зерна B_4C , їхні траєкторії є як прямими, так і викривленими, що призводить до утворення міжзернових і транскристалічних руйнувань. Трансзернове руйнування означає поширення тріщини всередині зерен, що має відносно пряму траєкторію поширення і, отже, меншу енергію утворення. Міжзернове руйнування означає поширення тріщини вздовж меж між зернами і вимагає проходження між численними дефектами і слабкими зонами на межі зерен, що призводить до більш звивистого шляху поширення тріщини і, як наслідок, до більшого споживання енергії. Коли тріщина проходить через зерна TiB_2 , вона значно відхиляється і перекривається (рис. 5, а), що вказує на міжзернове руйнування. Це відбувається через істотну різницю в коефіцієнтах теплового розширення між B_4C і TiB_2 . Під час підготовки або експлуатації матеріалів коливання температури призводять до їхнього розширення або стискання в різній мірі, що створює значні залишкові напруження на межі розділу. Тріщини незмінно поширюються вздовж ділянок слабого зчеплення. Отже, коли тріщина досягає межі розділу B_4C – TiB_2 , на неї впливають залишкові напруження на межі розділу, а також властивості зерен TiB_2 , що призводить до поширення тріщини вздовж зерен TiB_2 . Включення TiB_2 змінює механізм руйнування матриці, тому що викликає відхилення тріщини, утворення містків і міжзерне руйнування та продовжує шлях поширення тріщини, збільшує опір росту тріщини, споживає більшу енергію руйнування і, як наслідок, підвищує в'язкість.

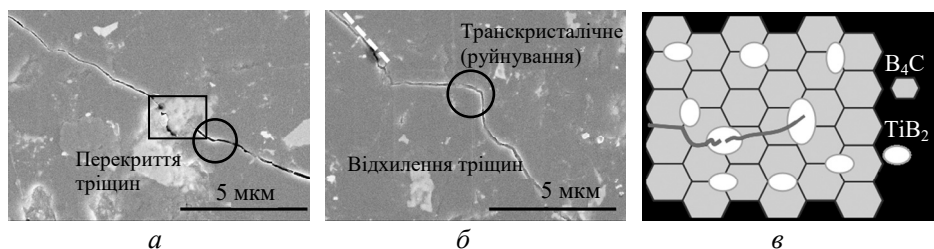


Рис. 5. СЕМ поширення тріщини в композитах на основі B_4C , синтезованих *in situ* за часу витримки 8 хв (а, б), та схематичне зображення поширення тріщини (в).

ВИСНОВКИ

Дослідження впливу часу витримки композитів B_4C – TiB_2 , виготовлених спікання за високої температури та високого тиску за реакцією *in situ*, на їхню мікроструктуру та властивості показало, що за фіксованих умов отримання (5 ГПа і 1500 °С) подовження часу витримки з 2 до 8 хв значно збільшило відносну щільність з 98,1 до 99,6 % з відповідним зменшенням пористості. Подальше подовження часу витримки до 10 хв призвело до аномального укрупнення зерен і повторної появи пор, що спричинило зменшення щільності.

Твердість, в'язкість руйнування та міцність на згин композита спочатку зростали, а потім зменшувалися з часом витримки і досягали оптимальних значень через 8 хв: твердість за Віккерсом – 35,3 ГПа, в'язкість руйнування – $6,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, міцність на згин – 675 МПа. Таке підвищення характеристик

було досягнуто завдяки поєднанню високої щільності та наявності зміцнювальної фази TiB_2 .

Включення фаз TiB_2 ефективно подовжило шляхи поширення тріщин через їхнє відхилення та перекриття, а також спричинило перехід від міжзернового до міжкристалічного режиму руйнування. Це викликало споживання більшої енергії руйнування, і тим самим значно підвищило в'язкість руйнування композитного матеріалу.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за підтримки проекту Фонду природничих наук Гуансі, Китай (2024GXNSFBA010136); Ключового проекту досліджень і розробок провінції Гуансі, Китай (Guike AB25069486), (Guike AB25069376); Науково-технічної програми Китайської групи кольорових металів (2023KJZX006).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що у них немає конфлікту інтересів.

Peicheng Mo, Jiarong Cheng, Xiaoyi Pan, Jun Zhang, Kai Li,
Peixun Wang, Shiwei Jiang, Luozhi Mo, Chao Chen
Guangxi Key Laboratory of Superhard Material,
National Engineering Research Center for Special Mineral Material,
Guangxi Technology Innovation Center for Special Mineral Material,
China Nonferrous Metals (Guilin) Geology And Mining Co., Ltd.,
Guilin, P.R. China
Effect of holding time on the microstructure and mechanical
properties of B_4C -based composite materials

In this study, B_4C - TiB_2 composite materials were successfully fabricated via in-situ reaction using a high-pressure and high-temperature sintering with 90 wt % B_4C and 10 wt % TiO_2 as raw materials. The influence of holding time (2–10 min) at a constant pressure of 5 GPa and temperature of 1500 °C on the densification behavior, phase composition, microstructure evolution, and mechanical properties was investigated. The results reveal that the holding time significantly affects both the densification kinetics and the formation of the TiB_2 reinforcing phase. Optimal mechanical performance was achieved when the holding time was 8 min, yielding a relative density of 99.6%, Vickers hardness of 35.3 GPa, flexural strength of 675 MPa, and fracture toughness of 6.8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. The enhanced mechanical properties are primarily attributed to the complete in-situ formation of TiB_2 particles, which effectively improve fracture toughness through mechanisms such as crack deflection and bridging. This work provides critical insights into optimizing the sintering process for high-performance B_4C -based composites, offering a scientific basis for their development and application in extreme environments.

Keywords: B_4C , high temperature and pressure, mechanical properties, toughening mechanism.

1. Wang Y., Liu Q., Zhang B., Zhang H.Q., Jin Y.C., Zhong Z.X., Ye J., Ren Y.H., Ye F., Wang W. Microstructure and mechanical behaviour of transient liquid phase spark plasma sintered B_4C - SiC - TiB_2 composites from a B_4C - TiSi_2 system. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47, no. 8. P. 10665–10671.
2. Ma K., Shi X.G. Cao X.Z., Yang Z.B., Zuo J., Xu J.J., Li M.S. Mechanical, electrical properties and microstructures of hot-pressed B_4C - WB_2 composites. *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, no. 14. P. 20211–20219.
3. Sun L., Ma M.D., Li P.H., Luo K., Liu B., Li B.Z., Wu Y.J., Ying P., Zhang Y. Hard and tough ultrafine-grained B_4C -cBN composites prepared by high-pressure sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 42, no. 5. P. 2015–2020.

4. Hu L.X., Wang A.Y., Tian T., Liu C., Guo W.C., He Q.L., Wang H., Xie J.J., Wang W.M., Fu Z.Y. Effects of SiC on the microstructures and mechanical properties of B₄C–SiC–rGO composites prepared using spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 42, no. 4. P. 1282–1291.
5. Zhang J., Zhang C.H., Zhang S., Zhang W. Mechanical properties and toughening mechanism of B₄C–Al₂O₃ composite ceramics prepared by hot-press sintering. *Ceram. Int.* 2024. Vol. 50, no. 13. P. 24499–24507.
6. Chen D.M., Zhang K.B., Zeng J.J., Guo H.Y., Li B., Luo B.Z., Huang X.G., Microstructure and mechanical properties of TiB₂–B₄C ceramics fabricated by hot-pressing. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47, no. 18. P. 25895–25900.
7. 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 B₄C and B₄C–TiB₂ composites: Deformation and failure mechanisms under quasistatic and dynamic loading. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41, no. 6. P. 3321–3332.
8. Wang A.Y., Hu L.X., Guo W.C., Zhao X.Q., Shi Y.W., He Q.L., Wang W.M., Wang H., Fu Z.Y. Synergistic effects of TiB₂ and graphene nanoplatelets on the mechanical and electrical properties of B₄C ceramic. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 42, no. 3. P. 869–876.
9. Qiu S.H., Zou J., Liu J.J., Zhou Y.C., Ji W., Zhang F., Wang W.M., Fu Z.Y., B₄C–(Ti_{0.9}Cr_{0.1})B₂ composites with excellent specific hardness and enhanced toughness. *J. Am. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 106, no. 7. P. 4013–4022.
10. Wang S., Zhao Q., Xing P.F., Zhuang Y.X., Wang L.Y. Influence of dispersant on the microstructure and performance of the hot-pressed B₄C–YB₄ ceramics. *J. Aust. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 59, no. 4. P. 1065–1077.
11. Wang S.F., Hu Y.F., Jiang B.T., Chao K.K., Liao Y.L., Liu C.Y., Bor H.Y., Microstructure and mechanical properties of carbon-precursor-added B₄C and B₄C–SiC ceramics subjected to pressureless sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 43, no. 10. P. 4244–4254.
12. Ye K.C., Wang Z.J., Residual stress effects on toughening of ultrafine-grained B₄C–SiC ceramics. *Mater. Today. Commun.* 2023. Vol. 36, art. 106649.
13. Zhao J., Zhang X.S., Ma Z.N., Wang D., Jin X., Ran S.L. Tuning mechanical and electrical performances of B₄C–TiB₂ ceramics in a two-step spark plasma sintering process. *J. Am. Ceram. Soc.* 2024. Vol. 13, no. 4. P. 518–528.
14. Du Z.P., Yi M.D., Chen S.B., Zhang J.J., Xiao G.C., Chen Z.Q., Chen H., Xu C.H. Toughening mechanism of B₄C/TiB₂ ceramic materials by *in situ* reaction via spark plasma sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* 2024. Vol. 21, no. 5. P. 3462–3475.
15. Matovic B., Tatarko P., Maksimovic V., Maletaskic J., Stojiljkovic M., Hanzel O., Cvijovic-Alagic I. Densification of additive-free B₄C–SiC composites by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 2024. Vol. 44, no. 9. P. 5340–5346.
16. Wang H., Zeng Y., Dai Y.J., Li Y.W., Zhu T.B., Fu Z.Y. Enhanced mechanical properties of boron carbide ceramics prepared by spark plasma sintering with boron nitride nanosheets addition. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. Vol. 44, no. 15, art. 11675.
17. Zamora V., Ojalvo C., Guiberteau F., Ortiz A.L. Fabricating ultrahard boron carbide–silicon carbide–zirconium diboride composites by spark plasma sintering from B₄C with ZrSi₂ aids. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. Vol. 44, no. 6. P. 4323–4329.
18. Li X.T., Lei W.W., Wei J., Zhang Y.B., Yao Y., Zhang H., Hou J.Y., Zhang K. Densification and mechanical properties of B₄C–SiC–BN multiphase ceramics fabricated by reactive spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2025. Vol. 51, no. 19. P. 29567–29577.
19. Wang H., Zeng Y., Zhu T.B., Xu Y.B., Li Y.W., Fu Z.Y. Exceptional strength-toughness-hardness integrated B₄C ceramics with synergistic reinforcement of nano-BN and *in-situ* ceramic phases. *Compos. Part B-Eng.* 2025. Vol. 288, art. 111921.
20. Kaidash O.N., Turkevich V.Z., Ivzhenko V.V., Itsenko P.P., Tkach V.N. The influence of *in situ* formed TiB₂–VB₂ borides on the structure and properties of hot-pressed B₄C–(TiH₂–VC) ceramic system. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 6. P. 365–373.
21. Ivzhenko V.V., Kaidash O.N., Sarnavskaya G.F., Dub S.N., Popov V.A., Bologova L.M., Lisovenko S.A. Special features of the formation of the structure and properties of materials from the B₄C–TiH₂ powder system in reaction sintering under pressure. *J. Superhard Mater.* 2011. Vol. 33, no. 1. P. 34–43.
22. Kaidash O.N., Turkevich V.Z., Marinich M.A., Fesenko I.P., Belovol V.S., Tkach V.N. Corrosion Resistance of the hot-pressed B₄C–VC ceramic system. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 3. P. 222–225.

23. Mo P.C., Chen C., Chen J.R., Jia G., Xie D.L., Xiao L.Y., Pan X.Y., Lin F. Effect of Sintering temperature on synthesis of PcBN in cBN–Ti–Al–W system. *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 103, art. 1077414.
24. Heydari M.S., Baharvandi H.R., Dolatkah K. Effect of TiO₂ nanoparticles on the pressureless sintering of B₄C–TiB₂ nanocomposites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 51. P. 6–13.
25. Ji W., Todd R.I., Wang W.M., Wang H., Zhang J.Y., Fu Z.Y. Transient liquid phase spark plasma sintering of B₄C-based ceramics using Ti–Al intermetallics as sintering aid. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36, no. 10. P. 2419–2426.

Надійшла до редакції 22.01.26

Після доопрацювання 03.02.26

Прийнята до опублікування 06.02.26