

Л. А. Чевыкалова¹, К. Т. Н. И. Ю. Келина¹, И. Л. Михальчик¹, А. В. Аракчеев¹,
К. Т. Н. Л. А. Плясункова¹, А. А. Касимовский², К. С. Матюшин²

¹ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

² ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва, Россия

УДК 621.763.046.44

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ SPS

Представлены результаты экспериментальных исследований по разработке ультравысокотемпературной керамики на основе диборида циркония (ZrB_2) с различными активаторами спекания. Керамика получена методом спекания в разряде плазмы.

Ключевые слова: ультравысокотемпературная керамика (УНТС), диборид циркония, карбид кремния, нитрид кремния, импульсное плазменное спекание (SPS), микроструктура, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1, 2] были показаны состояние и перспективы разработки ультравысокотемпературных керамических материалов для применения в гиперзвуковых авиакосмических объектах. Настоящая работа является первым практическим результатом исследований авторов настоящей статьи в этой области.

Жаростойкие бориды и карбиды, такие как ZrB_2 , ZrC , HfB_2 , HfC и TaC , имеют экстремально высокую температуру плавления ($> 3000^\circ C$), хорошую химическую и физическую стабильность при повышенных температурах на воздухе и поэтому являются кандидатами для применения в конструкционных целях при температурах выше $1800^\circ C$. Среди этих видов ультравысокотемпературной керамики (УНТС) керамика на основе ZrB_2 обладает наименьшей теоретической плотностью ($6,09 \text{ г/см}^3$) и поэтому представляет интерес для изготовления передних кромок гиперзвуковых летательных аппаратов. Наряду с высокой температурой плавления керамика ZrB_2 обладает повышенной стойкостью к термическому удару благодаря высокой теплопроводности, которая составляет от 65 до $135 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Керамика ZrB_2 , содержащая SiC, имеет повышенную стойкость к окислению в интервале $1000 - 1800^\circ C$ благодаря образованию менее летучих соединений на основе диоксида кремния [3, 4].

При получении УНТС к качеству исходного сырья предъявляются высокие требования, особенно при синтезе из готовых компонентов. За рубежом, как правило, для этих целей применяют тонкие высокочистые микронные порошки, например Grade B производства фирмы «H. C. Starck Ltd», Германия, с удельной

поверхностью частиц $1 \text{ м}^2/\text{г}$, с максимальным содержанием примесей — до 2,7 мас. % (C 0,25, O 2, N 0,25, Fe 0,1, Hf 0,2), с размерами частиц $0,1 - 8,0 \text{ мкм}$ [4, 5]. Отечественная промышленность в настоящее время порошки с такими свойствами не производит, поэтому в работе использовали порошки производства Донецкого химического комбината.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы

В качестве исходного сырья использовали микронные порошки ZrB_2 , представляющие собой агломераты неопределенной формы размерами $5 - 20 \text{ мкм}$, состоящие из частиц размерами $0,5 - 4,0 \text{ мкм}$ (рис. 1). Для получения материалов в качестве спекающих добавок использовали два вида порошков: карбид кремния (образцы 1.1–1.3 и 2.1–2.3), который выступает как замедлитель роста зерна, и нитрид кремния (образцы 1–3) — как наноактиватор спекания.

Карбид кремния вводили в количестве 20, нитрид кремния 5 мас. %. Использовали по-

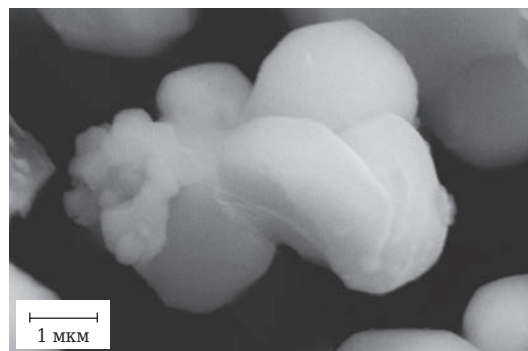


Рис. 1. Микроструктура порошка ZrB_2

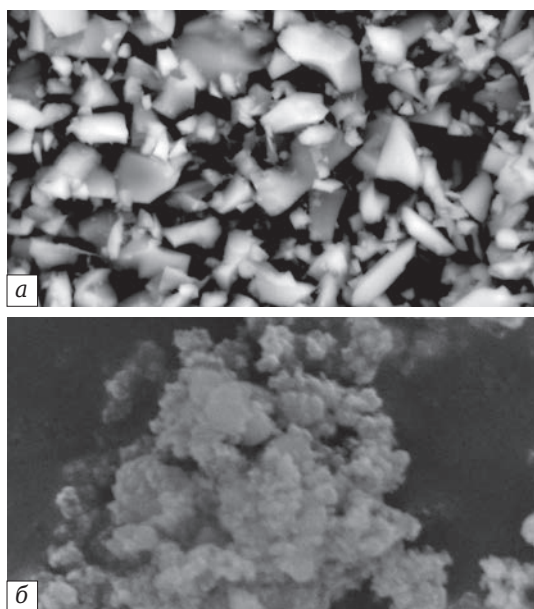


Рис. 2. Микроструктура порошков — активаторов спекания: а — SiC, $\times 10000$; б — Si_3N_4 (ПХС), $\times 20000$

рошки SiC производства ОАО «Запорожский абразивный комбинат» с размером частиц около 3 мкм и удельной поверхностью 11,5 м²/г (рис. 2, а); плазмохимические (ПХС) ультрадисперсные порошки нитрида кремния производства ОАО «Neomat», г. Рига, представляющие собой агломераты округлой и неопределенной формы размерами 5–40 мкм и состоящие из частиц размерами 0,05–0,10 мкм (рис. 2, б). Разрушение агломератов и смешение исходных компонентов $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$ и $\text{ZrB}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ проводили на валковой мельнице шарами из Al_2O_3 в бензине в течение 48 ч для получения однородного распределения добавок.

Изготовление образцов

Образцы спекали в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» на установке FCT-HP D 25 импульсного

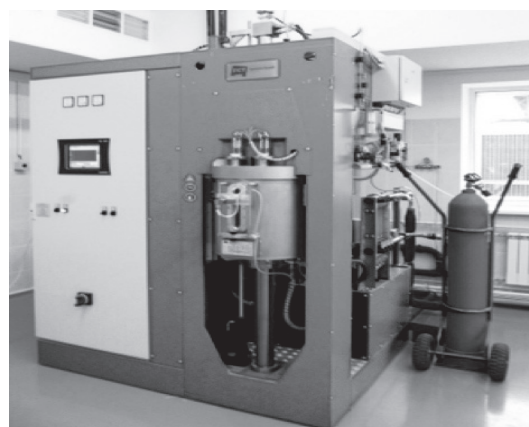


Рис. 3. Установка FCT-HP D 25 импульсного плазменного спекания

плазменного спекания — SPS (рис. 3). В этой установке реализован один из лучших методов компактирования тонких керамических порошков посредством пропускания через образец коротких импульсов постоянного тока 8000 А с циклом нагрева до 1900 °С и наружного механического давления в графитовой пресс-форме с выдержкой не более 10 мин. Процесс SPS проводили в формах диаметром 20 мм в вакууме с усилием прессования 20 кН.

Влияние длительности спекания и уровня температур систематически исследовали многие авторы при получении материалов [6, 7]. Основываясь на известных данных о спекании аналогичных систем и характеристиках исходных порошков, параметры процесса SPS, такие как максимальная температура, скорость и время выхода на заданную температуру, время выдержки (импульсное), варьировали в широких пределах (табл. 1).

На первом этапе исследований нагрев композита $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$ проводили с одинаковыми скоростью нагрева (260 град/мин), временем выхода на заданную температуру (5 мин 30 с) и

Таблица 1. Режимы спекания образцов ZrB_2

Образец	Температура, °С		Выход на заданную температуру		Время выдержки (импульсное), мин
	заданная	достигнутая	скорость нагрева, град/мин	длительность нагрева	
ZrB ₂ –20 % SiC					
1.1	1750	1760	260	5 мин 30 с	3
1.2	1825	1842	262	5 мин 30 с	3
1.3	1900	1914	264	5 мин 30 с	3
2.1	1900	1904	100	14 мин 30 с	10
2.2	1900	1906	100	14 мин 30 с	20
2.3	1900	1916	264	5 мин 30 с	10
ZrB ₂ –5 % Si ₃ N ₄					
1	1750	1770	260	5 мин	5
2	1850	1869	262,5	5 мин 20 с	5
3	1850	1859	100	14 мин	10

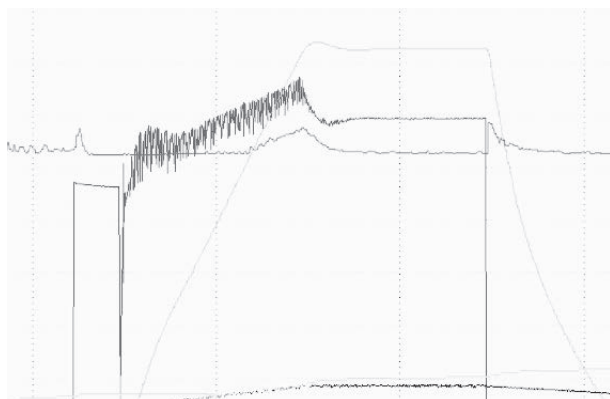


Рис. 4. График типового режима SPS

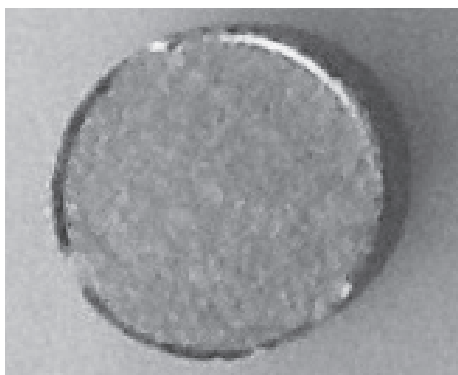


Рис. 5. Внешний вид образца 1.1 после спекания

выдержкой на импульсном режиме (3 мин) при трех температурах — 1750, 1825 и 1900 °С соответственно. Суммарно длительность режима составляла 15–20 мин, что более чем в 10–15 раз меньше, чем при использовании традиционного метода горячего прессования. Характерный режим спекания и внешний вид образца 1.1 после спекания показаны на рис. 4 и 5.

Методы исследований

Микроструктуру образцов исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии с дополнительным картированием элементов по поверхности образцов. Полированные поверхности и сколы образцов изучали с помощью оптического металлографического микроскопа «Neophot-30», сканирующего электронного микроскопа EVO-40XVP по методике ПМ 596.1412-2006 и ЭДС «Roentec Quantax QS1» (129 эВ). Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-6 с использованием комплекса программ PDWin (излучение $\text{Cu K}\alpha$, фильтр Ni). Плотность и пористость определяли гидростатическим взвешиванием. В ОАО «ОНПП «Технология» микротвердость по Виккерсу определяли на микротвердоме-ре ПМТ-3М при нагрузке 150 г, в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» — на приборе «Micromet

5114» с использованием пирамиды Виккерса при нагрузке 2 кг (19,62 Н). Длительность нагрузки во всех испытаниях составляла 15 с. Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} образцов измеряли методом микроиндентирования. Длина с радиальных трещин, образующихся при микроиндентировании материала, связана с параметром K_{Ic} выражением [8, с. 245]

$$K_{Ic} = 0,016(E/H_{\mu})^{1/2}(P/c^{3/2}),$$

где E — модуль Юнга; H_{μ} — микротвердость; P — нагрузка микроиндентирования; c — среднее расстояние от центра отпечатка до конца радиальной трещины.

Для расчета K_{Ic} образцов использовали табличные значения модуля Юнга для ZrB_2 : $E = 496$ ГПа [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, при прочих равных условиях повышение температуры спекания до 1900 °С положительно сказывается на увеличении плотности композита с 3,97 до 4,81 г/см³, при этом открытая пористость уменьшается от 15,9 до 0,07 % (табл. 2). Дальнейшее варьирование указанными выше технологическими показателями SPS-процесса привело к повышению плотности образца 2.2 до 4,97 г/см³ (теоретическая плотность 5,37 г/см³).

Для материала состава $\text{ZrB}_2\text{--Si}_3\text{N}_4$ максимальное значение плотности, равное 5,32 г/см³ (теоретическая плотность 5,91 г/см³), достигнуто в образце 2 при 1850 °С (скорость нагрева 260 град/мин, время выхода на заданную температуру 5 мин и выдержка на импульсном режиме 5 мин). При этом следует отметить, что для всех образцов независимо от температуры спекания характерна практически нулевая пористость (0,04–0,08 %). Это обуславливает возможность в дальнейшем в данной системе уменьшить содержание Si_3N_4 от 5 до 2 %, что, в свою очередь, согласуется с литературными данными [10].

Таким образом, на примере двух систем показано, что при использовании порошков ZrB_2 независимо от типа, количества активатора спекания и технологических факторов SPS-процесса получается керамика плотностью не более 90 % от теоретической. При этом значения открытой пористости составляют 0,014–0,040 %, что, возможно, свидетельствует о повышенном содержании легкоплавких примесей.

Результаты рентгенофазового анализа показали присутствие во всех образцах ярко вы-

Таблица 2. Свойства керамических материалов на основе ZrB_2

Образец	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Микротвердость* ¹ HV_1 , ГПа	Микротвердость* ² , ГПа	Средняя длина трещин, мкм	K_{Ic} , МПа · м ^{1/2}
<i>$ZrB_2-20\% SiC$</i>						
1.1	3,97	15,9	11,8	10,8	56,2	5,9
1.2	4,76	0,14	13,7	16,9	56,2	4,0
1.3	4,81	0,07	18,1	18,4	60,2	3,5
2.1	4,88	0,08	10,9	11,2	49,6	5,9
2.2	4,97	0,04	14,5	18,0	56,5	4,0
2.3	4,96	0,12	15,3	17,1	49,1	4,9
<i>$ZrB_2-5\% Si_3N_4$</i>						
1	5,27	0,04	9,5	10,8	31,6	5,9
2	5,32	0,04	10,1	12,0	48,1	6,0
3	5,27	0,08	10,8	11,9	51,7	5,5

*¹ Данные ОАО «ОНПП «Технология» на приборе ПТМ-3М.
*² Данные ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» на приборе «Micromet 5114».

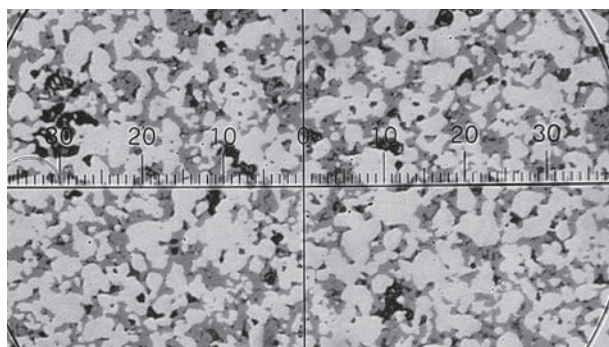


Рис. 6. Микроструктура образца 2.2 керамики состава ZrB_2-SiC ; 1 дел. = 4 мкм

раженной фазы гексагонального ZrB_2 . В образцах 1.1–1.3 и 2.1–2.3 в малом количестве присутствует также гексагональный $\alpha-SiC$; в образцах 1–3 наблюдаются следы соединений моноклинного ZrO_2 и гексагонального BN.

Исследования полированных поверхностей образцов (шлифов) состава ZrB_2-SiC методом оптической микроскопии показали, что независимо от параметров технологического процесса микроструктура керамики состоит

из агломератов неопределенной морфологии размерами 10–60 мкм и отдельных зерен (или мелких агломератов) размерами 1–4 мкм (рис. 6). Между агломератами и зернами распределяется более хрупкая межзеренная фаза, которая частично выкрашивается в процессе подготовки полированной поверхности шлифа (рис. 7, а, б).

Микроструктура образцов состава $ZrB_2-Si_3N_4$ также представлена агломератами неопределенной морфологии, состоящими из более мелких по сравнению с образцами состава ZrB_2-SiC зерен размерами 4–24 мкм, и отдельными зернами округлой формы размерами 1–4 мкм (рис. 7, в). По границам агломератов и зерен наблюдаются раковины, образовавшиеся вследствие выкрашивания межзеренной фазы в процессе подготовки шлифов или мелких частиц матрицы.

По данным сканирующей электронной микроскопии в образце 1.1 состава ZrB_2-SiC наблюдаются сообщающиеся и кольцевые поры по границам зерен и агломератов (рис. 8, а), которые по мере повышения температуры спекания (образец 1.3) изменяются в сторону

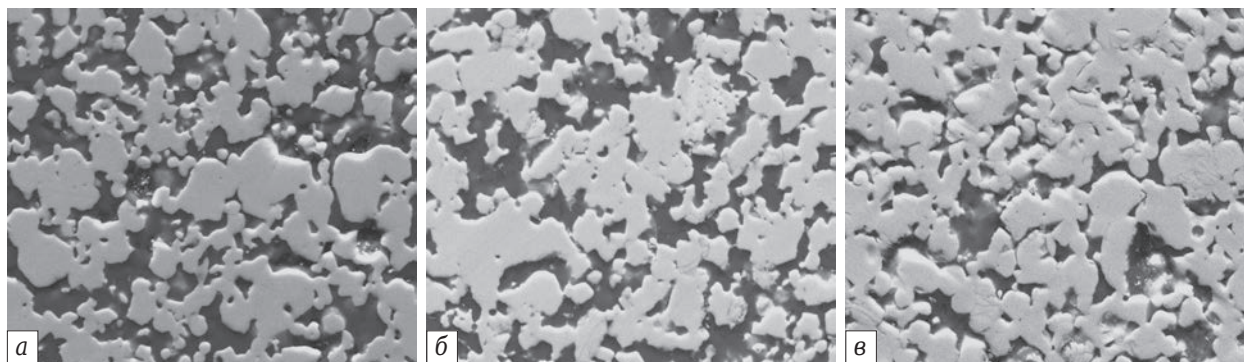
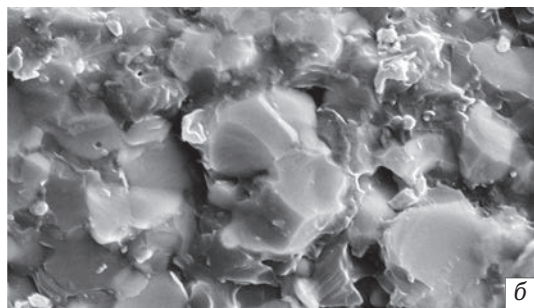
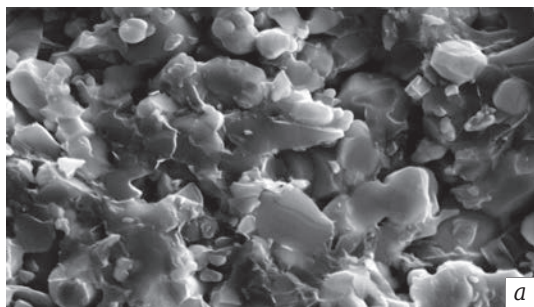
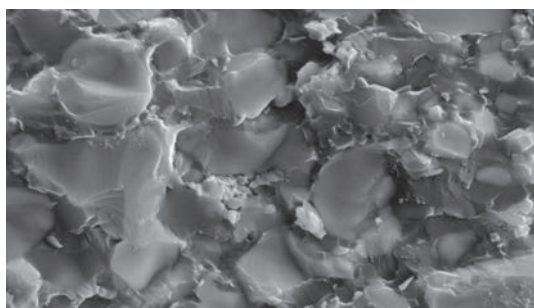


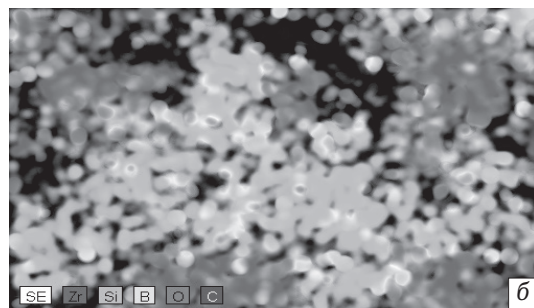
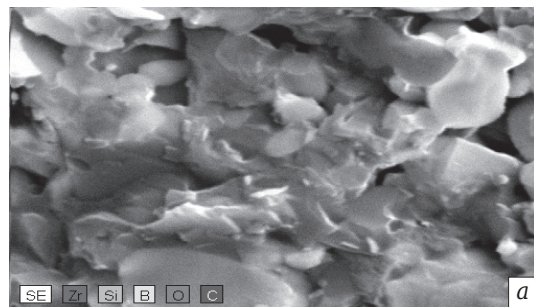
Рис. 7. Микроструктура керамики ZrB_2-SiC (а — образец 1.3; б — образец 2.3) и керамики $ZrB_2-Si_3N_4$ (образец 3). $\times 5000$

Таблица 3. Свойства керамических материалов в системах ZrB_2-SiC и $ZrB_2-Si_3N_4$

Источник информации	Плотность, г/см ³ (%)	Пористость, %	Микротвердость HV_1 , ГПа	K_{1c} , МПа · м ^{1/2}
<i>$ZrB_2-20\% SiC$</i>				
[12] (HP)	5,36 ± 0,04 (98)	0,6 ± 0,33	20,9 ± 1,9	4,3 ± 0,2
[13] (SPS)	(98,5–99,6)	0,6 ± 0,33	16,7–16,9	5,0–5,9
[14]	(99,0)	< 1	17,5–17,9	4,07
[15] (HP)	(97,9)	–	15,2	3,8
<i>$ZrB_2-2\% Si_3N_4$</i>				
[10] (HP)	(~ 99 %)	–	13,4	3,7 ± 0,1


 Рис. 8. Микроструктура керамики ZrB_2-SiC : а — образец 1.1; б — образец 1.3. ×4000

 Рис. 9. Морфология зерен матрицы ZrB_2 (образец 1.2). ×4000

образования изолированных пор размерами 1–2 мкм (рис. 8, б). Морфология зерен матрицы округлая и неправильная (рис. 9). Между зернами и по границам агломератов распределена фаза с преимущественным содержанием кремния (рис. 10) в виде частиц неопределенной формы размерами менее 1 мкм. При этом для всех исследованных образцов этой группы характерно равномерное распределение элементов в объеме (рис. 11).


 Рис. 10. Микроструктура межзеренной фазы (а) и картограмма распределения элементов на этом участке (б) в керамике ZrB_2-SiC (образец 1.1)

Микроструктура образцов 2.1–2.3 состава ZrB_2-SiC представлена крупными (10–40 мкм) и мелкими агломератами, а также зернами размерами менее 5 мкм, между которыми распределена фаза, образованная частицами неопределенной морфологии размерами 1–2 мкм (рис. 12) с преимущественным содержанием кремния (рис. 13). Картирование элементов поверхности показало, что кремнийсодержащая фаза занимает больший объем в образце 2.1 по сравнению с образцом 2.2 (рис. 14).

По совокупности характеристик структура образца 2.2, полученного при более высоких значениях параметров SPS-процесса (температура 1906 °С, скорость нагрева 100 град/мин, длительность нагрева 14 мин 30 с, импульсное время выдержки 20 мин), по сравнению с другими образцами является более предпочтительной для обеспечения высоких физико-механических свойств керамики.

Микроструктура образцов 1–3 состава $ZrB_2-Si_3N_4$ плотная, образована зернами ма-

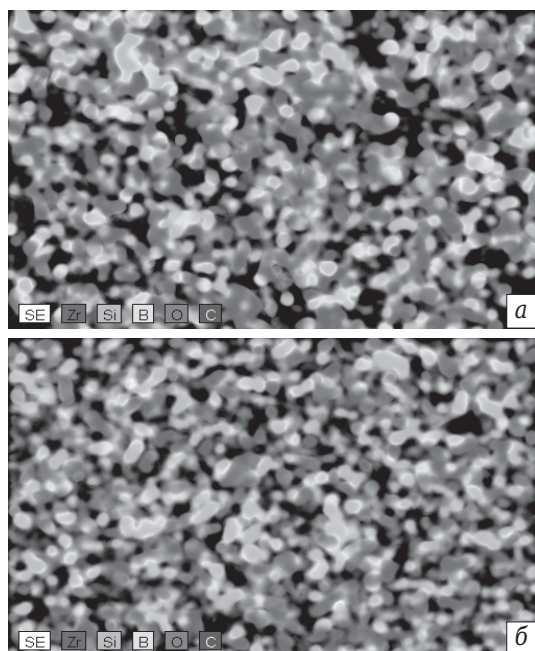


Рис. 11. Результаты картирования элементов поверхности в образцах состава $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$: *a* — образец 1.1; *б* — образец 1.2

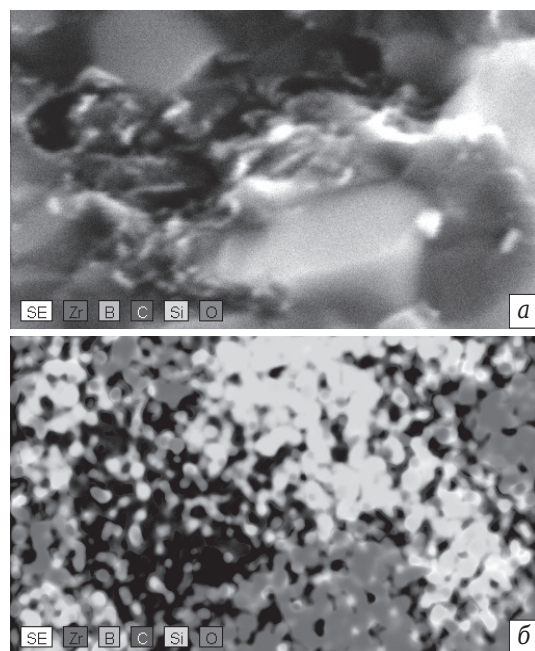


Рис. 13. Распределение элементов (*б*) на участке (*a*) в образце 2.2 состава $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$

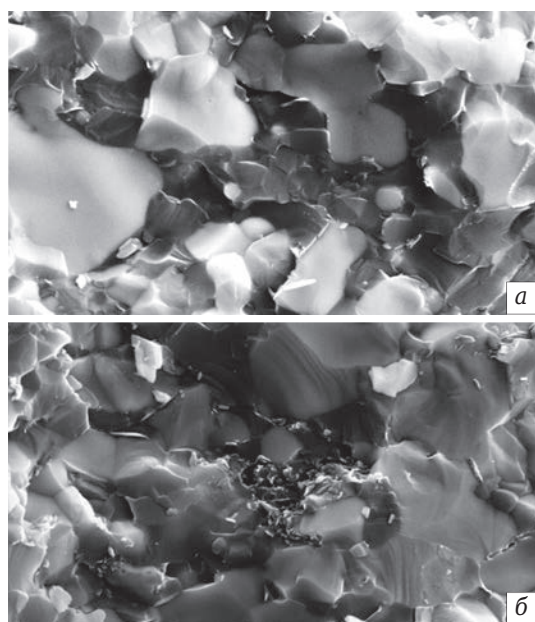


Рис. 12. Микроструктура керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$: *a* — образец 2.1; *б* — образец 2.2. $\times 5000$

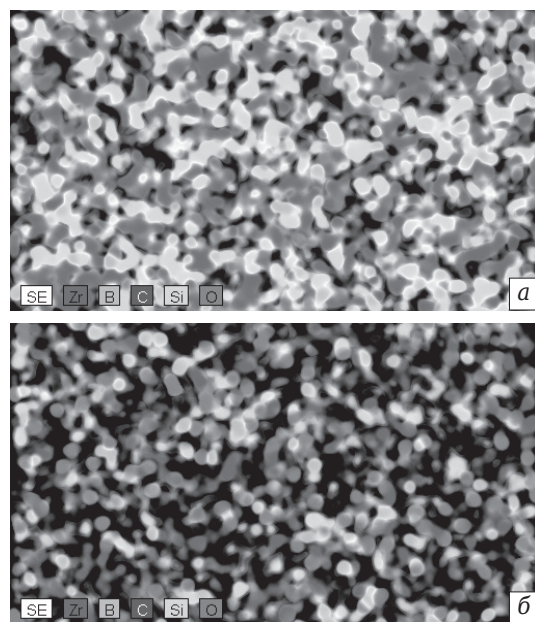


Рис. 14. Результаты картирования элементов поверхности в образцах состава $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$: *a* — образец 2.1; *б* — образец 2.2

трицы с хорошо развитыми гранями (рис. 15). По границам зерен распределена фаза с неопределенной и чешуйчатой морфологией частиц, с преимущественным содержанием кремния (рис. 16). Элементы, входящие в состав образцов, распределены равномерно по поверхности скола (рис. 17). Разрушение образцов при ударе происходит преимущественно по границам зерен, что может быть связано со слабым контактом зерен матрицы и межзе-

ренной фазы, а также с ее чешуйчатой морфологией (рис. 18).

Исследования физико-механических свойств образцов показали, что значения микротвердости керамики в системе $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ составляют 15,3–18,1 ГПа, что соответствует значениям известных аналогов (16–18 ГПа), но значительно уступает результату (27 ГПа), полученному в работе [11]. В системе $\text{ZrB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ получены также низкие значения микротвердости (9,5–

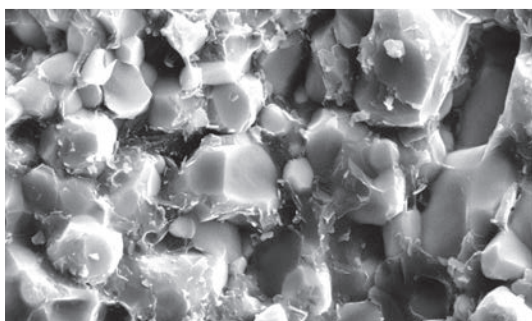


Рис. 15. Микроструктура керамики состава $\text{ZrB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$, образец 2. $\times 4000$

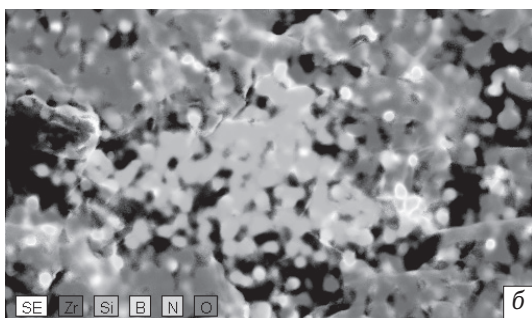
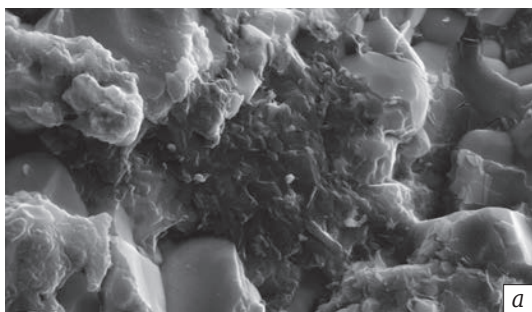


Рис. 16. Распределение элементов (б) на участке (а, $\times 4000$) в образце 3 состава $\text{ZrB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$

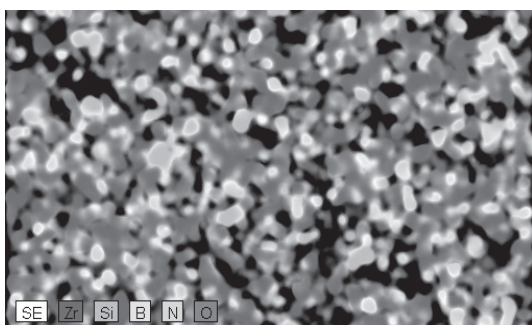


Рис. 17. Карта распределения элементов в керамике состава $\text{ZrB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ (образец 1)

10,8 против 13,4 ГПа для керамики, изготовленной методом горячего прессования [10]). На рис. 19 показаны примеры изображений отпечатков пирамиды Виккерса в образцах, показавших максимальные значения K_{IC} , и микротрещин, появившихся в результате микроиндентирования.

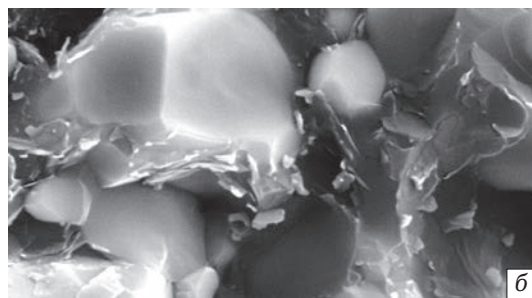
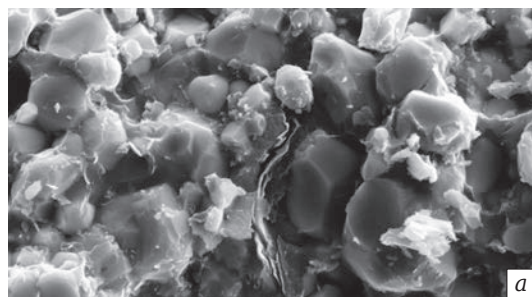


Рис. 18. Иллюстрация характера разрушения образцов состава $\text{ZrB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ преимущественно по границам зерен: а — $\times 4000$; б — $\times 6000$

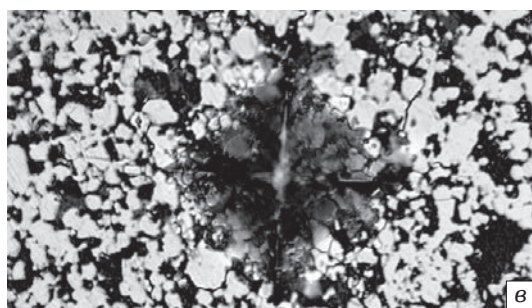
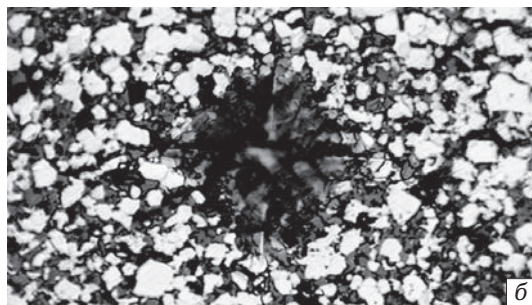
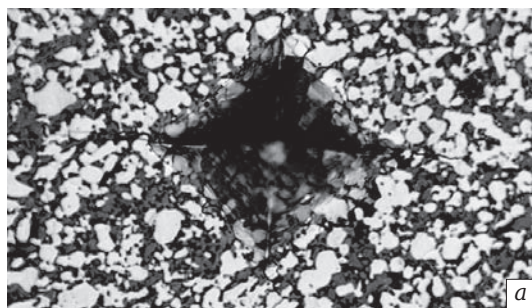


Рис. 19. Примеры изображений отпечатков пирамиды Виккерса в образцах керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ и $\text{ZrB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$, показавших максимальные значения K_{IC} : а — 5,9 МПа $\cdot \text{м}^{1/2}$ (образец 1.1); б — 5,9 МПа $\cdot \text{м}^{1/2}$ (образец 2.1); в — 6,0 МПа $\cdot \text{м}^{1/2}$ (образец 2)

Анализ результатов определения микротвердости двумя методами и на разных приборах (ПТМ-3М и «Micromet 5114», см. табл. 2) показывает, что значения показателя различаются в 1,1–1,3 раза. Возможно, это связано с определениями при разных нагрузках — 150 и 200 г соответственно.

Сравнение полученных результатов с данными о свойствах известных зарубежных материалов, полученных в аналогичных системах методами HP и SPS с использованием тонких порошков (табл. 3), показывает, что даже при 90 % от теоретической плотности керамика имеет высокий уровень физико-механических свойств, близкий к зарубежным аналогам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом SPS получены образцы материалов в системах $ZrB_2 - 20\% SiC$ и $ZrB_2 - 5\% Si_3N_4$ плотностью 90 % от теоретической, пористостью до 0,04 %, с микротвердостью от 10 до 18 ГПа и коэффициентом интенсивности напряжений на уровне 4–6 МПа·м^{1/2}. В настоящее время ведутся исследования стойкости материалов к высокотемпературному окислению на воздухе при температуре 1500 °С в течение 15 мин.

В дальнейшем планируется провести работу по оптимизации свойств исходных порошков, типа и количества (или комбинации) добавок для достижения плотности, близкой к теоретической, и повышению стойкости к окислению, а также аналогичные исследования с порошками диборида гафния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Келина, И. Ю.** Состояние и перспективы разработки ультравысокотемпературных керамических материалов для применения в гиперзвуковых авиакосмических объектах / И. Ю. Келина, А. С. Шаталин, Л. А. Чевыкалова [и др.] // Авиационная промышленность. — 2011. — № 1. — С. 40–45.
2. **Келина, И. Ю.** 2-я международная конференция «Сверхвысокотемпературная керамика: материалы для применения в экстремальных условиях», 13–18 мая 2012 г., г. Хернштайн, Австрия / И. Ю. Келина, Н. И. Бакланова, Н. Б. Морозова // Новые огнеупоры. — 2012. — № 7. — С. 59–61.
3. **Chamberlain, A.** Oxidation of ZrB_2 -SiC Ceramics under Atmospheric and Reentry Conditions / A. Chamberlain, W. Fahrenholtz // Refractories Applications Transactions. — 2005. — Vol. 1, № 2.
4. **Hwang, S. S.** Improved Processing and Oxidation-resistance of ZrB_2 Ultra-High Temperature Ceramics Containing SiC Nanodispersoids / S. S. Hwang, A. L. Vasiliev, N. P. Padture // J. Mater. Scien. and Eng. A. — 2007. — № 464. — P. 216–224.

5. **Fahrenholtz, W. G.** Reactive Processing and Co-Extrusion of Ultra-High Temperature Ceramics and Composites / W. G. Fahrenholtz, G. E. Himas, A. L. Chamberlain, J. W. Zimmerman // Received 28 February 2006. — P. 34. (Fahrenholtz, W. G. Reactive Processing and Co-Extrusion of Ultra-High Temperature Ceramics and Composites / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, A. L. Chamberlain [et al.] // Final Report, 1 Jan. 2003 – 31 Dec. 2005, NTIS Issue Number 0616, Contract Number F49620-03-1-0072 (Заключительный технический отчет по контракту F49620-03-1-0072, 1 января 2003 – 31 декабря 2005), 2006. — 34 p.
6. **Zhang, G. J.** Ultrahigh Temperature Ceramics (UHTCs) Based on ZrB_2 and HfB_2 Systems: Powder Synthesis, Densification and Mechanical Properties / G. J. Zhang, W. M. Guo, D. W. Ni, Y. M. Kan // J. Phys. : Conf. Ser. — 2009. — № 176.
7. **Bellosi, A.** Fast Densification of Ultra-High Temperature Ceramics by Spark Plasma Sintering / A. Bellosi, F. Monteverde, D. Sciti // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2006. — Vol. 3, № 1. — P. 32–40.
8. **Головин, Ю. И.** Наноиндентирование и его возможности / Ю. И. Головин. — М. : Машиностроение, 2009. — 316 с.
9. **Андреевский, Р. А.** Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе : справ. изд. / Р. А. Андреевский, И. И. Спивак. — Челябинск : Металлургия (Челябинское отделение), 1989. — 368 с.
10. **Beilosi, A.** Ultrahigh Temperature Ceramics: microstructure control improvement related to materials design and processing procedures / A. Beilosi // Proceedings 5th European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures Noordwijk, The Netherlands, 2006.
11. **Fahrenholtz, W. G.** Design of Ultra-High Temperature Ceramics for Improved Performance / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, J. Watts // Received 28 February 2009. — P. 49.
12. **Justin, J. F.** Ultra-High Temperature Ceramics: densification, properties and thermal stability / J. F. Justin, A. Jankowiak // AerospaceLab. — 2011. — № 3.
13. **Licheri, R.** Spark Plasma Sintering of ZrB_2 - and HfB_2 -Based Ultra High Temperature Ceramics Prepared by SHS / R. Licheri, R. Orru, C. Musa, A. M. Locci // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2009. — Vol. 18, № 1. — P. 15–24.
14. **Scatteia, L.** Ultra-High Temperature Diboride Ceramics for RLV's Hot Structures / L. Scatteia, F. De Filippis, G. Marino // European Conference Aerospace Sciences Received.
15. **Hwang, S. S.** Improved Processing and Oxidation-resistance of ZrB_2 Ultra-High Temperature Ceramics Containing SiC Nanodispersoids / S. S. Hwang, A. L. Vasiliev, N. P. Padture // J. Mater. Scien. and Eng. A. — 2007. — № 464. — P. 216–224. ■

Получено 07.02.13

© Л. А. Чевыкалова, И. Ю. Келина,
И. Л. Михальчик, А. В. Аракчеев, Л. А. Плясункова,
А. А. Касимовский, К. С. Матюшин, 2013 г.