

Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Чувашов В.Э., Ябуров М.П. Исследование влияния редкоземельных элементов на керамические материалы на основе ZrB_2-SiC (20 об. %), полученные методом искрового плазменного спекания // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 108–116. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.13

Kulmetyeva V.B., Porozova S.E., Chuvashov V.E., Yaburov M.P. Research of the effect of rare-earth elements on ceramic materials based on ZrB_2-SiC (20 vol. %), obtained by spark plasma sinter. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 108–116. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.13

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 20, № 4, 2018
Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/24111678/2018.04.13

УДК 546.05

В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова, В.Э. Чувашов, М.П. Ябуров

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
НА КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZrB_2-SiC (20 ОБ. %),
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Отличительной способностью ультравысокотемпературной керамики является ее способность подвергаться длительному воздействию окислительных сред при температуре до 2000 °С, не теряя свои прочностные характеристики. Именно это свойство делает данный вид материалов перспективным для использования в аэрокосмической и энергетической промышленности.

Одними из наиболее известных ультравысокотемпературных материалов являются бориды на основе циркония и гафния, дисперсно-упрочненные частицами карбида кремния и тугоплавких соединений (силицидов, карбидов, нитридов).

На данный момент диборид циркония является одним из наиболее известных материалов среди ультравысокотемпературной керамики за счет его высокой температуры плавления (3245 °С), высокой теплопроводности, хорошей термостойкости, низкого коэффициента теплового расширения, удержания прочности при повышенных значениях температуры и стабильности в экстремальных средах. Исследовано влияние редкоземельных элементов на процессы спекания материалов на основе ZrB_2-SiC (20 об. %), полученных методом плазменного искрового спекания. На установке плазменного искрового спекания при температуре 1700 °С получены композиционные керамические материалы на основе $ZrB_2-20об. \%SiC$ с добавлением оксидов редкоземельных элементов, содержание которых варьировалось от 0 до 5 об. %. Продолжительность изотермической выдержки составляла 3–5 мин, давление прессования 30 МПа. Установлено, что увеличение времени изотермической выдержки приводит к снижению пористости. Исследовано влияние содержания добавок оксидов редкоземельных элементов на процессы уплотнения при спекании ультравысокотемпературной керамики на основе ZrB_2-SiC , микроструктуру и фазовый состав.

Ключевые слова: диборид циркония, карбид кремния, оксиды редкоземельных элементов, искровое плазменное спекание, ультравысокотемпературная керамика, микроструктура, рентгенофазовый анализ, лазерная дифракция света, окислительная стойкость, термическая стойкость.

V.B. Kulmetyeva, S.E. Porozova, V.E. Chuvashov, M.P. Yaburov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**RESEARCH OF THE EFFECT OF RARE-EARTH ELEMENTS ON CERAMIC MATERIALS
BASED ON $ZrB_2 - SiC$ (20 VOL. %), OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTER**

The distinctive ability of ultra-high-temperature ceramics (UVTK) is its ability to be exposed to prolonged exposure to oxidizing environments at temperatures up to 2000 °C, without losing its strength characteristics. It is this property that makes this type of material promising for use in the aerospace and energy industries.

One of the most well-known ultra-high-temperature materials are borides based on zirconium and hafnium, dispersion strengthened by particles of silicon carbide and refractory compounds (silicides, carbides, nitrides). At the moment, zirconium diboride is one of the most well-known materials among ultrahigh-temperature ceramics due to its high melting point (3245 °C), high thermal conductivity, good heat resistance, low thermal expansion coefficient, retention of strength at elevated temperatures and stability in extreme environments.

In this work, the effect of rare-earth elements on the sintering processes of materials based on $ZrB_2 - SiC$ (20 vol.%) Obtained by the method of plasma spark sintering is investigated. Composite ceramic materials based on $ZrB_2 - 20 vol. \% SiC$ were obtained at the plasma spark sintering unit at a temperature of 1700 °C. % SiC with the addition of oxides of rare earth elements, the content of which ranged from 0 to 5 vol. %.

The isothermal holding time was 3–5 min, the pressing pressure was 30 MPa. It is established that an increase in the time of isothermal exposure leads to a decrease in porosity. The influence of the content of oxides of rare-earth elements on the compaction processes during sintering of ultra-high-temperature ZrB_2-SiC -based ceramics, the microstructure and the phase composition is investigated.

Keywords: zirconium diboride, silicon carbide, oxides of rare-earth elements, spark plasma sintering, ultra-high-temperature ceramics, microstructure, x-ray phase analysis, laser light diffraction, oxidative resistance, thermal resistance.

Ультравысокотемпературная керамика (УВТК) – это новый класс материалов, который представляет собой композиционный материал с керамической матрицей и структурой, которая защищает поверхность от окисления. При создании подобных композиционных материалов проводится целенаправленный подбор добавочных фаз, которые способствуют образованию прочных поверхностных структур, устойчивых к высокотемпературному окислению. Такие структуры способны закрывать поверхностные дефекты и повышать стойкость материала к окислению в газовых потоках [1].

Наиболее распространенным примером УВТК на основе боридов являются композиционные материалы с матричным компонентом в виде боридов гафния или циркония, дисперсно-упрочненные частицами карбида кремния и других тугоплавких соединений. Также в сравнении с другими видами керамик бориды гафния и циркония имеют более высокую теплопроводность, что обеспечивает их стойкость к термоудару [2].

Оптимальным составом, обеспечивающим высокую окислительную стойкость, считается соотношение компонентов 80об.%ZrB₂–20об.%SiC [3, 4]. Высокотемпературное окисление данной керамики способствует образованию на поверхности защитного многослойного покрытия ZrO₂–SiO₂, а также боросиликатного стекла, способного затягивать трещины и поры на поверхности ультравысокотемпературной керамики за счет создания газонепроницаемой пленки, которая в том числе препятствует диффузии кислорода внутрь материала [5, 6].

Известен способ создания керамических материалов на основе боридов гафния и циркония, который включает такие этапы, как изготовление порошковой шихты, холодное прессование заготовки, спекание порошковой формовки и последующая механическая обработка [7].

На данный момент существует несколько методов консолидации керамических композиционных материалов на основе боридов гафния и циркония:

1. Обычное спекание (без приложения давления).

Нагрев и изотермическая выдержка порошковой формовки для обеспечения требуемых механических и физико-химических свойств. Во время процесса спекания шихта превращается в прочное порошковое тело со свойствами, приближенными к свойствам компактного (беспористого) материала [6]. Также можно выделить реакционное спекание, которое в отличие от простого спекания со-

провождается образованием новых фаз. Одной из отличительных особенностей реакционного спекания можно назвать то, что его можно проводить различными способами: горячим прессованием [8, 9–11], спеканием без приложения давления.

2. Горячее прессование.

Горячее прессование – это процесс формирования материалов из порошков, сочетающий одновременно прессование и спекание порошков при температуре 0,5–0,8 от температуры плавления основного компонента шихты. Увеличение текучести шихты при повышенных значениях температуры способствует получению малопористых изделий. При таких условиях сила давления формования суммируется с силой поверхностного натяжения, обуславливающей обычное спекание, вследствие чего процесс спекания под давлением значительно активизируется и сокращается.

Материалы, полученные с помощью горячего прессования, обычно имеют мелкозернистую структуру и обладают повышенными физическими и механическими свойствами в сравнении с изделиями, полученными путем обыкновенного спекания.

Данные свойства имеют прямую зависимость от давления прессования.

Введение нитрида кремния в количестве 2,5 мас. % позволяет получить керамику на основе бориды циркония с высокой плотностью методом горячего прессования при 1700 °С [6]. Нитрид алюминия в качестве спекающей добавки значительно лимитирует образование вторичной фазы по границам зерен и способствует увеличению прочности при повышенных значениях температуры до 1500 °С.

3. Плазменное искровое спекание.

Плазменное искровое спекание (SPS) позволяет получать материалы мелкозернистой структуры с минимальной пористостью [6]. Технологически процесс искрового плазменного спекания близок к горячему прессованию. Метод плазменного искрового спекания заключается в том, что импульсы электрического тока приводят к возникновению искровой плазмы между частицами спекаемого материала, что позволяет при повышенном давлении спекать тугоплавкие материалы, получать высокую однородность материала и сократить время спекания по сравнению с обычным спеканием и горячим прессованием [12, 13]. Преимуществами метода SPS по сравнению с традиционными методами являются следующие:

- короткое время процесса спекания;
- более низкие значения температуры, необходимые для получения материалов с высокой плотностью и низкой пористостью;

– использование минимального количества спекающих добавок или их отсутствие при спекании тугоплавких материалов.

Искровое плазменное спекание проводят как в вакууме, так и в инертной среде.

Согласно работе [14] импульсы постоянного электрического тока при воздействии на порошок способствуют проявлению следующих факторов, приводящих к улучшению спекания:

- электромиграция;
- Джоулев (быстрый) нагрев;
- давление искрового разряда;
- очищение поверхности частиц с помощью плазмы;
- диффузия в электрическом поле;
- поверхностная активация частиц;
- местное плавление и испарение (особенно в металлических системах).

В чистом виде для спекания порошков боридов циркония и гафния необходима температура свыше 1950 °С вследствие сильных ковалентных связей и низкого коэффициента самодиффузии [8, 15]. В связи с этим для активации процесса спекания используют спекающие добавки, такие как SiC и Si₃N₄, La₂O₃ и LaB₆ [16, 17], силициды тантала, титана, циркония, молибдена и другие, которые также способствуют увеличению сопротивления материала окислению при высоких значениях температуры.

Оксид лантана La₂O₃ может образовывать на поверхности УВТК при окислении тугоплавкий цирконат лантана La₂Zr₂O₇ и повышать тем самым устойчивость УВТК в окислительной среде. Также он может оказывать положительное влияние на композиционный материал из-за его низкой теплопроводности и высокой термической стойкости [18, 19].

В работе [20] показано, что введение оксида лантана (5 об. %) способствовало процессам спекания при горячем прессовании материалов на основе ZrB₂-SiC, а также препятствовало росту зерна. Кроме этого, введение редкоземельных элементов позволило повысить трещиностойкость образцов ZrB₂-SiC. Однако авторами [21] получены противоположные результаты. Установлено, что добавление 3 об. % La₂O₃ не только приводило к образованию аморфной зернограничной фазы и повышению уплотнения, но и к существенному росту зерен ZrB₂ и SiC.

Целью данной работы было исследование влияния оксидов редкоземельных элементов на процесс консолидации методом искрового плазменного спекания керамического композиционного материала на основе ZrB₂-SiC (20 об. %).

Материалы и методики эксперимента

В качестве исходных материалов использовали диборид циркония (ООО ДПТП «Вега», Украина); концентрат гидроксида лантана, содержание элементов в котором составляло, мас. %: La – 54,2; Nd – 4,3; Pr – 2,8, остальных менее 0,1 (ОАО «Соликамский магниевый завод», Россия); карбид кремния, марка 63С, ГОСТ 26327–84 (ОАО «Волжский абразивный завод», Россия). Для перевода гидроксида лантана в оксид проводили отжиг при температуре 600 °С в течение 1 ч в воздушной атмосфере. Содержание оксида лантана в шихте варьировали от 0 до 5 об. %.

Распределение частиц по размерам определяли методом динамического рассеяния света с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoТес (Fritsch, Германия). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония) с использованием CuK_α-излучения. Обработку дифрактограмм осуществляли, применяя пакет программ для сбора и обработки данных Shimadzu XRD-6000/7000 V5.21. Расшифровку дифрактограмм проводили на основе лицензионной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2.

Смешивание исходных порошков проводили с помощью планетарной мельницы «САНД» в этиловом спирте в течение 2 ч при скорости вращения 160 об/мин, соотношение мелющих тел и порошка составляло 3:1.

Консолидацию образцов осуществляли методом искрового плазменного спекания на установке Dr. Sinter SPS-1050b (SPS Syntex, Inc., Япония) при температуре 1700 °С. Нагрев проводился пропусканием импульсного постоянного тока при скорости нагрева 50 °С/мин. Контроль температуры проводили при помощи оптического пирометра по внешней стороне графитовой матрицы. Материал нагружался непосредственно перед началом нагрева постоянной нагрузкой (при давлении 30 МПа), которая снималась после окончания нагрева. С целью предотвращения реакции между спекаемым порошком, матрицей и пуансонами прокладывали графитовую бумагу. Также вокруг пресс-формы оборачивали графитовый войлок с целью уменьшения тепловых потерь. Изотермическая выдержка составляла 3 и 5 мин.

Плотность компактных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Пористость вычисляли по формуле $P = (1 - \rho_{\text{эк}}/\rho_{\text{теор}}) \cdot 100 \%$. Величина теоретической плотности рассчитывалась из плотности и содержания диборида цирко-

ния ($6,1 \text{ г/см}^3$), карбида кремния ($3,21 \text{ г/см}^3$) и оксида лантана ($6,57 \text{ г/см}^3$).

Изучение микроструктуры проводили на цифровом тринокулярном инвертированном микроскопе AxioVert 40 MAT, Carl Zeiss (Германия) на травленных шлифах. Травление проводили смесью $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 3$.

Результаты и их обсуждение

Проведенный рентгеноструктурный анализ исходного порошка ZrB_2 показал, что основной фазой до 95,8 % является диборид циркония, также отмечено наличие ZrO_2 моноклинной модификации в количестве 4,2 % (рис. 1).

Методом лазерной дифракции света была проведена оценка гранулометрического состава

исходных порошков ZrB_2 , SiC и $\text{La}(\text{OH})_3$ (рис. 2). Основной размер частиц порошка ZrB_2 находится в диапазоне от 0,5 до 12 мкм, при этом 97 % частиц имеют размерность менее 11,1 мкм, а средний размер частиц составляет 4,52 мкм. Для порошка SiC характерно бимодальное распределение частиц по размеру. Первый максимум расположен в области менее 1 мкм, что составляет 10,8 % частиц SiC, остальные 89,2 % частиц имеют размер в диапазоне от 1 до 10 мкм. Средний размер частиц составляет 3,47 мкм, при этом 97 % частиц имеют размерность менее 7,38 мкм. Для порошка $\text{La}(\text{OH})_3$ характерно широкое распределение частиц по размерам, максимальный размер частиц составляет 53 мкм, но 97 % частиц имеют размерность менее 28,14 мкм. Средний размер частиц составляет 9,76 мкм.

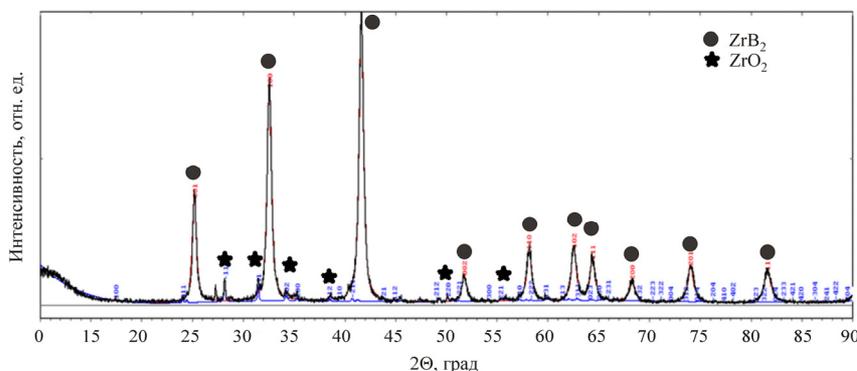


Рис. 1. Дифрактограмма исходного порошка диборида циркония

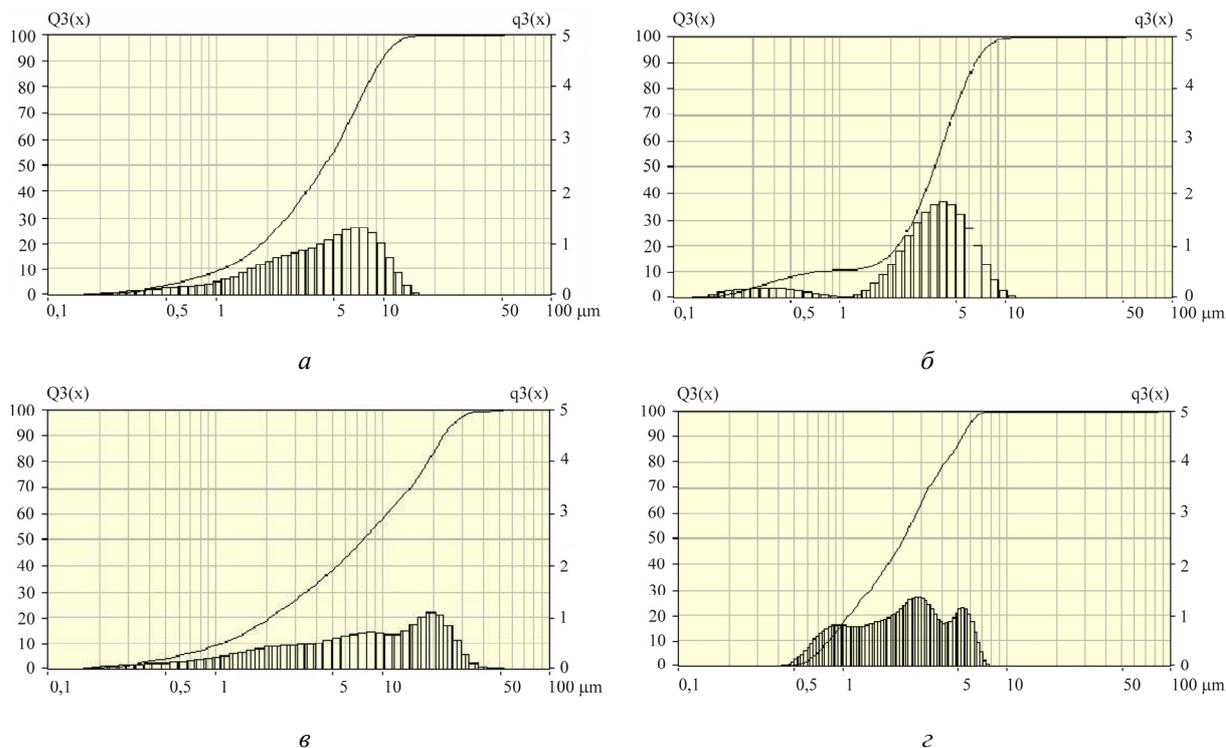


Рис. 2. Распределение частиц по размеру исходных порошков: а – ZrB_2 , б – SiC, в – $\text{La}(\text{OH})_3$ и г – смеси ZrB_2 –20 об.%SiC с 5 об. % La_2O_3

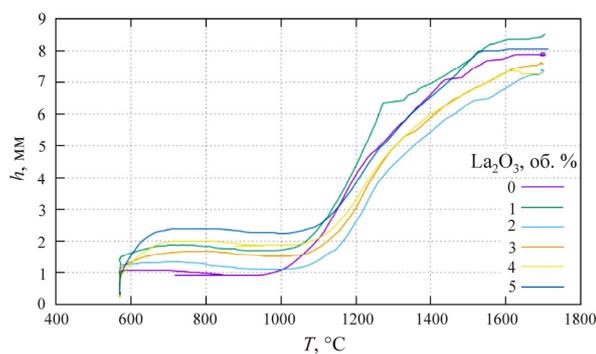
Как видно из рис. 2, з, после смешивания характер распределения частиц по размеру меняется, максимальный размер частиц не превышает 10 мкм, при этом средний размер частиц готовой шихты составил от 3,1 до 2,6 мкм в зависимости от содержания оксида лантана. По-видимому, порошок гидроксида лантана состоял из агломератов частиц, которые разрушились при смешивании.

Искровое плазменное спекание (ИПС) проводили при температуре 1700 °С в вакууме при давлении 30 МПа, время изотермической выдержки варьировали от 3 до 5 мин.

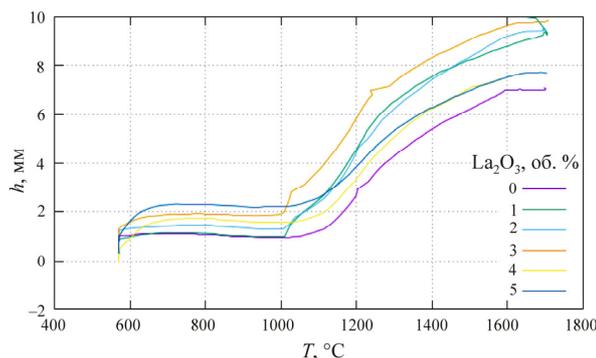
Вне зависимости от содержания оксида лантана и продолжительности выдержки характер изменения усадки во время ИПС одинаков (рис. 3). До температуры 1000 °С уплотнения не происходило. Только после достижения 1100 °С начинается процесс интенсивной усадки, который продолжается до температуры 1400 °С, после происходит замедление уплотнения. Отмечено, что введение La₂O₃ позволяет снизить температуру начала усадки образцов, особенно при содержании 5 об. %. Увеличение продолжительности выдержки до 5 мин позволило интенсифицировать процесс уплотнения. Так, при ИПС с выдержкой 3 мин величина вертикального перемещения *h* составляет не более 8 мм, а с выдержкой 5 мин достигает 10 мм.

В табл. 1 приведены данные кажущейся плотности и пористости керамики на основе ZrB₂-20об.%SiC с различным содержанием La₂O₃. Как видно из табл. 1, после ИПС с выдержкой 3 мин наименьшую пористость имеет материал без оксида лантана. С увеличением продолжительности выдержки до 5 мин отмечено снижение пористости полученных образцов, содержащих La₂O₃.

По данным рентгеноструктурного анализа фазовый состав полученных образцов включает в основном диборид циркония и карбид кремния, небольшое количество диоксида циркония моно-



а



б

Рис. 3. Кривые усадки образцов ZrB₂-20об.%SiC с различным содержанием La₂O₃ при искровом плазменном спекании, 1700 °С, давление 30 МПа, изотермическая выдержка, мин: а – 3, б – 5

клинной модификации и следы борида циркония ZrB. Других фаз, содержащих оксид лантана, не обнаружено. Хотя согласно работе [22] в ходе искрового плазменного спекания возможно образование таких фаз, как La₂O₃·2ZrO₂, La₂Si₂O₇. Также отмечено, что введение La₂O₃ не оказывает существенного влияния на параметры кристаллической решетки ZrB₂, но приводит к росту величины ОКР с повышением содержания РЗЭ (табл. 2).

Таблица 1

Плотность и пористость образцов ZrB₂-20об.%SiC с различным содержанием La₂O₃ после ИПС при 1700 °С

Содержание La ₂ O ₃ , об. %	3 мин		5 мин	
	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Плотность, г/см ³	Пористость, %
0	5,31	3,8	5,29	4,2
1	5,18	6,4	5,36	3,2
2	5,29	4,6	5,29	4,6
3	5,30	5,3	5,28	4,8
4	5,23	6,0	5,26	5,5
5	5,27	5,5	5,36	3,8

Таблица 2
 Параметры тонкой кристаллической структуры ZrB_2
 в зависимости от содержания La_2O_3 после ИПС
 при 1700 °С, 5 мин

Содержание La_2O_3 , об. %	a , Å	c , Å	ОКР, нм
0	3,1665	3,5296	94
1	3,1670	3,5299	93
2	3,1672	3,5293	102
3	3,1662	3,5305	84
4	3,1673	3,5299	106
5	3,1672	3,5302	117

Проведенный микроструктурный анализ (рис. 4) показал, что структура керамики состоит из больших светло-серых зерен диборида циркония (4–7 мкм) и равномерно распределенных темно-серых зерен карбида кремния (3,5–5 мкм). Заметного влияния оксидов РЗЭ и увеличения изотермической выдержки ИПС на размер зерен диборида циркония и карбида кремния не обнаружено, хотя в работе [22] добавка 3 об. % La_2O_3 в горячепрессованный композит ZrB_2 –20об.%SiC приводила к существенному росту зерен ZrB_2 и SiC.

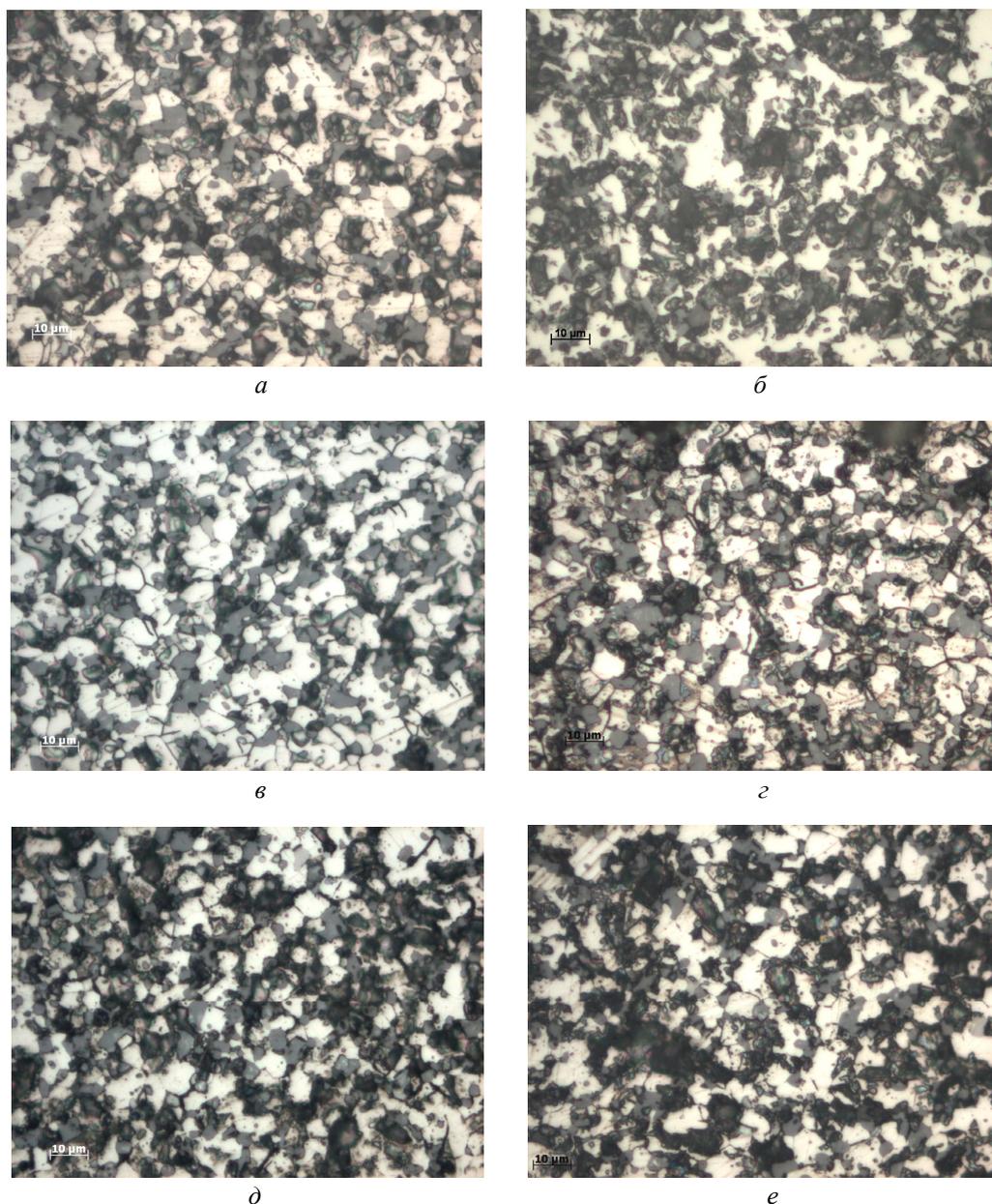


Рис. 4. Микроструктура образцов ZrB_2 –20об.%SiC после ИПС 1700 °С в течение 3 мин (а, в, д) и 5 мин (б, з, е) с различным содержанием La_2O_3 , об. %: а, б – 0; в, з – 3; д, е – 5; × 1000. Травлено

Заключение

Проведено исследование влияния введения оксида лантана до 5 об. % на процесс консолидации композита на основе $ZrB_2 - 20\text{об.}\%SiC$ при искровом плазменном спекании. Установлено, что характер изменения усадки во время ИПС не зависит от содержания оксида лантана. Введение La_2O_3 позволяет снизить температуру начала усадки образцов, особенно при содержании 5 об. %. Увеличение продолжительности выдержки до 5 мин позволило интенсифицировать процесс уплотнения. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в составе керамики после ИПС не отмечено наличие фаз, содержащих лантан. Введение La_2O_3 не оказывает заметного влияния на размер зерен ZrB_2 и SiC композита при консолидации методом искрового плазменного спекания.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках реализации базовой части государственного задания 11.8353.2017/8.9.

Список литературы

1. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники / О.Н. Григорьев, Г.А. Фролов, Ю.И. Евдокименко [и др.] // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. – № 8(95). – С. 119–128.
2. Numerical simulation for thermal shock resistance of ultra high temperature ceramics considering the effects of initial stress field / Weiguo Li, Tianbao Cheng, Dingyu Li, Daining Fang [et al.] // Adv. in Materials Sci. and Eng. – 2011. – P. 1–7.
3. Oxidation of ZrB_2-SiC ceramics under atmospheric and reentry conditions / A. Chamberlain, W. Fahrenholtz, G. Hilmas, D. Ellerby // Refractory Applications Transactions. – 2005. – Vol. 1, no. 2. – P. 2–8.
4. Bellosi A., Monteverde F. Fabrication and properties of zirconium diboride-based ceramics for UHT applications // Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles: Proc. 4th. European Workshop. 26–29 November. Palermo, Italy. – 2002. – P. 65–71.
5. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability // AerospaceLab Journal. – 2011. – Iss. 3. – P. 1–11.
6. Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives / A. Bellosi, S. Guicciardi, V. Medri, F. Monteverde [et al.] // Boron rich solids: sensors, ultra high temperature ceramics, thermoelectrics, armor / eds.: N. Orlovskaya and M. Lugovoy. – 2011. – P. 147–160.
7. Балкевич Л.В. Техническая керамика. – 2 изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
8. Low-temperature processing of ZrB_2-ZrC composites by reactive hot pressing / L. Rangaraj, S.J. Surecha, C. Divakar, V. Jayaram // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2008. – Vol. 39(7). – P. 1496–1505.

9. W-W. Wu, Zh. Wang, Y-M. Kan. ZrB_2-MoSi_2 composites toughened by elongated ZrB_2 grains via reactive hot pressing // Scripta Mater. – 2009. – Vol. 61, iss. 3. – P. 316–319.
10. Reactive hot pressing of ZrB_2-SiC composites / Guo-Jun Zhang, Zhen-Yan Deng, Naoki Kondo [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, iss. 9. – P. 2330–2332.
11. Guo, Shuqi. Reactive hot-pressing of platelet-like $ZrB_2-ZrC-Zr$ cermets: Processing and microstructure // Ceramics Int. – 2014. – Vol. 40, no. 8. – P. 12693–12702.
12. Fabrication and properties of HfB_2-MoSi_2 composites produced by hot pressing, pressureless sintering and spark plasma sintering / D. Sciti, L. Silvestroni, A. Bellosi // J. Mater. Res. – 2006. – Vol. 21, no. 6. – P. 1460–1466.
13. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В. Получение материалов на основе SiC и Si_3N_4 методом высокоимпульсного плазменного спекания // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Физика твердого тела. – 2013. – № 2 (2). – С. 107–114.
14. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering / Dustin M. Hurbert, Dontao Jiang, Dina V. Dudina [et al.] // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2009. – Vol. 27, iss. 2. – P. 367–375.
15. Ultra High Temperature Ceramic Composites / M.J. Gasch, D.T. Ellerby, S.M. Johnson // Handbook of Ceramic Composites / ed. N.P. Bansal; Kluwer Academic Publishers, NY, USA. – 2005. – P. 197–224.
16. Enhanced oxidation resistance of ZrB_2/SiC composite through in situ reaction of gadolinium oxide in patterned surface cavities / J. Gozalez-Julian, O. Cedillos-Barraza, S. Döring [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 34, no. 16. – P. 4157–4166.
17. UHTC composites for hypersonic applications / A. Paul, D.D. Jayaseelan, S. Venugopal, E. Zapata-Solvas [et. al.] // American Ceramic Society Bulletin. – 2012. – Vol. 91, no. 1. – P. 22–28.
18. Thermal and mechanical properties of crack-designed thick lanthanum zirconate coating / Sophi B. Weber, Hilde L. Lein, Tor Grande, Mari-Ann Einarsrud // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 34. – P. 975–984.
19. Synthesis of nanostructured $La_2Zr_2O_7$ by a non-alkoxide sol-gel method: From gel to crystalline powder / Shengxue Wang, Wei Li, Song Wang, Zhaohui Chen // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 35, no. 1. – P. 105–112.
20. Effect of rare earth oxides on sintering behavior and microstructure of ZrB_2-SiC ceramics / X. Li, J. Han, X. Zhang, X. Luo // Key Engineering Materials. – 2008. – Vol. 368–372. – P. 1740–1742.
21. Effects of Re_2O_3 (Re = La, Nd, Y and Yb) addition in hot-pressed ZrB_2-SiC ceramics / W.-M. Guo, J. Vleugels, G.-J. Zhang, P.-L. Wang, O.V. der Biest // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 29, iss.14. – P. 3063–3068.
22. Получение ультравысокотемпературных материалов спеканием композиций на основе боридов циркония и гафния / Ю.Б. Лямин, В.З. Пойлов, Е.Н. Прянилова, О.В. Жакова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2016. – Т. 18, № 1. – С. 147–159.

References

1. Grigor'ev O.N., Frolov G.A., Evdokimenko Iu.I. Ul'travysokotemperaturnaia keramika dlia aviatsionno-kosmicheskoi tekhniki [Ultra-high-temperature ceramics for aerospace engineering]. *Aviatsionno-kosmicheskaiia tekhnika i tekhnologiya*, 2012, no. 8(95), pp. 119–128.
2. Weiguo Li, Tianbao Cheng, Dingyu Li, Daining Fang. Numerical simulation for thermal shock resistance of ultra high temperature ceramics considering the effects of initial stress field. *Adv. in Materials Sci. and Eng*, 2011, pp. 1–7.
3. Chamberlain A., Fahrenholtz W., Hilmas G, Ellerby D. Oxidation of ZrB₂-SiC ceramics under atmospheric and reentry conditions. *Refractory Applications Transactions*, 2005, vol. 1, no. 2, pp. 2–8.
4. Bellosi A., Monteverde F. Fabrication and properties of zirconium diboride-based ceramics for UHT applications. *Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles: Proc. 4th. European Workshop. 26–29 November. Palermo, Italy*, 2002, pp. 65–71.
5. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability. *AerospaceLab Journal*, 2011, iss. 3, pp. 1–11.
6. Bellosi A., Guicciardi S., Medri V., Monteverde F. Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives. *Boron rich solids: sensors, ultra high temperature ceramics, thermoelectrics, armor*. Ed. N. Orlovskaya and M. Lugovy, 2011, pp. 147–160.
7. Balkevich L.V. *Tekhnicheskaiia keramika*. 2 nd. ed. Moscow: Stroiizdat, 1984, 256 p.
8. Rangaray L., Surecha S.J., Divakar C., Jayaram V. Low-Temperature Processing of ZrB₂-ZrC Composites by Reactive Hot Pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A.*, 2008, vol. 39(7), pp. 1496–1505.
9. Wu W-W., Wang Zh., Kan Y-M. ZrB₂-MoSi₂ composites toughened by elongated ZrB₂ grains via reactive hot pressing. *Scripta Mater.*, 2009, vol. 61, iss. 3, pp. 316–319.
10. Guo-Jun Zhang, Zhen-Yan Deng, Naoki Kondo. Reactive hot pressing of ZrB₂-SiC composites. *Journal Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, iss. 9, pp. 2330–2332.
11. Guo, Shuqi. Reactive hot-pressing of platelet-like ZrB₂-ZrC-Zr cermets: Processing and microstructure. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 8, pp. 12693–12702.
12. Sciti D., Silvestroni L., Bellosi A. Fabrication and properties of HfB₂-MoSi₂ composites produced by hot pressing, pressureless sintering and spark plasma sintering. *Journal Mater. Res.*, 2006, vol. 21, no. 6, pp. 1460–1466.
13. Perevislov S.N., Nesselov D.D., Tomkovich M.V. Poluchenie materialov na osnove SiC i Si₃N₄ metodom vysokoinpul'snogo plazmennogo spekaniiia [Production of materials based on SiC and Si₃N₄ by the method of high-pulse plasma sintering]. *Fizika tverdogo tela Vestnik Nizhegorodskogo universiteta imeni N.I. Lobachevskogo*, 2013, no. 2(2), pp. 107–114.
14. Dustin M. Hurbert, Dontao Jiang, Dina V. Dudin. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, iss. 2, pp. 367–375.
15. Gasch M.J., Ellerby D.T., Johnson S.M. Ultra High Temperature Ceramic Composites. *Handbook of Ceramic Composites (Ed.: N.P. Bansal)*, Kluwer Academic Publishers, NY, USA, 2005, pp. 197–224.
16. Gozalez-Julian J., Cedillos-Barraza O., Döring Enhanced S. Enhanced oxidation resistance of ZrB₂/SiC composite through in situ reaction of gadolinium oxide in patterned surface cavities. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34, no. 16, pp. 4157–4166.
17. Paul A., Jayaseelan D.D., Venugopal S., Zapata-Solvas E. UHTC composites for hypersonic applications. *American Ceramic Society Bulletin*, 2012, vol. 91, no. 1, pp. 22–28.
18. Sophi B. Weber, Hilde L. Lein, Tor Grande, Mari-Ann Einarsrud. Thermal and mechanical properties of crack-designed thick lanthanum zirconate coating. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34, pp. 975–984.
19. Shengxue Wang, Wei Li, Song Wang, Zhaohui Chen. Synthesis of nanostructured La₂Zr₂O₇ by a non-alkoxide sol-gel method: From gel to crystalline powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, vol. 35, no. 1, pp. 105–112.
20. Li X., Han J., Zhang X., Luo X. Effect of rare earth oxides on sintering behavior and microstructure of ZrB₂-SiC ceramics. *Key Engineering Materials*, 2008, vol. 368–372, pp. 1740–1742.
21. Guo W.-M., Vleugels J., Zhang G.-J., Wang P.-L., O.V. der Biest. Effects of Re₂O₃ (Re = La, Nd, Y and Yb) addition in hot-pressed ZrB₂-SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Societ*, 2009, vol. 29, iss.14, pp. 3063–3068.
22. Liamin Iu.B., Poilov V.Z., Priamilova E.N., Zhakova O.V. Poluchenie ul'travysokotemperaturnykh materialov spekaniem kompozitsii na osnove boridov tsirkoniia i gafniia [Preparation of ultra-high-temperature materials by sintering compositions based on borides of zirconium and hafnium]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie.*, 2016, vol. 18, no. 1, pp. 147–159.

Получено 22.10.2018

Опубликовано 20.12.18

Об авторах

Кульметьева Валентина Борисовна (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Порозова Светлана Евгеньевна (Пермь, Россия) – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Чувашов Вячеслав Эдуардович (Пермь, Россия) – аспирант кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: slavachuvashov@yandex.ru.

Ябуров Максим (Пермь, Россия) – студент кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

About the authors

Valentina B. Kulmetyeva (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Materials, Technologies and Construction Machinery, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Svetlana E. Porozova (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Materials, Technologies and Construction Machinery, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Vyacheslav E. Chuvashov (Perm, Russian Federation) – Postgraduate Student, Department of Materials, Technologies and Construction Machinery, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: slavachuvashov@yandex.ru.

Maxim P. Yaburov (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Materials, Technologies and Construction Machinery, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.