

DOI: 10.15593/2224-9877/2016.1.10

УДК 544.313.2+544.3.01

Ю.Б. Лямин¹, В.З. Пойлов²,
Е.Н. Прямилова^{1,2}, О.В. Жакова²

¹ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов», Пермь, Россия
²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СПЕКАНИЕМ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Ультравысокотемпературные керамические материалы (УВТК) на основе боридов циркония и гафния представляют большой интерес при создании материалов, работоспособных в экстремальных условиях при температуре $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в окислительном газовом потоке. УВТК обладают высокой температурой плавления, высокой окислительной стойкостью и устойчивостью к термоудару. Перспективным методом спекания керамики является искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering – SPS). В процессе SPS при высоких локальных температурах до нескольких тысяч градусов между частицами порошка возникает искровая плазма, в результате чего между компонентами порошковой композиции могут протекать химические реакции с образованием новых фаз, влияющих на свойства керамики.

В настоящей работе проведены термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса возможных реакций образования новых фаз при искровом плазменном спекании композиций на основе боридов циркония и гафния в диапазоне температур $0\text{--}5000\text{ }^{\circ}\text{C}$. С помощью расчетов сделана оценка вероятности образования побочных фаз при спекании керамики.

Проводили механоактивацию порошковых композиций с использованием высокоэнергетической планетарной мельницы, после чего порошки сушили и спекали методом искрового плазменного спекания. Определены температура завершения усадки для каждой композиции, кажущаяся плотность и открытая пористость спеченных образцов методом гидростатического взвешивания. Образцы имеют высокую плотность более 95 %.

Проведен рентгенофазовый анализ спеченных образцов рассматриваемых составов, показавший, что спеченная керамика представлена в основном фазами ZrB_2 , HfB_2 , ZrO_2 , α - и β - SiC , La_2O_3 . В некоторых образцах имеются дополнительные пики, указывающие на возможное присутствие фаз сложных оксидов LaBO_3 и LaYO_3 .

Образцы керамики исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. В межзеренном пространстве обнаружены пограничные фазы, определен их элементный состав. По результатам анализа выявлено, что в этих фазах сконцентрированы элементы из оксидных добавок.

Ключевые слова: ультравысокотемпературная керамика, борид циркония, борид гафния, искровое плазменное спекание, энергия Гиббса, термодинамика, рентгенофазовый анализ, граница зерна, сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ.

Iu.B. Lyamin¹, V.Z. Poilov², E.N. Priamilova^{1,2}, O.V. Zhakova²

¹ OJSC “Ural Research Institute of Composite Materials”,
Perm, Russian Federation

² Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

PRODUCTION OF ULTRA HIGH TEMPERATURE CERAMIC MATERIALS VIA SINTERING OF COMPOSITIONS BASED ON ZIRCONIUM AND HAFNIUM BORIDES

Ultra high temperature ceramic materials (UHTC) based on zirconium and hafnium borides are of a great interest for the construction of materials exploited at extreme environment at temperatures more than 2000 °C in oxidative gas flow. UHTC materials have high melting points, high oxidation stability and thermal shock resistance. Perspective sintering method is spark plasma sintering (SPS). During SPS process at high local temperatures up to several thousand degrees spark plasma occurs between powder particles and it leads to the chemical reactions between components in the powder composition with the formation of new phases influencing on the ceramics properties.

In present work thermodynamic calculations of Gibbs energy change of possible reactions at spark plasma sintering of compositions based on zirconium and hafnium borides within 0-5000 °C were carried out. The probability of secondary phase formation during sintering was estimated.

Mechanical activation of powder compositions was carried out with the use of high energy planetary-type mill. The powders were dried and sintered with the use of spark plasma sintering method. Shrinkage temperature of every composition was determined. Apparent density and open porosity were measured with the use of hydrostatic weighing method. The ceramics density was more than 95%.

X-ray analysis showed that sintered ceramic materials included phases ZrB_2 , HfB_2 , ZrO_2 , α - and β -SiC, La_2O_3 . In some samples there are additional peaks indicating on the possible presence of complex oxides $LaBO_3$ and $LaYO_3$.

Sintered ceramic materials were investigated with the use of scanning electron microscopy. Boundary phases were observed between ceramic grains. Element composition of these phases was detected. Element analysis showed that the elements from oxide additives were concentrated in grain boundary phases.

Keywords: ultra high temperature ceramics, zirconium boride, hafnium boride, spark plasma sintering, Gibbs energy, thermodynamics, X-ray analysis, grain boundary, scanning electron microscopy, element analysis.

Введение

С развитием техники к функциональным материалам предъявляются всё более жесткие требования. Существует проблема разработки материалов, работоспособных в экстремальных условиях при температуре > 2000 °C в окислительном газовом потоке. Ультравысокотемпературные керамические материалы (УВТК) на основе боридов циркония и гафния представляют наибольший интерес при решении данной

задачи. УВТК обладают высокой температурой плавления, высокой окислительной стойкостью и устойчивостью к термоудару [1–5].

УВТК получают путем приготовления порошковых композиций на основе боридов циркония или гафния с использованием различных добавок (карбиды, оксиды, силициды и др. [6–8]) с последующей консолидацией. Относительно новым и перспективным методом спекания является искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering), которое позволяет быстро и при более низких температурах спекать тугоплавкие соединения, такие как бориды [8–13].

При искровом плазменном спекании под воздействием импульса электрического тока низкого напряжения и высокой энергии между частицами спекаемого порошка при высоких локальных температурах от нескольких до десяти тысяч градусов происходит возникновение искровой плазмы [14]. При спекании между частицами компонентов порошковой композиции могут протекать реакции с образованием новых фаз, которые оказывают влияние на свойства керамики, такие как трещиностойкость, прочность и высокотемпературная окислительная стойкость [1].

Настоящая работа посвящена изучению фаз, образующихся при искровом плазменном спекании композиций на основе боридов циркония и гафния, с помощью теоретических расчетов и экспериментальных исследований.

Экспериментальная часть

В работе использовали порошки бориды циркония (чистота 99,8 %, средний массовый размер частиц $d_{\text{ср}} \approx 12,66$ мкм), бориды гафния (чистота 99,7 %, $d_{\text{ср}} \approx 16,01$ мкм), оксида лантана ($d_{\text{ср}} \approx 2,24$ мкм), карбида кремния ($d_{\text{ср}} \approx 4$ мкм), оксида иттрия ($d_{\text{ср}} \approx 984$ нм), оксида алюминия ($d_{\text{ср}} \approx 322$ нм) и оксида кобальта ($d_{\text{ср}} \approx 29$ мкм).

Спекание порошковых композиций проводили на установке искрового плазменного спекания LaBox-1575 (Sinter Land Inc., Япония) в вакууме при остаточном давлении газа 6–10 Па. Время выдержки при максимальной температуре составляло 3–4 мин.

Кажущуюся плотность и открытую пористость спеченного материала определяли методом гидростатического взвешивания. Теоретическую плотность рассчитывали аддитивным методом на основе лите-

ратурных данных по плотности компонентов и содержанию добавок в композициях [15].

Фазовый состав образцов после спекания определяли на дифрактометре «ДРОН-3» (CuK α -излучение). Микроструктурные исследования и элементный анализ образцов проводили с помощью электронного микроскопа высокого разрешения S-3400N японской фирмы Hitachi и приставки к микроскопу фирмы Bruker для рентгеноспектрального анализа.

Результаты и их обсуждение

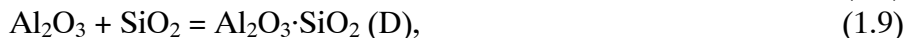
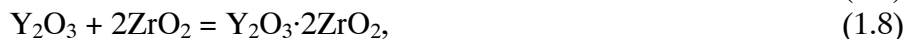
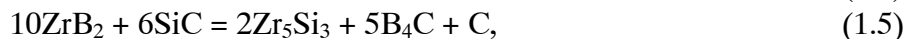
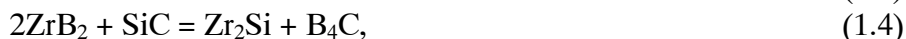
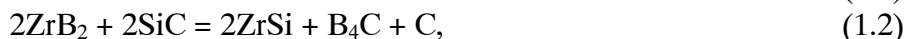
С помощью программы HSC Chemistry 5.11 проводили термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса возможных реакций образования новых фаз в диапазоне температур 0–5000 °С. Для расчетов использовали составы, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Составы композиций на основе боридов циркония и гафния (до спекания) и побочные фазы, вероятность образования которых оценивали при расчетах

№ п/п	Состав композиции	Побочные фазы (из базы данных программы)
1	ZrB ₂ - α -SiC-Y ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ (β -SiC, ZrO ₂ , SiO ₂ – примесные фазы)	ZrSiO ₄ , La ₂ O ₃ ·2ZrO ₂ , La ₂ Si ₂ O ₇ , ZrC, Y ₂ O ₃ ·2ZrO ₂ , Y ₂ Si ₂ O ₇ , LaC ₂ , LaB ₆ , B ₄ C, B ₄ Si, B ₆ Si, YC ₂ , ZrSi, ZrSi ₂ , Zr ₂ Si, Zr ₅ Si ₃ ,
2	ZrB ₂ - α -SiC-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (β -SiC, ZrO ₂ , SiO ₂ – примесные фазы)	ZrSiO ₄ , ZrC, Y ₂ O ₃ ·2ZrO ₂ , Y ₂ Si ₂ O ₇ , AlBO ₂ , Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (D), Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , Al ₂ SiO ₅ (A), (K), (S), Al ₄ CO ₄ , Al ₄ C ₃ , Al ₂ CO, Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , B ₄ C, B ₄ Si, B ₆ Si, YC ₂ , ZrSi, ZrSi ₂ , Zr ₂ Si, Zr ₅ Si ₃
3	ZrB ₂ -La ₂ O ₃ (ZrO ₂ – примесная фаза)	La ₂ O ₃ ·2ZrO ₂
4	HfB ₂ - α -SiC-Y ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ (β -SiC, HfO ₂ , SiO ₂ – примесные фазы)	HfC, LaC ₂ , YC ₂ , La ₂ Si ₂ O ₇ , Y ₂ Si ₂ O ₇ , B ₄ Si, B ₆ Si
5	HfB ₂ - α -SiC-Y ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -Co ₃ O ₄ (β -SiC, HfO ₂ , SiO ₂ – примесные фазы)	HfC, LaC ₂ , YC ₂ , La ₂ Si ₂ O ₇ , Y ₂ Si ₂ O ₇ , B ₄ Si, B ₆ Si, CoO, CoSi, CoSi ₂ , Co ₂ Si, Co ₃ La ₄ O ₁₀ , 2CoO·SiO ₂ , CoLa ₂ O ₄ , Co ₂ C, CoB, Co ₂ B

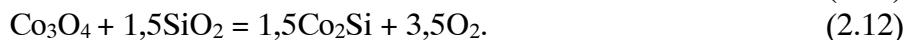
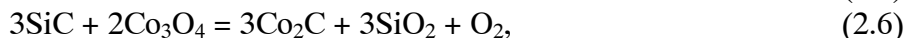
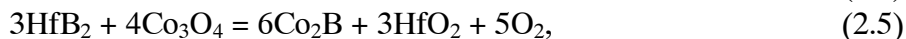
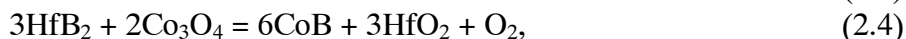
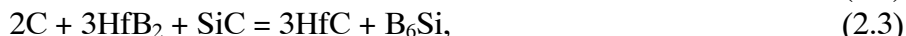
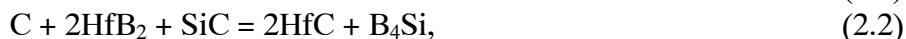
Реакции образования побочных фаз при спекании составов 1–3 на основе борида циркония приведены ниже:



По результатам расчетов изменения энергии Гиббса выявлено, что протекание реакций 1.1, 1.8, 1.11, 1.12 и 1.13 вероятно при температурах до 1100, 2300, 2100, 600, 2100 °С, соответственно, при более высоких температурах ΔG увеличивается и становится больше нуля. Реакции 1.2–1.5, 1.10, 1.14–1.17 в данном интервале температур не протекают, поскольку значения ΔG реакций больше нуля. Реакция 1.7 вероятна во всем диапазоне температур, поскольку ΔG имеет отрицательное значение. Реакция 1.6 может протекать до 3500 °С, а реакция 1.9 возможна до 2500 °С.

На основании расчетов изменения энергии Гиббса реакций образования побочных фаз при искровом плазменном спекании составов 1–3 можно заключить, что наиболее возможными являются реакции с образованием сложного оксида $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ и силиката лантана $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Кроме того, возможно образование силикатов алюминия и циркония и сложного оксида $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Также проведены термодинамические расчеты для реакций образования новых фаз, возможных при спекании составов 4–5 на основе бориды гафния:



По результатам расчетов изменения энергии Гиббса выявлено, что реакции 2.1–2.3 в данном интервале температур не протекают, а реакции 2.4 и 2.9 возможны. ΔG реакции 2.5 становится меньше нуля при температуре более 300 °С. Реакции 2.6 и 2.8 могут протекать до 3500 и 2100 °С соответственно, реакция 2.7 возможна при температуре более 1000 °С. Реакции 2.10–2.12 могут протекать при температурах от 3500, 3900, 3000 °С соответственно.

Из термодинамических расчетов следует, что наиболее возможными при искровом плазменном спекании составов 4–5 на основе борида гафния являются реакции, протекающие с образованием боридов кобальта (2.4, 2.5), карбида кобальта Co_2C (2.6), оксида кобальта CoO (2.7), сложных оксидов кобальта и лантана (2.8, 2.9).

Проводили механоактивацию порошковых композиций 1–5 в среде изопропилового спирта с использованием высокоэнергетической планетарной мельницы «Активатор-2SL», после чего порошки сушили и спекали методом SPS в ручном режиме с определением температуры завершения усадки (табл. 2). Порошковая композиция 3 спекается до остаточной пористости менее 3 % при температурах не более 1900 °С и давлении 40 МПа. Добавки SiC , Y_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3 и Co_3O_4 уменьшают температуру спекания, что позволяет получать материал более высокой плотности, близкой к 100 %. Порошковые композиции 1 и 2 спекаются до остаточной пористости менее 0,7 и 1,3 % при температурах не более 1800 °С. Порошковые композиции на основе диборида гафния 4 и 5 спекаются до пористости 3–4,5 % при температурах не более 1750 °С.

Таблица 2

Характеристики образцов УВТК, спеченных методом
искрового плазменного спекания

Характеристика	Номер композиции				
	1	2	3	4	5
Температура спекания, °С	1700–1800	1630–1700	1850–1800	1600–1650	1600–1750
Кажущаяся плотность, г/см ³	5,47–5,48	5,39–5,43	5,92–5,95	8,87–9,00	8,80–8,96
Открытая пористость, %	0,3–0,5	0–0,6	0,3	0–0,6	0–0,7
Плотность расчетная (теор.), г/см ³	5,51	5,46	6,1	9,29	9,2
Пористость расчетная, %	0,5–0,7	0,5–1,3	2,5–3,0	3,1–4,5	2,6–4,3

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после спекания показал, что в спеченной керамике присутствуют в основном фазы ZrB_2 , HfB_2 , ZrO_2 , α - и β - SiC , La_2O_3 . В образцах 3 и 4 регистрируются побочные фазы сложных оксидов $LaBO_3$ и $LaYO_3$ (рис. 1). Но из-за недостаточной чувствительности РФА этот метод не может обнаружить малые концентрации спекающих добавок и побочных фаз в спеченном керамическом материале.

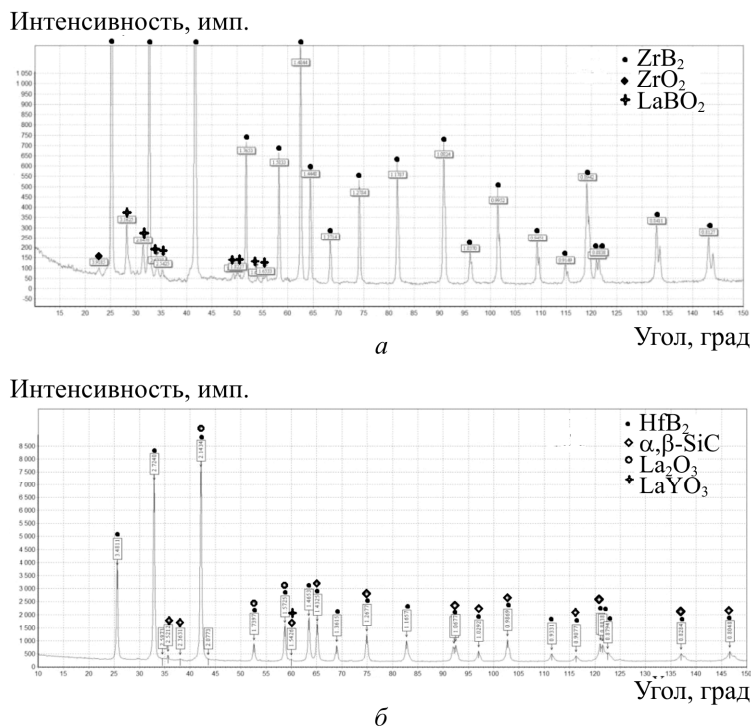


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 3 (а) и 4 (б)

Рентгенофазовый анализ и термодинамические расчеты показали, что при искровом плазменном спекании композиций на основе диборидов циркония и гафния могут протекать реакции между компонентами шихты с образованием побочных фаз.

С помощью электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа по границам зерен боридов циркония (и гафния) и карбида кремния обнаружены пограничные фазы. На рис. 2 приведены микрофотографии образцов состава 2, 4 и 5 после искрового плазменного спекания, зерна борида циркония или гафния имеют на микрофотографиях белый цвет, карбида кремния – черный, серым цветом изображены другие фазы. По результатам элементного анализа обнаружено, что в пограничных фазах сконцентрированы элементы оксидных добавок. В табл. 3 представлено массовое содержание элементов в данных фазах. В некоторых случаях элемент бор мог быть не зарегистрирован, поскольку является легким элементом.

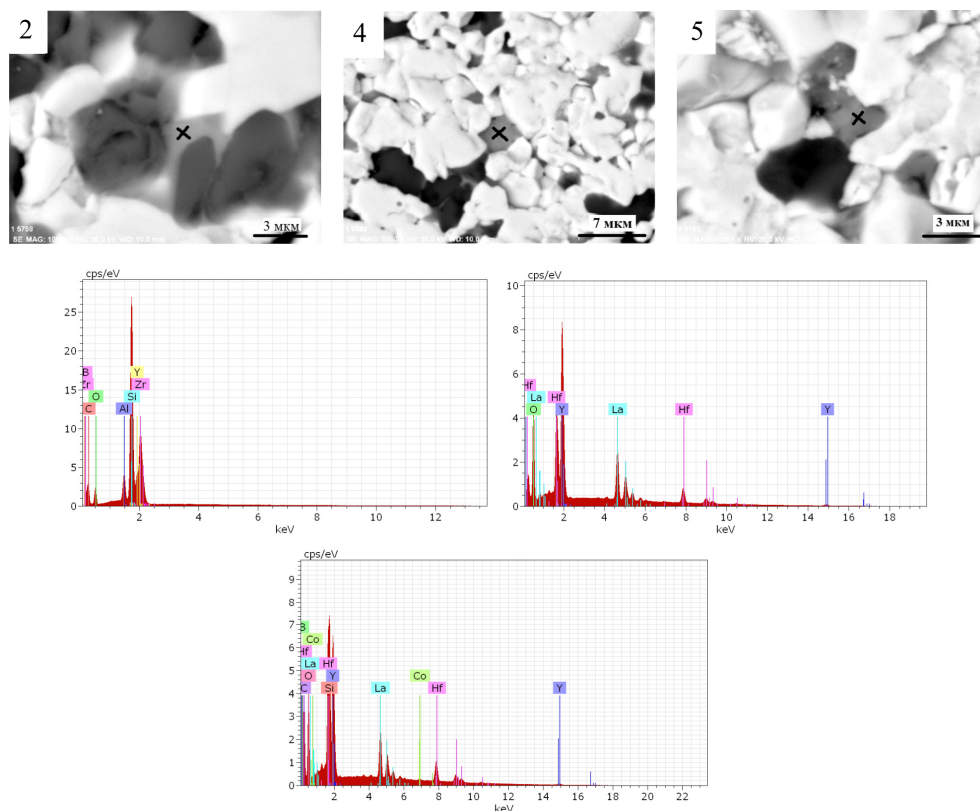


Рис. 2. Микрофотографии образцов состава 2, 4 и 5 после искрового плазменного спекания и рентгеновские спектры пограничных фаз

Таблица 3

Массовое содержание в пограничных фазах элементов, выявленных рентгеноспектральным анализом

Номер образца	Образец	Массовое содержание элементов, %									
		Zr	Hf	Si	La	Y	Al	Co	B	C	O
2	ZrB ₂ -α-SiC-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	10,79	-	10,18	-	4,72	1,60	-	34,39	29,68	8,66
4	HfB ₂ -α-SiC-Y ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	-	20,13	-	19,73	30,66	-	-	-	-	29,48
5	HfB ₂ -α-SiC-Y ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -Co ₃ O ₄	-	20,54	4,54	12,39	14,91	-	0,59	0,11	28,23	18,69

Заключение

В работе исследованы фазы, образующиеся при искровом плазменном спекании ультравысокотемпературных керамических материалов на основе боридов циркония и гафния. Проведены термодинамические расчеты, с помощью которых сделана оценка вероятности образования новых фаз. Порошковые композиции спекали методом искрового плазменного спекания. Определена температура завершения усадки для каждой композиции. Образцы имеют плотность более 95 %.

По результатам расчетов, рентгенофазового анализа и элементного анализа пограничных фаз выявлено, что при искровом плазменном спекании составов 1–3 на основе диборида циркония возможно образование побочных фаз La₂O₃·2ZrO₂, La₂Si₂O₇, Y₂O₃·2ZrO₂, ZrSiO₄ и силикатов алюминия. При искровом плазменном спекании состава 4 на основе диборида гафния возможно образование фазы LaYO₃, а при спекании состава 5 возможно образование таких побочных фаз, как CoB, Co₂B, Co₂C, CoO, сопровождающихся выделением кислорода, что может негативно повлиять на окислительную стойкость керамики данного состава, а также фаз CoLa₂O₄, Co₃La₄O₁₀.

Авторы выражают благодарность отделению испытаний и исследований ОАО «УНИИКМ» за организацию и проведение рентгенофазового анализа образцов керамики.

Список литературы

1. 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, 2002. – P. 65–71.
2. Gasch M.J., Ellerby D.T., Johnson S.M. Ultra high temperature ceramic composites // *Handbook of Ceramic Composites* / Ed. N.P. Bansal. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. – P. 197–224.
3. Acicbe R.B., Goller G. Densification behavior and mechanical properties of spark plasma-sintered ZrC-TiC and ZrC-TiC-CNT composites // *J. Mater. Sci.* – 2013. – № 48. – P. 2388–2393.
4. Low-temperature processing of ZrB₂-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.
5. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC composites prepared by gelcasting and pressureless sintering / R. Zhang, R. He, X. Zhang, D. Fang // *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2014. – № 43. – P. 83–88.
6. Orrù R., Cao G. Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite ultra high temperature ceramics (UHTC) materials // *Materials.* – 2013. – № 6. – P. 1566–1583.
7. Sciti D., Silvestroni L., Bellosi A. Fabrication and properties of HfB₂-MoSi₂ composites produced by hot pressing, pressureless sintering and spark plasma sintering // *J. Mater. Res.* – 2006. – № 21. – P. 1460–1466.
8. Investigations on synthesis of ZrB₂ and development of new composites with HfB₂ and TiSi₂ / J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian [et al.] // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2011. – № 29. – P. 21–30.
9. Synthesis and characterization on dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I. Hafnium diboride / U. Anselmi-Tamburini, Y. Kodera, C. Unuvar, Z.A. Munir, M. Ohynagi, S.M. Johnson // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41, № 10. – P. 3097–3104.
10. Tokita M. Trend in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology // *J. Soc. Powder Tech. Japan.* – 1993. – № 30(11). – P. 790–804.

11. Role of impurities on the spark plasma sintering of ZrC_x - ZrB_2 composites / F. Goutier, G. Trolliard, S. Valette [et. al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28, № 3. – P. 671–678.

12. Sciti D., Silvestroni L., Nygren M. Spark plasma sintering of Zr- and Hf-borides with decreasing amounts of $MoSi_2$ as sintering aid // J. Europ. Ceram. Soc. – 2008. – № 28. – P. 1287–1296.

13. Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites / G.B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri [et. al.] // Ceramics International. – 2013. – № 39. – P. 6637–6646.

14. In challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials, sintering applications / M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez [et al.]. Ed. D.B. Ertug. – InTech, 2013. – P. 319–342.

15. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.И. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.

References

1. Bellosi A., Monteverde F. Fabrication and properties of zirconium diboride-based ceramics for UHT applications. *Proc. 4th European Workshop “Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles”*. Palermo, 26-29 November, 2002, pp. 65-71.

2. Gasch M.J., Ellerby D.T., Johnson S.M. Ultra High Temperature Ceramic Composites. Handbook of Ceramic Composites. New York: Kluwer Academic Publishers, 2005, pp. 197-224.

3. Acicbe R.B., Goller G. Densification behavior and mechanical properties of spark plasma-sintered ZrC - TiC and ZrC - TiC -CNT composites. *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, pp. 2388-2393.

4. Rangaray L., Surecha S.J., Divakar C., Jayaram V. Low-temperature processing of ZrB_2 - ZrC composites by reactive hot pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, vol. 39(7), pp. 1496-1505.

5. Zhang R., He R., Zhang X., Fang D. Microstructure and mechanical properties of ZrB_2 - SiC composites prepared by gelcasting and pressureless sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, no. 43, pp. 83-88.

6. Orrù R., Cao G. Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite

ultra high temperature ceramics (UHTC) materials. *Materials*, 2013, no. 6, pp. 1566-1583.

7. Sciti D., Silvestroni L., Bellosi A. Fabrication and properties of HfB₂-MoSi₂ composites produced by hot pressing, pressureless sintering and spark plasma sintering. *Journal of Materials Research*, 2006, vol. 21, pp. 1460-1466.

8. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C. [et al.]. Investigations on synthesis of ZrB₂ and development of new composites with HfB₂ and TiSi₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, vol. 29, pp. 21-30.

9. Anselmi-Tamburini U., Koderá Y., Unuvar C., Munir Z.A., Ohyanagi M., Johnson S.M. Synthesis and characterization on dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS). I. Hafnium diboride. *Journal of Materials Science*, 2006, vol. 41, no. 10, pp. 3097-3104.

10. Tokita M. Trend in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology. *Journal Society of Powder Technology Japan*, 1993, vol. 30(11), pp. 790-804.

11. Goutier F., Trolliard G., Valette S. [et al.]. Role of impurities on the spark plasma sintering of ZrC_x-ZrB₂ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, no. 3, pp. 671-678.

12. Sciti D., Silvestroni L., Nygren M. Spark plasma sintering of Zr- and Hf-borides with decreasing amounts of MoSi₂ as sintering aid. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, no. 28, pp. 1287-1296.

13. Yadhukulakrishnan G.B., Karumuri S. Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites. *Ceramics International*, 2013, no. 39, pp. 6637-6646.

14. Suárez M., Fernández A., Menéndez, J.L. [et al.]. In challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials, sintering applications. InTech, 2013, pp. 319-342.

15. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.I. Boridy [Borides]. Moscow: Atomizdat, 1975. 376 p.

Получено 18.11.2015

Об авторах

Лямин Юрий Борисович (Пермь, Россия) – начальник отдела материаловедения ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов»; e-mail: uniikm@yandex.ru.

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: poilov@pstu.ru.

Прямилова Екатерина Николаевна (Пермь, Россия) – инженер-химик отдела материаловедения ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов»; e-mail: uniikm@yandex.ru, аспирант Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: pryamilova.en@gmail.com.

Жакова Ольга Валерьевна (Пермь, Россия) – студентка, Пермский национальный исследовательский политехнический университет; e-mail: mario012@mail.ru.

About the authors

Yurii B. Liamin (Perm, Russian Federation) – Head of the Material Science Department, OJSC “Ural Research Institute of Composite Materials”; e-mail: uniikm@yandex.ru.

Vladimir Z. Poilov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department “Chemical Technology”, Perm National Research Polytechnic University; email: Vladimirpoilov@mail.ru.

Ekaterina N. Priamilova (Perm, Russian Federation) – Chemical Engineer of the Material Science Department, OJSC “Ural Research Institute of Composite Materials”; e-mail: uniikm@yandex.ru, Postgraduate Student, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: pryamilova.en@gmail.com.

Olga V. Zhakova (Perm, Russian Federation) – Student, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: mario012@mail.ru.