

УДК 621.762 : 621.777 + 620.178.15 + 544.45  
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-18-25

## Синтез и свойства композитов на основе боридов циркония и хрома

© 2018 г. В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, Ю.Н. Баринов, О.И. Ботвина

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 02.03.17 г., доработана 24.05.17 г., подписана в печать 27.05.17 г.

Представлены экспериментальные данные по получению методом СВС-компактирования композитов на основе системы  $ZrB_2$ -CrB. С использованием термодинамических данных рассчитаны адиабатические температуры горения системы Zr-Cr-B, составы равновесных продуктов синтеза и определены оптимальные условия получения СВС-композитов. Показано, что равновесными продуктами синтеза являются тугоплавкие соединения  $ZrB_2$  и CrB, обеспечивающие высокую термодинамическую стабильность СВС-композитов, которые применяются в качестве дисперсной фазы ( $ZrB_2$ ) и керамической связки (CrB). С ростом содержания связки от 25 до 64 мас.% адиабатическая температура горения уменьшается от 3320 до 2350 К. В этих условиях формируется твердая дисперсная фаза ( $ZrB_2$ ) и расплавленная связка (CrB). Выявлено, что образование расплавленной связки обеспечивает получение СВС-композитов с остаточной пористостью менее 1%. Изучено влияние состава реакционной смеси на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики СВС-композитов. Установлено, что при содержании CrB в пределах 30–50 мас.% остаточная пористость СВС-композитов составляет <1%. При этом твердость по Виккерсу изменяется в интервале 31,3–42,6 ГПа, а предел прочности при изгибе – в диапазоне 480–610 МПа. Показано, что физико-механические характеристики зависят от остаточной пористости СВС-композитов. Из полученного СВС-композита  $ZrB_2$ -30CrB изготовлены режущие пластины и проведены тестовые испытания при обработке высокотвердых закаленных сталей. Результаты свидетельствуют, что керамические резцы из композита  $ZrB_2$ -30CrB обладают высокой износостойкостью при обработке подшипниковой стали ШХ15 твердостью 61–65 HRC.

**Ключевые слова:** керамические композиты,  $ZrB_2$ , CrB, СВС-компактирование, режущая керамика.

**Щербаков В.А.** – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. акад. Осипьяна, 8). E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

**Грядунов А.Н.** – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: gryadunov@ism.ac.ru.

**Баринов Ю.Н.** – канд. хим. наук, зав. лабораторией химического анализа ИСМАН. E-mail: yubarinov@ism.ac.ru.

**Ботвина О.И.** – магистрант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).

**Для цитирования:** Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Баринов Ю.Н., Ботвина О.И. Синтез и свойства композитов на основе боридов циркония и хрома // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 18–25. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-18-25.

*Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Barinov Yu.N., Botvina O.I.*

### **Synthesis and properties of composites based on zirconium and chromium borides**

This paper provides experimental data on  $ZrB_2$ -CrB composite production by SHS compaction. Thermodynamic data were used to calculate adiabatic flame temperatures of the Zr-Cr-B system and compositions of equilibrium synthesis products and to determine optimum conditions for SHS composite production. It was shown that equilibrium products of combustion synthesis are  $ZrB_2$  and CrB refractory compounds that ensure high thermodynamic stability of SHS composites. They are used as a dispersed phase ( $ZrB_2$ ) and a ceramic binder (CrB). As the binder content increases from 25 to 64 wt.%, the adiabatic combustion temperature decreases from 3320 to 2350 K. A solid dispersed phase ( $ZrB_2$ ) and a molten binder (CrB) are formed at these conditions. It was identified that SHS composites with a residual porosity less than 1% can be produced due to molten binder formation. The effect of reaction mixture composition on the phase composition, microstructure, physical and mechanical properties of SHS composites was studied. It was found that the residual porosity of SHS composites is ~1% at the 30–50 wt.% CrB content. Vickers hardness is 31,3 to 42,6 GPa, and flexural strength is 480 to 610 MPa. It was shown that physical and mechanical properties depend on the residual porosity of SHS composites. The obtained  $ZrB_2$ -30CrB SHS composite was used to make cutting inserts and conduct tests for high-strength hardened steel machining. The test results proved that  $ZrB_2$ -30CrB ceramic inserts feature high wear resistance when machining ShKh15 chromium bearing steel with a hardness of 61–65 HRC.

**Keywords:** ceramic composites,  $ZrB_2$ , CrB, SHS compaction, ceramic inserts.

**Shcherbakov V.A.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), head of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science n.a. A.G. Merzhanov of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

**Gryadunov A.N.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, ISMAN. E-mail: gryadunov@ism.ac.ru.

**Barinov Yu.N.** – Cand. Sci. (Chem.), head of the Laboratory of chemical analysis, ISMAN. E-mail: yubarinov@ism.ac.ru.

**Botvina O.I.** – postgraduate student of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials of the National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).

**Citation:** Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Barinov Yu.N., Botvina O.I. Sintez i svoistva kompozitov na osnove boridov tsirkoniya i khroma. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 18–25.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-18-25.

## Введение

Развитие современных технологий металлообработки, аэрокосмической и атомной отраслей промышленности требует создания новых материалов, способных сохранять высокие физико-механические характеристики и работоспособность при экстремально высоких температурах. Для решения этих задач перспективно использование тугоплавких диборидов  $TiB_2$  и  $ZrB_2$ , обладающих уникальным комплексом физико-механических свойств. Основными из них являются высокие температура плавления, твердость, тепло- и электропроводность, износ- и коррозионная стойкость [1–4]. Эти материалы востребованы в станкоинструментальной промышленности, металлургии, микроэлектронике, аэрокосмической промышленности, ядерной энергетике и т.д. [5, 6]. Однако их широкое применение ограничено низкими значениями прочности при изгибе и ударной вязкости.

При разработке керамических композитов необходимо использовать структурные составляющие (дисперсную фазу и связку), которые имеют высокую адгезионную прочность и обеспечивают высокую термодинамическую стабильность в широком температурном интервале. Важной характеристикой высокотемпературной керамики является теплопроводность. Исследования показали, что теплопроводность  $ZrB_2$  в широком интервале температур превосходит теплопроводность  $TiB_2$  [7–11]. Поэтому представляется обоснованным использовать  $ZrB_2$  для получения композитов с высокой теплопроводностью.

Указанными свойствами будут обладать композиты, полученные на основе системы  $ZrB_2$ –CrB. Моноборид хрома характеризуется высокой температурой плавления (2050 °C), значительной твердостью (19,6–35 ГПа) [12], высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью [13, 14].

Важно отметить, что у CrB и  $ZrB_2$  близкие значения плотности — 6,13 и 6,1 г/см<sup>3</sup> [15] соответственно. Особенностью системы  $ZrB_2$ –CrB является то, что моноборид хрома не растворяется в дибориде циркония и не образует с ним химических соединений, так как у CrB ромбическая, а  $ZrB_2$  — гексагональная кристаллическая структура [15].

Данный подход был применен в работе [16] для получения композита  $TiB_2$ –CrB методом СВС-компактирования. При СВС образуется двухфазный конечный продукт, где твердые тугоплавкие зерна ( $TiB_2$ ) находятся в расплавленной связке (CrB). Жидкая фаза повышает пластичность синтезированного продукта и обеспечивает его компактирование до минимальной остаточной пористости.

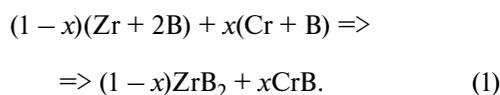
Получение композитов традиционными методами порошковой металлургии затруднено из-за высоких затрат электроэнергии, многостадийности, сложности технологического оборудования и низкой производительности. Перспективный способ получения керамических композитов — СВС-компактирование [17], сочетающее процессы высокотемпературного горения и компактирования продуктов горения высоким давлением. Его отличие от известных в порошковой металлургии методов консолидирования керамических композитов в том, что в данном случае керамический композит нагревается за счет тепла, выделяющегося в ходе высокотемпературного экзотермического синтеза тугоплавких соединений. Достоинствами СВС-компактирования являются простота технологической оснастки, высокая производительность, низкие расход электроэнергии и стоимость целевого продукта.

Цель работы — исследование возможности получения методом СВС-компактирования высоко-

температурных керамических композитов на основе боридов циркония и хрома с использованием керамической матрицы, а также изучение влияния состава реакционной смеси на формирование фазового состава, микроструктуры и физико-механические характеристики СВС-композитов на основе системы  $ZrB_2-xCrB$ .

## Методика эксперимента

Керамические СВС-композиты получали по реакции



В экспериментах применяли реакционные смеси, составы которых представлены в табл. 1.

Характеристики исходных порошков, использованных для приготовления реакционных смесей, приведены в табл. 2.

Типичные формы частиц циркония, хрома, бора показаны на рис. 1.

Исходные порошки предварительно сушили при температуре 120 °С и смешивали в шаровой мельнице типа «пьяная бочка» объемом 2 л. Из приготовленной смеси прессовали цилиндрические шихтовые заготовки диаметром 58 мм, вы-

Таблица 1. Составы реакционных смесей

x	Содержание реагентов, мас. %			Расчетный состав СВС-продукта, мас. %	
	Zr	Cr	B	CrB	ZrB <sub>2</sub>
0,1	72,76	8,28	18,96	10	90
0,2	64,69	16,57	18,74	20	80
0,3	56,60	24,84	18,56	30	70
0,4	48,5	33,10	18,40	40	60
0,5	40,42	41,40	18,18	50	50
0,6	32,34	49,68	17,98	60	40

сотой 16 мм до относительной плотности 0,6 и помещали их в реакционную пресс-форму, снабженную системой инициирования реакции экзотермического синтеза. Свободное пространство в пресс-форме заполняли дисперсной средой, в качестве которой использовали оксид кремния дисперсностью 300–500 мкм [18].

Реакцию горения инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью. Экзотермический синтез осуществляли при давлении 10 МПа, а компактирование целевого продукта — при 100 МПа. Низкое давление подпрессовки обусловлено необходимостью удаления

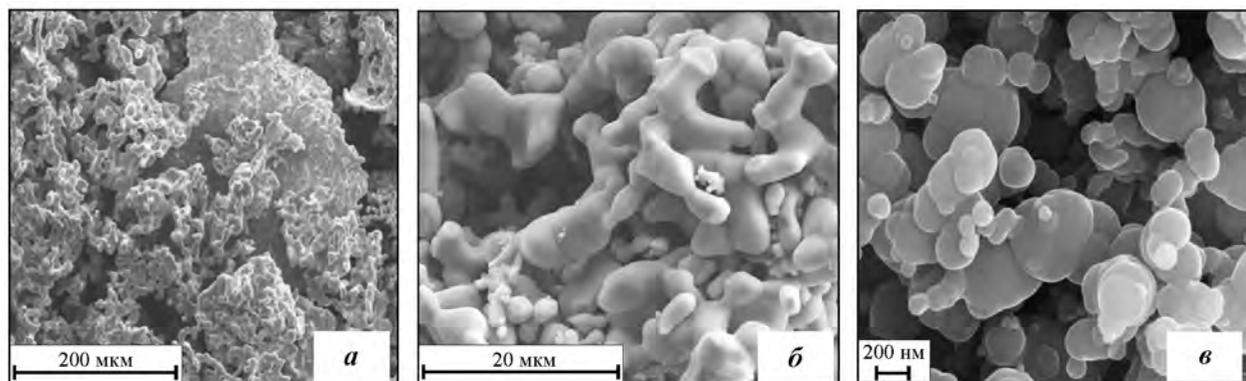


Рис. 1. Типичные формы частиц циркония (а), хрома (б) и бора (в)

Таблица 2. Характеристики исходных реагентов

Реагент	Марка	Содержание, мас. %	Размер частиц, мкм	Содержание кислорода*, мас. %
Zr	ПЦрК-1 (ТУ 48-4-234-84)	99,0	<45	0,48
Cr	ПХ1С (ТУ 14-1-1474-75)	99,3	<150	0,41
B	Черный аморфный Б-99А (ТУ 1-92-154-90)	98,0	<1	0,26

\* По данным химического анализа.

примесного газа, выделяющегося в ходе горения и препятствующего уплотнению целевого продукта. Продолжительность первой стадии (2—6 с) соответствует времени горения гетерогенной смеси, а второй (3—10 с) — времени компактирования горячего СВС-композиата, которое должно быть меньше времени потери пластичности синтезированного продукта при остывании. Полученный образец извлекали из пресс-формы и помещали в кварцевый песок для остывания.

Микроструктуру полученных СВС-композиатов изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «Ultra plus» («Carl Zeiss», Германия) на базе «Ultra 55» с приставкой рентгеновского микроанализа «INCA Energy 350 XT» («Oxford Instruments», Великобритания). Фазовый состав СВС-композиатов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) (монохроматическое  $\text{CuK}\alpha$ -излучение), компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных «Power Diffraction File» (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011).

Твердость по Виккерсу измеряли с помощью прибора ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) в соответствии с ГОСТ 3450-76 [19] при нагрузке 1 Н и времени выдержки под нагрузкой 10 с. Средние значения твердости рассчитывали по 5 измерениям для каждого образца, точность измерения твердости — 5 %. Плотность керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 [20]. Содержание кислорода в исходных порошках и конечном продукте устанавливали методами химического анализа.

## Термодинамический анализ систем Zr—Cr—В

Возможность получения СВС-композиатов оценивали по результатам термодинамического анализа. С использованием термодинамических данных рассчитывали адиабатическую температуру горения системы Zr—Cr—В и состав равновесного продукта горения в зависимости от состава исходной реакционной смеси. Расчеты проводили с помощью компьютерной программы THERMO, разработанной в ИСМАН [21, 22].

Зависимость адиабатической температуры го-

рения от содержания керамической связки представлена на рис. 2.

Видно, что при содержании CrB до 25 мас.% адиабатическая температура горения остается постоянной, равной температуре плавления  $\text{ZrB}_2$  (3320 К). При увеличении доли CrB от 25 до 62 мас.% адиабатическая температура горения уменьшается от температуры плавления  $\text{ZrB}_2$  (3320 К) до температуры плавления CrB (2300 К). Максимальное количество расплавленной связки составляет 62 мас.% CrB. Это позволяет значительно повысить пластичность горячего СВС-продукта, чтобы спрессовать его до минимальной остаточной пористости.

Оптимальным условием получения СВС-композиата с мелкокристаллической структурой является формирование целевого продукта, содержащего твердые частицы ( $\text{ZrB}_2$ ) и расплавленную связку (CrB). На рис. 3 представлены зависимости содержания  $\text{ZrB}_2$  и CrB в равновесном продукте горения от доли связки. Видно, что указанное выше условие выполняется при содержании 25—62 мас.% связки CrB.

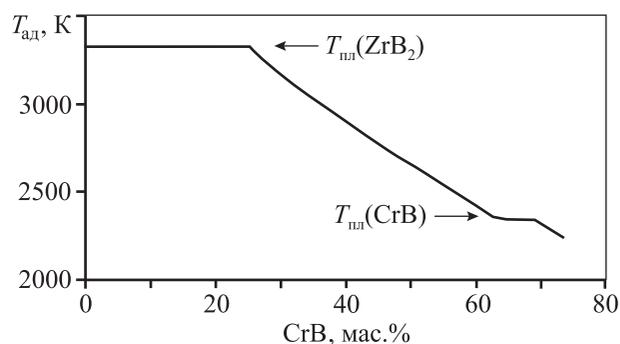


Рис. 2. Зависимость адиабатической температуры горения от содержания керамической связки (CrB)

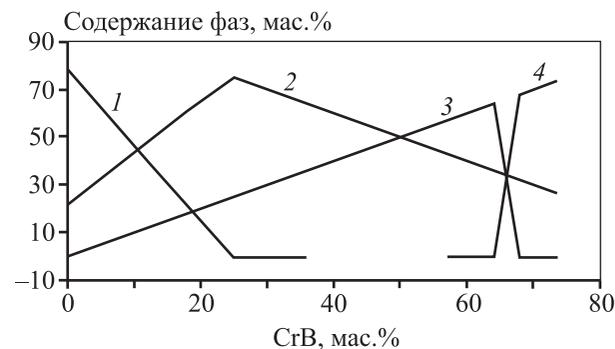


Рис. 3. Зависимости содержания  $\text{ZrB}_2$  и CrB в равновесном продукте горения от доли связки 1 —  $\text{ZrB}_2$  (L), 2 —  $\text{ZrB}_2$  (S), 3 — CrB (L), 4 — CrB (S)

## Морфология продуктов СВС

На рис. 4 приведены дифрактограммы СВС-композиатов с различным содержанием керамической связки CrB. Видно, что во всех случаях конечный продукт содержит  $ZrB_2$ , CrB и незначительное количество оксида циркония ( $ZrO_2$ ), который присутствовал в исходном порошке циркония. Полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии с расчетными данными термодинамического анализа, что подтверждает высокую термодинамическую стабильность СВС-композиатов.

На рис. 5 представлены микроструктуры СВС-композиатов с содержанием связки 20–40 мас.%. Видно, что СВС-композиаты содержат частицы  $ZrB_2$  игольчатой формы, равномерно распределенные в связке CrB. Благодаря хорошей адгезии расплавленная связка растеклась по поверхности твердых частиц  $ZrB_2$ . С увеличением содержания связки от 20 до 40 мас.% длина ( $l$ ) частиц  $ZrB_2$  уменьшилась от 4,5 до 0,8 мкм (табл. 3).

Таблица 3. Размер частиц и содержание кислорода в СВС-композиатах

x	Размер частиц $ZrB_2$		Содержание кислорода*, мас.%	
	$l$ , мкм	$d$ , мкм	в шихте	в композите
0,1	—	—	0,43	0,16
0,2	4,5	1,0	0,43	0,18
0,3	1,5	0,4	0,42	0,21
0,4	0,8	0,2	0,42	0,22
0,5	0,5	0,1	0,41	0,24
0,6	—	—	0,36	0,28

\* По данным химического анализа.

Известно [23], что окисление частиц тугоплавких карбидов и боридов при горячем прессовании приводит к образованию на их поверхности оксидных пленок, которые препятствуют уплотнению и снижают физико-механические характеристики композитов. Поскольку СВС-компактирование осуществляют без использования защитной ат-

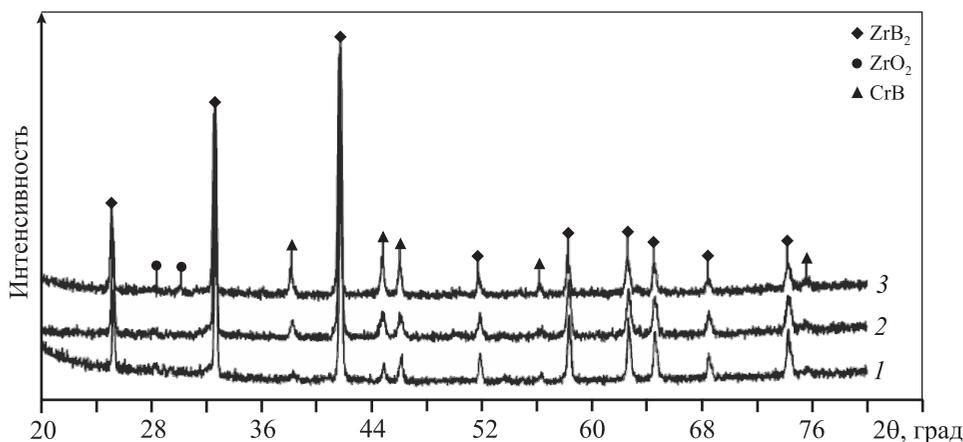


Рис. 4. Дифрактограммы керамических композиатов  $ZrB_2-xCrB$  CrB, мас.%. 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

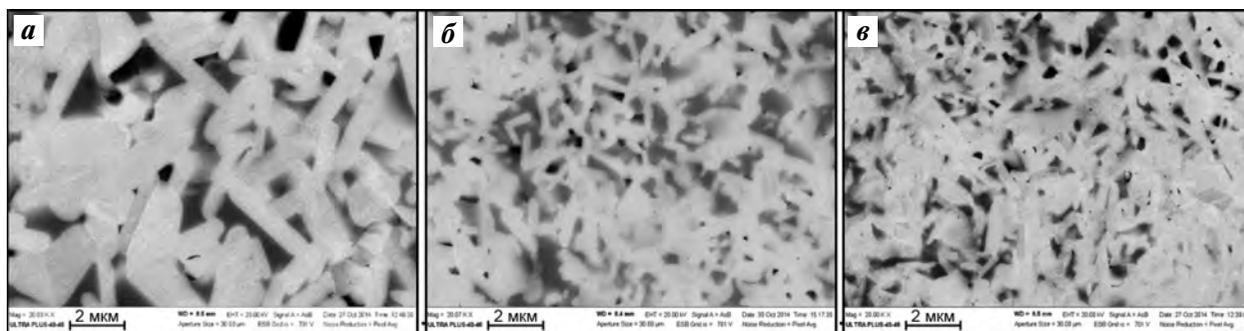


Рис. 5. Микроструктуры СВС-композиатов  $ZrB_2 + xCrB$  CrB, мас.%. а – 20, б – 30, в – 40

мосферы, важно определить содержание кислорода в полученном продукте.

В табл. 3 представлены результаты химического анализа содержания общего кислорода в исходной шихте и СВС-композитах. Видно, что в СВС-композитах содержание примесного кислорода в 2 раза меньше, чем в исходной шихте, что связано с самоочисткой СВС-продуктов, которое происходит при высокой температуре горения. Эти результаты подтверждают высокую эффективность СВС-компактирования, позволяющего получать качественный продукт без использования защитной атмосферы.

### Физико-механические характеристики СВС-композитов $ZrB_2 + xCrB$

На рис. 6 приведена зависимость относительной плотности СВС-композитов от содержания в нем связки. Видно, что при содержании 10–25 мас.% CrB остаточная пористость конечного продукта, несмотря на высокую температуру горения, составляет 2–8 %. Это обусловлено тем, что горячий СВС-продукт обладает низкой пластичностью, затрудняющей его прессование. В случае 25–50 мас.% CrB остаточная пористость СВС-композитов менее 1 %. Увеличение количества связки CrB до 50–60 мас.% приводит к росту пористости композитов до 4 % из-за снижения температуры синтеза и быстрого остывания продукта СВС.

В табл. 4 представлены результаты измерения твердости по Виккерсу ( $HV$ ) и предела прочности при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ) композита  $ZrB_2-xCrB$ . Видно, что высокая твердость СВС-композитов 31,3–42,6 ГПа достигается при содержании связки от 30 до 50 мас.%. При этом твердость отдельных фа-

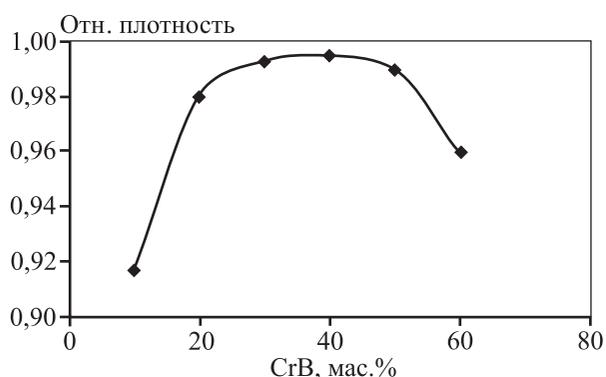


Рис. 6. Зависимость относительной плотности СВС-композитов от содержания связки

Таблица 4. Физико-механические характеристики СВС-композита  $ZrB_2-xCrB$

$x$	$\sigma_{изг}$ , МПа	$HV$ , ГПа
0,2	400	24,0
0,3	520	31,3
0,4	610	42,6
0,5	480	32,1
0,6	440	20,5

зовых составляющих равна 19–34 ГПа ( $ZrB_2$ ) и 18 ГПа (CrB) [24].

Уменьшение твердости СВС-композитов при содержании связки 20 и 60 мас.% связано с увеличением остаточной пористости. Показано, что с ростом содержания CrB от 20 до 40 мас.% предел прочности при изгибе повышается от 400 до 610 МПа, а с дальнейшим ростом доли CrB — снижается до 440 МПа. Максимальные значения твердости и предела прочности СВС-композита достигаются при содержании связки 40 мас.%, что обусловлено минимальной остаточной пористостью СВС-композита.

### Испытания режущих свойств керамики

Из полученного композита  $ZrB_2-30CrB$  были изготовлены режущие пластины размером  $12 \times 12 \times 5$  мм (рис. 7). Их испытания проводили на токарном станке 1К62 при обработке резанием подшипниковой стали ШХ15 твердостью 61–65 HRC [25].

На рис. 8 представлены фотографии обрабатываемого материала и режущего инструмента, оснащенного пластиной из СВС-композита  $ZrB_2-30CrB$ . Условия испытания были следую-

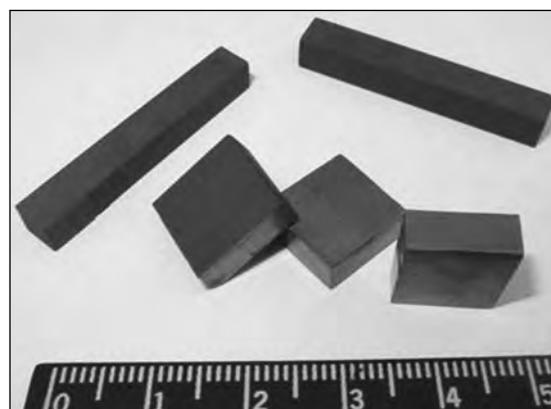


Рис. 7. Режущие пластины из композита  $ZrB_2-30CrB$

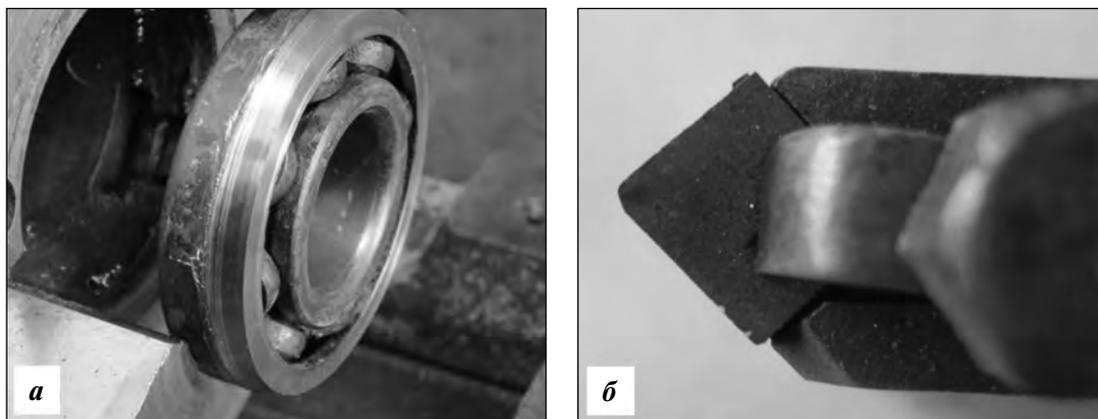


Рис. 8. Фотографии обрабатываемого материала (а) и режущего инструмента (б), оснащенного неперетачиваемой пластиной из композита  $ZrB_2-30CrB$

шие: скорость вращения шпинделя — 400 об/мин, скорость подачи — 0,13 мм/об, глубина резания — 1 мм, общее количество проходов — 10. За общее время резания 60 с износ резца по задней поверхности составил 0,1 мм.

Для сопоставления в этих же условиях был испытан резец из сплава ВК8. Он проработал 2 прохода, после чего наступил катастрофический износ — разрушилась режущая кромка резца. Испытания показали, что резец из СВС-композита  $ZrB_2-30CrB$  по износостойкости значительно превосходит резец из твердого сплава ВК8.

## Выводы

1. Методом СВС-компактирования получены композиты на основе системы  $ZrB_2-CrB$ , в которых  $ZrB_2$  используется в качестве дисперсной фазы, а  $CrB$  — как керамическая связка.

2. На основе термодинамических расчетов определены оптимальные условия получения СВС-композитов. Показано, что с ростом содержания связки от 25 до 64 мас.% адиабатическая температура горения снижается от 3320 до 2350 К. В этих условиях формируется равновесный продукт синтеза, содержащий твердую фазу ( $ZrB_2$ ) и расплавленную связку ( $CrB$ ). Последняя обеспечивает получение СВС-композита с остаточной пористостью менее 1 %.

3. Изучено влияние состава реакционной смеси на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики СВС-композитов. Установлено, что размер частиц  $ZrB_2$  зависит от доли связки в композите — увеличение содержания керамической связки  $CrB$  приводит к умень-

шению размера керамических частиц  $ZrB_2$  от 12 до 0,5 мкм.

4. Определено, что при содержании связки 30—50 мас.% твердость по Виккерсу изменяется в интервале 31,3—42,6 ГПа, а предел прочности при изгибе составляет 480—610 МПа.

5. Из СВС-композита  $ZrB_2-30CrB$  изготовлены режущие пластины и проведены тестовые испытания при обработке высокотвердых закаленных сталей. Показано, что полученные керамические резцы обладает высокой износостойкостью при обработке подшипниковой стали ШХ15 твердостью 61—65 HRC, превосходящей износостойкость твердого сплава ВК8.

## Литература/References

1. Monteverde F., Bellosi A., Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 22. Iss. 3. P. 279—288. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00284-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00284-9).
2. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Elleryby D.T. High strength zirconium diboride-based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87. Iss. 6. P. 1170—1172. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x>.
3. Monteverde F., Guicciardi S., Bellosi A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 346. Iss. 1—2. P. 310—319. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00520-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00520-8).
4. Rapp B. Materials for extreme environments. *Mater. Today.* 2006. Vol. 9. Iss. 5. P. 6. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71471-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71471-7).
5. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J.*

- Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. Iss. 5. P. 1347–1364. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>.
6. Murthy T.S.R.Ch., Sonber J.K., Subramanian C., Fotedar R.K., Gonal M.R., Suri A.K. Effect of CrB<sub>2</sub> addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB<sub>2</sub>. *Int. J. Refr. Met. Hard Mat.* 2009. Vol. 27. Iss. 6. P. 976 — 984. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.06.004>.
  7. Thompson M.J., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Elevated temperature thermal properties of ZrB<sub>2</sub> with carbon additions. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95. Iss. 3. P. 1077–1085. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05034.x>.
  8. Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Dinwiddie R.B., Porter W.D., Wang H. Thermophysical properties of ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>–SiC ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. Iss. 5. P. 1405–1411. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02268.x>.
  9. Lonergan J.M., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Zirconium diboride with high thermal conductivity. *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 97. Iss. 6. P. 1689–1691. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12950>.
  10. McClane D.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal properties of (Zr,TM)B<sub>2</sub> solid solutions with TM = Hf, Nb, W, Ti, and Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 97. Iss. 5. P. 1552–1558. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12893>.
  11. Springer handbook of condensed matter and materials data. Eds. W. Martienssen, H. Warlimont. Berlin: Springer Heidelberg, 2005. 3.2. Ceramics. P. 456–458. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-30437-1>.
  12. Han L., Wang S., Zhu J., Han S., Li W., Chen B., Wang X., Yu X., Liu B., Zhang R., Long Y., Cheng J., Zhang J., Zhao Y., Jin C. Hardness, elastic, and electronic properties of chromium monoboride. *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 106. Iss. 22. P. 1–4. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4922147>.
  13. Deng H.L., Li G.L., Song Y.J., Xiao S.R. Microstructure and abrasion resistance mechanism of CrB particles reinforced MMC coating. *Key Eng. Mat.* 2008. Vol. 373–374. P. 35–38. DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.373-374.35>.
  14. Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel. *Corros. Sci.* 2005. Vol. 47. Iss. 5. P. 1085–1096. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.018>.
  15. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975; Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. Boridy [Borides]. Moscow: Atomizdat, 1975.
  16. Шербаков В.А., Грядунов А.Н., Сачкова Н.В., Самохин А.В. СВС-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома. *Письма о материалах*. 2015. Т. 5. No. 1. С. 20–23; Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Sachkova N.V., Samokhin A.V. SVS-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома [SHS-compaction of ceramic composites based on titanium and chrome borides]. *Pis'ma o materialakh*. 2015. Vol. 5. No. 1. P. 20–23. DOI: <http://dx.doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-20-23>.
  17. Пютюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах. В кн. *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика*. Черно-голова: Территория, 2001. С. 333–353; Pityulin A.N. Silovoe kompaktirovanie v SVS protsessakh. In: *Samoraspromstranyayuchshiysya vysokotemperaturnyi sintez: teoriya i praktika* [Power compaction in SHS processes. In: *Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice*]. Chernogolovka: Territoriya, 2001. P. 333–353.
  18. Scherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> composite. *Adv. Mater. Technol.* 2016. Iss. 4. P. 16–21. DOI: <http://dx.doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.016-021>.
  19. ГОСТ Р ИСО 6507-1 2007. Металлы и сплавы. Изменение твердости по Виккерсу; GOST R ISO 6507-1 2007. Metally i splavy. Izmerenie tverdosti po Vickersu [Metals and alloys. Measurement of Vickers hardness].
  20. ГОСТ 25281-82. Metallургия порошковая. Метод определения плотности формовок (с изменением No. 1); GOST 25281-82. Metallurgiya poroshkovaya. Metod opredeleniya plotnosti formovok [Powder metallurgy. Method for determining the density of molds].
  21. Shiryaev A.A. Thermodynamic of SHS: Modern approach. *Int. J. SHS*. 1995. Vol. 4. Iss. 4. P. 351–362.
  22. Mamyan S.S., Shiryaev A.A., Merzhanov A.G. Thermodynamic studies of the possibility of forming inorganic materials by SHS with a reduction stage. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1993. Vol. 65. Iss. 4. P. 974–980. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00862769>.
  23. Кунарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980; Kiparisov S.S., Libenson G.A. Poroshkovaya metallurgiya [Powder metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1980.
  24. ГОСТ 801-78. Сталь подшипниковая. Технические условия; GOST 801-78. Stal' podshipnikovaya. Tekhnicheskie usloviya [Bearing steel. Technical conditions].