

УДК 621.762.4 : 620.22

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-41-54

Структура, свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе $\text{HfB}_2\text{--SiC}$

© 2020 г. **Ю.С. Погожев, А.Ю. Потанин, С.И. Рупасов, Е.А. Левашов, В.А. Волкова, В.П. Ташев, А.Н. Тимофеев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

АО «Композит», г. Королев, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 13.05.20 г., доработана 26.05.20 г., подписана в печать 01.06.20 г.

Аннотация: Работа посвящена получению гетерофазной порошковой и консолидированной керамики на основе диборида гафния и карбида кремния путем комбинирования методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего прессования (ГП). Структура синтезированного СВС-порошка состоит из зерен диборида гафния и агломерированных зерен карбида кремния полиэдрической формы размером 2–6 мкм. Полученные порошки характеризуются средним размером частиц ~10 мкм при максимальном его значении порядка 30 мкм. Фазовые составы консолидированной методом ГП керамики и синтезированного порошка идентичны. Полученный компактный образец обладает высокой структурной и химической однородностью, пористостью 3,8 %, твердостью $19,8 \pm 0,4$ ГПа, прочностью 597 ± 59 МПа и трещиностойкостью $8,8 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}. Проведены газодинамические испытания (ГДИ) по определению окислительной стойкости при воздействии высокотемпературного газового потока. Исследованы фазовый состав и микроструктура поверхности образца после испытания. ГП-образец продемонстрировал отличную стойкость к воздействию высокотемпературного газового потока при температуре 2150 °С и плотности теплового потока 5,6 МВт/м² в течение 300 с. В процессе газодинамических испытаний на поверхности керамики $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ образуется плотный защитный слой толщиной 30–40 мкм, состоящий из каркаса оксидных зерен HfO_2 , пространство между которыми заполнено аморфным боросиликатом $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$. Из композиционного СВС-порошка $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ методом горячего прессования изготовлены экспериментальные образцы модельных втулок камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги, предназначенные для проведения ГДИ в приближенных к реальным условиям эксплуатации.

Ключевые слова: СВС, горячее прессование, керамика, HfB_2 , SiC , газодинамические испытания, плотность теплового потока, аморфный слой $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС», ст. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Рупасов С.И. – вед. эксперт кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@isis.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Волкова В.А. – начальник группы АО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: osinkina.v.a@gmail.com.

Ташев В.П. – канд. техн. наук, начальник сектора АО «Композит». E-mail: vitality.tashev@gmail.com.

Тимофеев А.Н. – докт. техн. наук, 1-й зам. ген. директора АО «Композит». E-mail: a_timofeev@mail.ru.

Для цитирования: Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А., Волкова В.А., Ташев В.П., Тимофеев А.Н.

Структура, свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе $\text{HfB}_2\text{--SiC}$. Известия вузов.

Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. No. 3. С. 41–54.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-41-54.

Structure, properties and oxidation resistance of prospective $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ based ceramics

Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, S.I. Rupasov, E.A. Levashov, V.A. Volkova, V.P. Tashev, A.N. Timofeev

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow

JSC «Kompozit», Moscow reg., Korolev

Received 13.05.2020, revised 26.05.2020, accepted for publication 01.06.2020

Abstract: The paper focuses on obtaining a heterophase powdered and sintered ceramics based on hafnium diboride and silicon carbide by combined self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and hot pressing (HP). The structure of the synthesized

SHS powder consists of hafnium diboride grains and agglomerated polyhedral 2–6 μm silicon carbide grains. The powders obtained had an average particle size of $\sim 10 \mu\text{m}$ with a maximum value of $30 \mu\text{m}$. Phase compositions were identical for the ceramics sintered by hot pressing and the synthesized powder. The resulting compact featured by a high degree of structural and chemical uniformity, porosity of 3.8 %, hardness of $19.8 \pm 0.4 \text{ GPa}$, strength of $597 \pm 59 \text{ MPa}$, and fracture toughness of $8.8 \pm 0.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Plasma torch testing (PTT) was carried out to determine the oxidation resistance under the influence of a high-enthalpy gas flow. The phase composition and surface microstructure of the compact after testing were investigated. The HP compact demonstrated an outstanding resistance to the high-temperature gas flow at 2150°C and heat flow density of 5.6 MW/m^2 for 300 s. A dense protective oxide layer 30–40 μm thick was formed on the surface of HfB_2 – SiC ceramics during the plasma torch testing. The layer consisted of a scaffold formed by HfO_2 oxide grains with a space between them filled with SiO_2 – B_2O_3 amorphous borosilicate glass. The HfB_2 – SiC SHS composite powder was hot pressed to produce experimental samples of model bushings for the combustion chamber of a low thrust liquid rocket engine designed for PTT in the environment close to actual operating conditions.

Keywords: SHS, hot pressing, ceramics, HfB_2 , SiC , plasma torch testing, heat flow density, amorphous SiO_2 – B_2O_3 layer.

Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Senior researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Potantin A.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Rupasov S.I. – Leading expert of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: rupasov@isis.ru

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», Head of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Volkova V.A. – Team leader of the JSC «Kompozit» (141070, Russia, Moscow reg., Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: osinkina.v.a@gmail.com

Tashev V.P. – Cand. Sci. (Eng.), Chief of section of the JSC «Kompozit». E-mail: vitya.tashev@gmail.com.

Timofeev A.N. – Dr. Sci. (Eng.), 1-st Deputy director general of the JSC «Kompozit». E-mail: a_timofeev@mail.ru.

For citation: Pogozhev Yu.S., Potantin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A., Volkova V.A., Tashev V.P., Timofeev A.N. Structure, properties and oxidation resistance of prospective HfB_2 – SiC based ceramics. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 41–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-41-54.

Введение

Разработка новых высокотемпературных материалов с улучшенными характеристиками для использования в узлах и конструкциях современных летательных аппаратов и ракетно-космической техники, а также энергетических двигательных установках нового поколения является одной из приоритетных задач современного материаловедения. Для ее решения активно ведется поиск композиционных материалов, пригодных для эксплуатации в динамической окислительной среде при температурах свыше 2000°C . Серийные углерод-углеродные композиционные материалы и композиты на основе карбида кремния надежно работают при температурах, не превышающих 1700°C [1].

Перспективным классом конструкционных материалов является высокотемпературная керамика на основе диборидов циркония и гафния [2]. Помимо высокой температуры плавления ($>3000^\circ\text{C}$) и фазовой стабильности в широком диапазоне температур данные керамические материалы характеризуются высокими физико-меха-

ническими свойствами, такими как твердость, трещиностойкость, износостойкость, электро- и теплопроводность, а также повышенными термостойкостью и жаропрочностью, небольшим коэффициентом термического расширения. Совокупность перечисленных свойств керамики на основе боридов ZrB_2 и HfB_2 позволяет рассматривать их в качестве перспективных конструкционных материалов для применения в ответственных узлах и конструкциях ракетно-космической техники [3].

Несмотря на более высокую себестоимость, керамика на основе HfB_2 имеет ряд преимуществ по сравнению с ZrB_2 [4]. Во-первых, стойкость к окислению у HfB_2 примерно в 2–3 раза выше, чем у ZrB_2 . Во-вторых, HfB_2 и HfO_2 обладают более высокой температурой плавления (на $\sim 130^\circ\text{C}$) по сравнению с ZrB_2 и ZrO_2 соответственно. Кроме того, температура плавления эвтектик HfB_2 – SiC , HfB_2 – C , HfB_2 – B_4C и HfB_2 – HfC в среднем на 100 – 200°C выше, чем у соответствующих материалов на основе ZrB_2 . В-третьих, энергия иони-

зации и стойкость HfB_2 в вакууме больше, чем у ZrB_2 . Более высокая плотность HfB_2 ($10,5 \text{ г/см}^3$) по сравнению с ZrB_2 ($6,08 \text{ г/см}^3$) также является полезным свойством для выноса центра тяжести летательного аппарата [5].

Основным механизмом защиты от окисления HfB_2 при температурах выше 1000°C является формирование барьерного слоя HfO_2 ($t_{\text{пл}} \sim 2758^\circ\text{C}$) [6], который обладает высокой жаростойкостью, низким давлением пара и повышенной механической прочностью. Однако одним из его основных недостатков является низкая трещиностойкость. Легирование HfB_2 карбидом кремния значительно повышает механическую прочность при высоких температурах, теплопроводность и жаростойкость, а также снижает коэффициент термического расширения [7–18]. Для повышения надежности и прочности композиционного материала на основе HfB_2 используется армирование керамической матрицы непрерывными или дискретными волокнами SiC [19, 20]. Повышенная окислительная стойкость бинарной керамики $\text{HfB}_2\text{—SiC}$, необходимая для обеспечения работоспособности в высокотемпературном потоке окислительного газа, достигается за счет взаимодействия оксидов HfO_2 , B_2O_3 , SiO_2 с образованием HfSiO_4 и сравнительно вязкого боросиликатного стекла [14–18]. Продукты окисления создают эффективный диффузионный барьер от проникновения кислорода вглубь материала, понижают каталитическую активность за счет торможения процесса испарения B_2O_3 . Помимо роста окислительной стойкости легирующая добавка SiC снижает температуру спекания, является ингибитором роста боридных зерен, тем самым увеличивая термическую стойкость, прочность и износостойкость.

Значительное количество исследований в области высокотемпературной бинарной керамики $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ сосредоточены в интервале концентраций карбида кремния от 10 до 30 об. %. В ряде работ отмечалась высокая эффективность материала с 45 об. % SiC в условиях интенсивного взаимодействия с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа [16, 17].

Наиболее распространенными способами получения высокотемпературных бинарных керамик из смесей порошков HfB_2 и SiC являются горячее прессование (ГП) [7, 8, 10, 11, 14] и искровое плазменное спекание (ИПС) [7, 9, 12, 13, 15–18] при температурах $1900\text{—}2200^\circ\text{C}$.

Прогрессивным методом получения гетерофаз-

ных керамических материалов с высокой структурной и химической однородностью является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [21]. Данная технология позволяет использовать в качестве исходных реагентов элементные порошки Hf , Si , C и B , химическое взаимодействие между которыми протекает в режиме горения с выделением значительного количества тепла и образованием целевых продуктов — диборида гафния и карбида кремния. В волне горения происходит самоочистка продуктов синтеза от летучих примесей. Процесс СВС успешно применяется для получения высокотемпературной керамики на основе $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$, $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$, $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$, $\text{ZrB}_2\text{—(ZrC)—SiC}$ и $\text{HfB}_2\text{—(HfC)—SiC}$ с высокими прочностными и теплофизическими свойствами [22–29]. Сочетание СВС с механическим активированием реакционных смесей в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) позволяет получать высокодисперсные порошки композиционных боридно-карбидных частиц со средним размером $4\text{—}5 \text{ мкм}$ [25, 30]. Высокая дефектность порошков способствует спеканию [31–33], что позволяет получить керамику с относительной плотностью до 98 %.

В работе [25] исследованы особенности СВС гетерофазных порошков $75\text{мас.}\%\text{ZrB}_2 + 25\text{мас.}\%\text{SiC}$ (38,7 об. % SiC) с использованием различного сырья и схем приготовления реакционных смесей. Показано, что двухстадийная схема получения реакционной смеси с предварительным механическим активированием смеси $\text{Si} + \text{C}$ и последующее домешивание Zr и B в валковой мельнице позволяют получить конечную керамику с остаточной пористостью 1,5 %, твердостью 25 ГПа, модулем упругости 418 ГПа и теплопроводностью $56,2 \text{ Вт/(м·К)}$. Изучены кинетика и механизмы окисления такой керамики в статических условиях при $t = 1200^\circ\text{C}$ [34, 35] и при воздействии высокотемпературного потока окислительного газа [35]. В процессе газодинамических испытаний (ГДИ) максимальная температура на фронтальной поверхности в зоне контакта с газовым потоком достигала 2100°C , при этом образец сохранял свою форму в течение 130 с, унос материала не наблюдался. В процессе высокотемпературного воздействия окислительного газового потока на поверхности формировался оксидный слой толщиной до 200 мкм , состоящий из зерен $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ размером $10\text{—}50 \text{ мкм}$, между которыми располагались фазы SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$.

С учетом более высокой окислительной стойкости HfB_2 по сравнению с ZrB_2 можно предположить, что композиция $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ при сохранении объемной концентрации SiC (38,7 об. %) может обладать повышенной стойкостью к окислению в условиях динамического воздействия высокоэнтальпийного газового потока.

Настоящая работа посвящена синтезу композиционного материала $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ путем сочетания процессов СВС и ГП и изучению окислительной стойкости в ходе газодинамических испытаний.

Методика исследований

В качестве исходных реагентов использовали следующие порошки: гафния марки ГФМ-2 дисперсностью $d \sim 30\div 180$ мкм; кремния, полученного размолом монокристаллов марки КЭФ-4.5, с $d \sim 2\div 45$ мкм; бора аморфного марки Б-99А со средним размером частиц $\sim 0,2$ мкм; сажи марки П804Т с $d \sim 0,2$ мкм. Состав реакционной смеси рассчитывали на образование продукта, содержащего, об. %: 61,3 HfB_2 и 38,7 SiC. Исходные реагенты смешивали в ПЦМ «Активатор-2S» (ООО «Завод химического машиностроения», г. Новосибирск) в течение 5 мин в среде аргона при скорости вращения барабанов 700 об/мин и соотношении масс смеси и размольных тел 1 : 15.

Для получения гетерофазного порошка синтез проводили в режиме послойного горения в реакторе СВС-20 (ИСМАН, г. Черноголовка, Московская обл.) в среде аргона. Продукты горения в виде пористых спеков размалывали в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) с твердосплавной футеровкой в течение 3 ч при соотношении масс размалываемого продукта и твердосплавных мельющих тел 1 : 10. Гранулометрический состав полученного порошка определяли методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 MicroTec plus («Dr. Fritsch GmbH», Германия).

Адиабатическую температуру горения рассчитывали с помощью специализированного программного обеспечения «Термо» (ИСМАН).

Для получения компактной керамики гетерофазный порошок консолидировали методом горячего прессования на прессе DSP-515 SA («Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH», Германия) в вакууме при скорости нагрева 10 °С/мин, температуре 1800 °С, давлении 35 МПа и длительности изотермической выдержки 10 мин. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на аналитичес-

ких весах AND1 GR-202 (A&D, Япония), а истинную плотность — на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 («Micromeritics», США). Твердость по Виккерсу (HV) измеряли с использованием цифрового твердомера HVS-50 («LH Testing», Китай) при нагрузке 10 кг. Трещиностойкость (K_{IC}) рассчитывали по схеме Палмквиста с помощью уравнения Шетти [36] по суммарной длине трещин, исходящих из углов отпечатка после индентирования четырехгранной пирамидкой. Предел прочности ($\sigma_{изг}$) определяли методом трехточечного изгиба на универсальной сервогидравлической испытательной машине LF100kN («Walter+Bai» AG, Швейцария) на образцах размером $3\times 6\times 40$ мм.

Структурные исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN X-ray system 7 («Thermo Fisher Scientific», США) для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) структурных составляющих. Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 (АО «ИЦ «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в монохроматическом CuK_α -излучении. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ\div 110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ при времени экспозиции 4 с на каждую точку. Полученные спектры обрабатывали с привлечением картотеки JCPDS (International Centre for Diffraction Data, США).

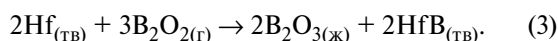
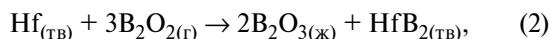
Газодинамические испытания по определению окислительной стойкости при воздействии высокоэнтальпийного газового потока осуществляли на специализированном стенде на базе плазмотрона УПИМ-200 [24]. Испытывались образцы в форме цилиндров диаметром 20 мм и высотой 13 мм. Температуру на фронтальном торце в зоне прямого контакта с газовым потоком фиксировали пирометром спектральных отношений Термоконт-ТЦ5С6М (г. Королев, Московская обл.). Для регистрации температурного поля на поверхности образца и его геометрических размеров использовали тепловизор Тандем VS415 (г. Королев, Московская обл.). Перед началом ГДИ образцы подвергали предварительному прогреву при плотности теплового потока $3,8$ МВт/м² в течение 100 с. Испытания проводили в режиме со ступенчатым увеличением плотности теплового потока в интервале $4,5\text{—}6,0$ МВт/м² с шагом $0,4$ МВт/м². Длительность экспериментов на каждой ступени составляла $25\text{—}60$ с. Газовый поток характеризо-

вался следующими параметрами: расход рабочего газа — 60 л/мин при давлении 0,4 МПа; расход обжигающего газа — 100 л/мин при давлении 0,1 МПа. Расстояние между соплом плазматрона и фронтальной поверхностью образца составляло 80 мм.

Результаты и их обсуждение

Результаты термодинамического расчета адиабатической температуры горения реакционной смеси в исследуемой 4-компонентной системе показали, что ее значение достигает 2823 °С и превышает температуру плавления исходных компонентов Hf ($t_{\text{пл}} = 2233$ °С), В ($t_{\text{пл}} = 2076$ °С) и Si ($t_{\text{пл}} = 1414$ °С), а также целевого продукта SiC ($t_{\text{пл}} = 2730$ °С). Однако в реальных условиях температура горения на 200—300 °С ниже адиабатического значения, поэтому возможно плавление только исходных компонентов и бинарных эвтектик.

Известно, что в волне горения образование боридов гафния начинается в зоне прогрева при участии газотранспортных реакций [23, 37]



С ростом температуры происходят массоперенос газообразного субоксида $\text{В}_2\text{О}_2$ к частицам гафния и его хемосорбция с формированием боридов гафния по реакциям (2) и (3). В зоне горения при достижении температуры 1880 °С возможно контактное плавление на границе раздела Hf/HfВ с образованием эвтектического расплава. По мере насыщения расплава бором происходит кристаллизация зерен HfВ_2 . Кроме того, учитывая масштаб гетерогенности 4-компонентной порошковой системы, кристаллизация зерен HfВ_2 возможна из пересыщенного бором расплава бинарной эвтектики Hf—Si ($t_{\text{пл}} = 1330$ °С). Карбид кремния SiC образуется по механизму реакционной диффузии из пересыщенного углеродом кремниевого расплава [25, 38].

В работе [25] исследована стадийность фазообразования при горении реакционной смеси в 4-компонентной системе Zr—Si—В—С, рассчитанной на образование керамики ZrВ_2 —38,7 об.% SiC. Показано, что в волне горения первоначально выделяется фаза ZrВ_2 , а SiC формируется с неболь-

шим временным отрывом в 0,5 с. Аналогичной последовательности фазообразования можно ожидать и в исследуемой системе Hf—Si—В—С.

На рис. 1 представлены микроструктура, granulometricheskii и фазовый составы полученного гетерофазного СВС-порошка системы HfВ_2 —SiC. Порошок состоит из светло-серых зерен HfВ_2 и агломерированных темно-серых зерен SiC полиэдрической формы (рис. 1, а) размером 2—6 мкм. Размер агломератов достигает 10—15 мкм. Из рис. 1, б видно, что порошок имеет нормальное распределение со средним размером 9,8 мкм, а максимальный размер агломератов не превышает 30 мкм.

Фазовый состав продуктов синтеза (рис. 1, в) близок к расчетному и включает в себя гексагональный диборид гафния $h\text{-HfВ}_2$ и низкотемпературную кубическую модификацию $\beta\text{-SiC}$, которая при температуре выше 1700 °С может переходить в гексагональную и ромбическую [39]. Также присутствуют небольшие количества кубического моноборида гафния $c\text{-HfВ}$ и оксида гафния $m\text{-HfО}_2$ с моноклинной кристаллической решеткой. Суммарное содержание этих фаз не превышает 8 %. Фаза $m\text{-HfО}_2$ образуется при окислении гафния примесным кислородом. Наличие в конечном продукте моноборида гафния $c\text{-HfВ}$ подтверждает вышеописанный механизм структурообразования.

На рис. 2 показана микроструктура горячепрессованных образцов, полученных из СВС-порошка HfВ_2 —SiC. Видно, что керамика состоит из ограненных зерен HfВ_2 и SiC размером 2—6 мкм. Округлые включения внутри спеченных зерен HfВ_2 близки по составу к оксиду гафния HfО_2 . ГП-образцы обладают гомогенной и плотной структурой. В табл. 1 представлены результаты количественного РФА ГП-образца в сравнении с исходным СВС-порошком. Фазовые составы обоих материалов идентичны, что позволяет сделать вывод об отсутствии химического взаимодействия при температуре спекания 1800 °С. Основными фазами являются $h\text{-HfВ}_2$ и $\beta\text{-SiC}$, а их соотношение соответствует расчетному. Так же, как и в исходном СВС-порошке, зафиксированы фазы моноборида HfВ и оксида HfО_2 в количестве до 8 %.

В табл. 2 представлены характеристики горячепрессованного образца HfВ_2 —SiC при комнатной температуре в сравнении с литературными данными. Керамика из СВС-порошка имеет остаточную пористость 3,8 %, твердость $19,8 \pm 0,4$ ГПа, прочность на трехточечный изгиб 597 ± 59 МПа и

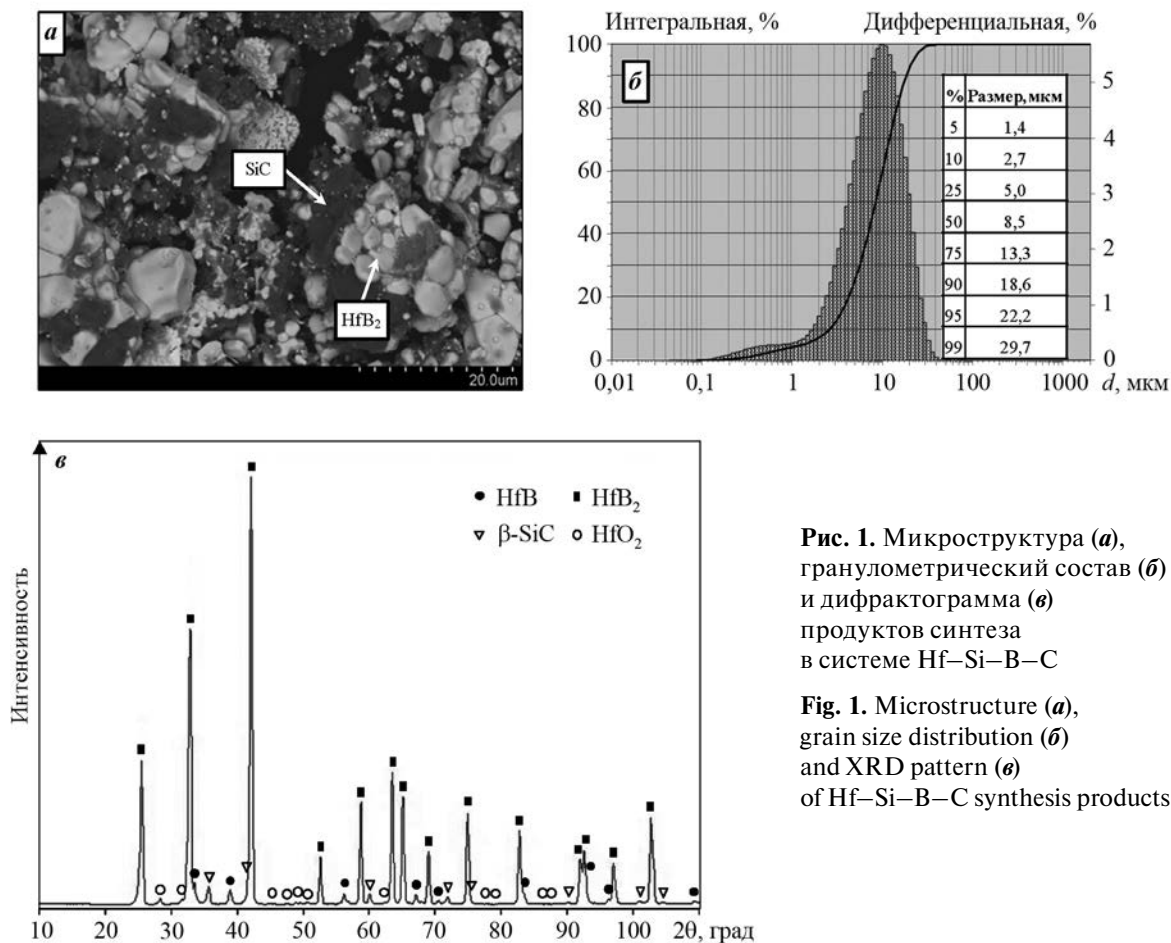


Рис. 1. Микроструктура (а), гранулометрический состав (б) и дифрактограмма (е) продуктов синтеза в системе Hf–Si–B–C

Fig. 1. Microstructure (a), grain size distribution (b) and XRD pattern (e) of Hf–Si–B–C synthesis products

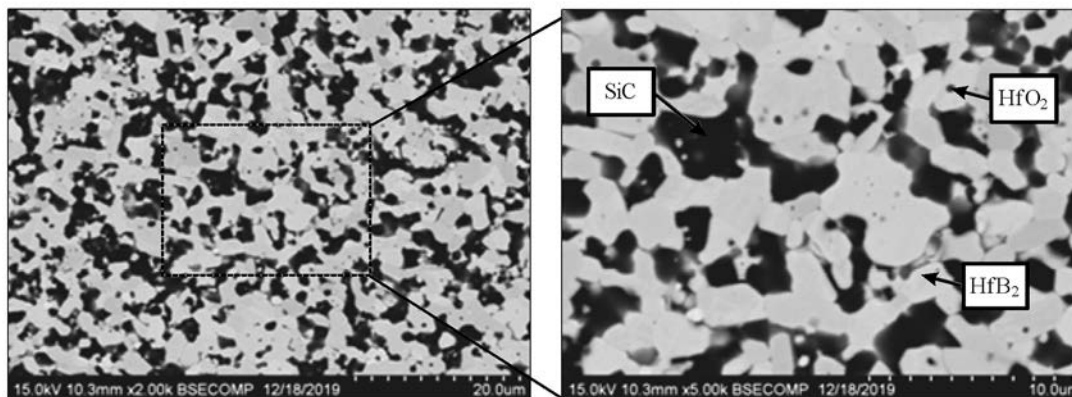


Рис. 2. Микроструктура ГП-керамики, полученной из гетерофазного СВС-порошка HfB₂–SiC

Fig. 2. Microstructure of hot-pressed ceramics obtained from heterophase SHS powder HfB₂–SiC

трещиностойкость $8,8 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}. В сравнении с результатами других исследований компактные образцы обладают сопоставимыми твердостью и прочностью, но более высокой трещиностойкостью. Снижение остаточной пористости может быть достигнуто за счет введения малого количе-

ства легирующих добавок WC [10] или B₄C [40], а также за счет увеличения температуры и давления горячего прессования.

На рис. 3 показан внешний вид ГП-образцов до и после газодинамических испытаний. После ГДИ на фронтальной поверхности появляется белый

Таблица 1. Результаты РФА образцов СВС-порошка и ГП-керамики

Table 1. X-ray phase analysis results for SHS powder and hot-pressed ceramics samples

ГП-образец	Фаза	Структ. тип	Содержание, мас. %	Периоды решетки, Å
СВС-порошок	HfB ₂	<i>hP3/4</i>	77	<i>a</i> = 3,141 <i>c</i> = 3,474
	β-SiC	<i>cF8/3</i>	17	<i>a</i> = 4,351
	HfB	<i>cF8/2</i>	3	<i>a</i> = 4,621
	HfO ₂	<i>mP12/3</i>	3	—
ГП-керамика	HfB ₂	<i>hP3/4</i>	76	<i>a</i> = 3,142 <i>c</i> = 3,475
	β-SiC	<i>cF8/3</i>	16	<i>a</i> = 4,355
	HfB	<i>cF8/2</i>	3	<i>a</i> = 4,611
	HfO ₂	<i>mP12/3</i>	5	—

Таблица 2. Свойства горячепрессованной керамики HfB₂–SiC, полученной из СВС-порошка, в сравнении с литературными даннымиTable 2. Properties of hot-pressed HfB₂–SiC ceramics obtained from SHS powder in comparison with literature data

Состав, об. %	<i>P</i> _{ост} , %	<i>HV</i> , ГПа	<i>K_{IC}</i> , МПа·м ^{1/2}	<i>σ</i> _{изг} , МПа	Лит. источник
HfB ₂ –38,7SiC	3,8	19,8±0,4	8,8±0,4	597±59	Наст. работа
HfB ₂ –30SiC	0,4	21,4±0,9	5,5±0,5	421±135	[8]
HfB ₂ –26SiC	0,2	18,3±0,3	5,23±0,1	692±58	[19]
HfB ₂ –20SiC	1,4	19,5±0,8	3,95±0,4	526±86	[10]
HfB ₂ –20SiC	—	20,2±0,1	6,29±0,65	993±90	[11]
HfB ₂ –30SiC	<1,0	26,0±1,0	3,9±0,1	590±50	[12]
HfB ₂ –20SiC	<1,0	27,0±0,6	5,0±0,4	620±50	[13]

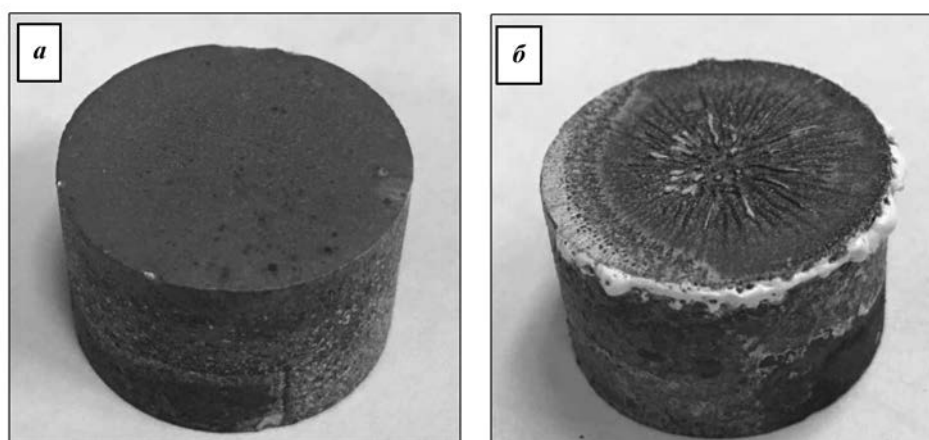


Рис. 3. Внешний вид ГП-образца исследуемой керамики до (а) и после (б) газодинамических испытаний со ступенчатым подъемом мощности теплового потока

Fig. 3. Appearance of the studied ceramics hot-pressed sample before (a) and after (b) plasma torch testing (PTT) with step-by-step heat flow intensification

налет, состоящий из оксидов кремния и гафния, а на боковой поверхности наблюдаются застывшие капли оксидного расплава. Существенного изменения формы и размеров в процессе испытаний не выявлено, что свидетельствует о минимальном

уносе материала и высокой окислительной стойкости исследуемой керамики в условиях термического и эрозионного воздействия высокоэнтальпийного газового потока мощностью до 6 МВт/м².

На рис. 4 представлены термограммы поверх-

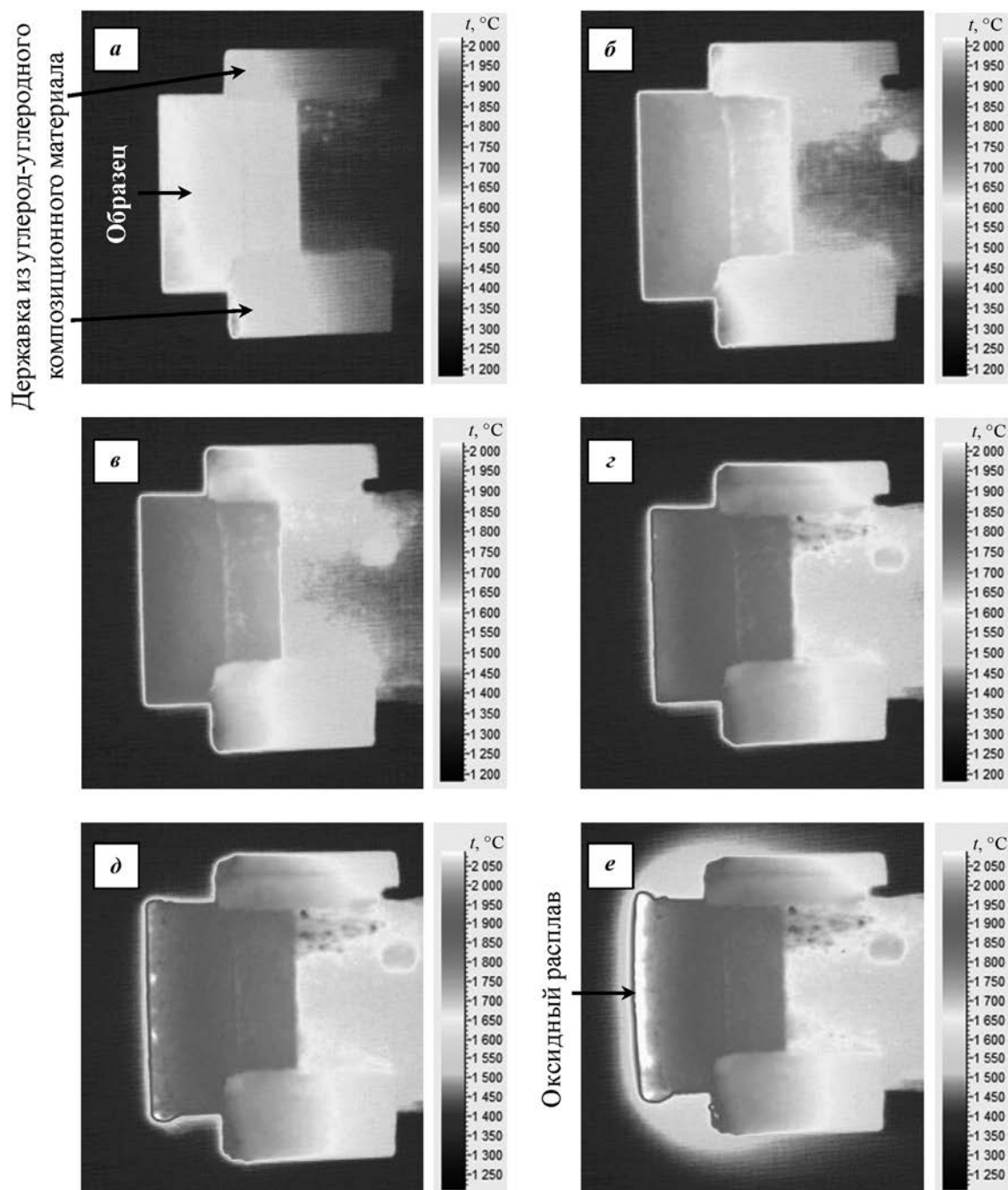


Рис. 4. Термограммы поверхности исследуемой керамики в процессе ГДИ

a – 50 с (1-я ступень – прогрев); *б* – 150 с (2-я ступень); *в* – 200 с (3-я ступень); *г* – 250 с (4-я ступень); *д* – 300 с (5-я ступень); *е* – 320 с (6-я ступень)

Fig. 4. Heat patterns of the studied ceramics surface during PTT

a – 50 s (Stage 1 – preheating); *б* – 150 s (Stage 2); *в* – 200 s (Stage 3); *г* – 250 s (Stage 4); *д* – 300 s (Stage 5); *е* – 320 s (Stage 6)

ности исследуемой керамики на различных ступенях ГДИ, а на рис. 5 приведен температурный профиль фронтальной поверхности в контакте с газовым потоком. В ходе испытаний температура на фронтальной поверхности образца ступенчато увеличивалась от 1875 до 2150 °С с ростом плот-

ности теплового потока от 3,8 до 5,6 МВт/м². При этом значения t стабилизировались на каждой отдельной ступени испытаний. Плавление и унос материала с поверхности образца не наблюдались вплоть до достижения плотности теплового потока 5,6 МВт/м² (до 300 с испытаний — 5-я ступень

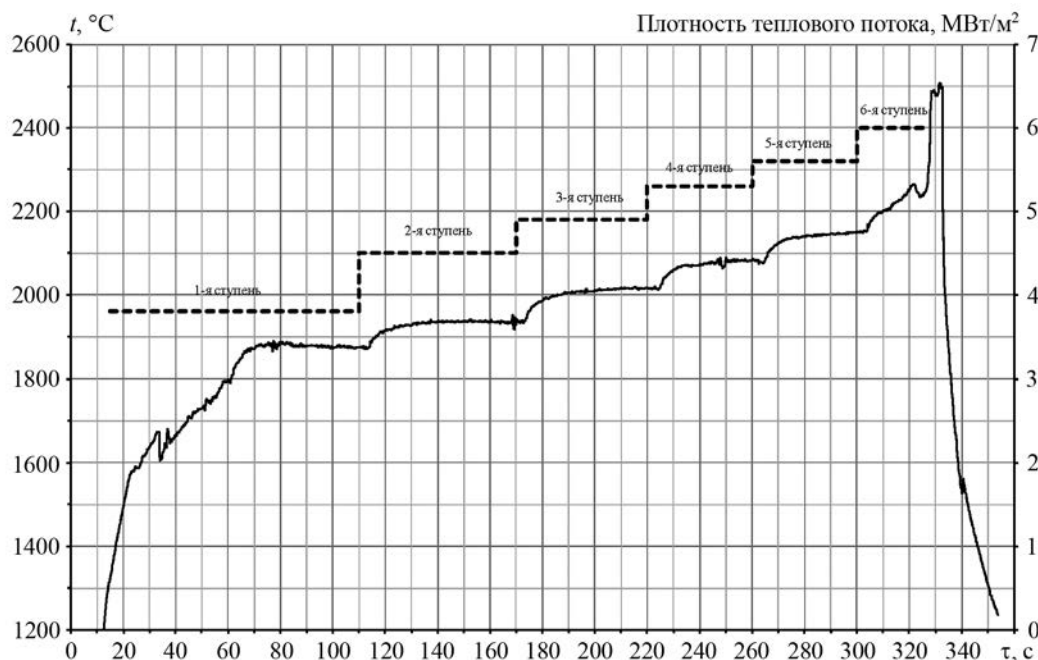


Рис. 5. Температурный профиль фронтальной поверхности (сплошная линия) и плотность теплового потока (штриховая) в процессе ГДИ

Fig. 5. Temperature profile of the front surface (solid line) and heat flow density (dashed line) during PTT

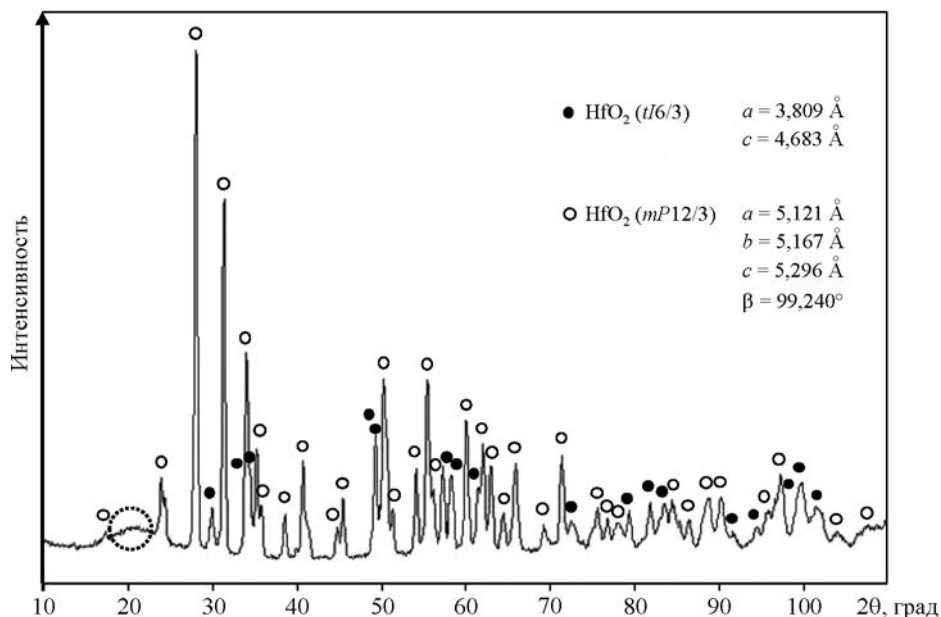


Рис. 6. Дифрактограмма окисленного слоя керамики после ГДИ

Fig. 6. XRD pattern of the oxidized ceramics layer after PTT

пень). Это позволяет сделать вывод о высокой окислительной стойкости керамики $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ за счет формирования защитного слоя, эффективно препятствующего эрозионному и окислительному воздействию высокоэнтальпийного газового потока. Рост плотности теплового потока до 6 МВт/м^2 при переходе на 6-ю ступень испытания (305—330 с) привел к увеличению температуры фронтальной поверхности до $2200\text{—}2250^\circ\text{C}$ и образованию оксидного расплава (см. рис. 4, е). После этого наблюдался скачок температуры до 2500°C , связанный с

увеличением каталитической активности, ростом доли расплава и уносом оксидного слоя.

Дифрактограмма окисленного слоя, образовавшегося при взаимодействии с высокотемпературным газовым потоком, приведена на рис. 6. Наличие гало при $2\theta = 20^\circ \pm 22^\circ$ соответствует оксиду кремния в аморфном состоянии. В аморфной фазе может находиться и оксид бора в состоянии боросиликатного стекла $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ [41]. Основной кристаллической фазой является оксид гафния HfO_2 с моноклинной решеткой, устойчивой ниже 1650°C .

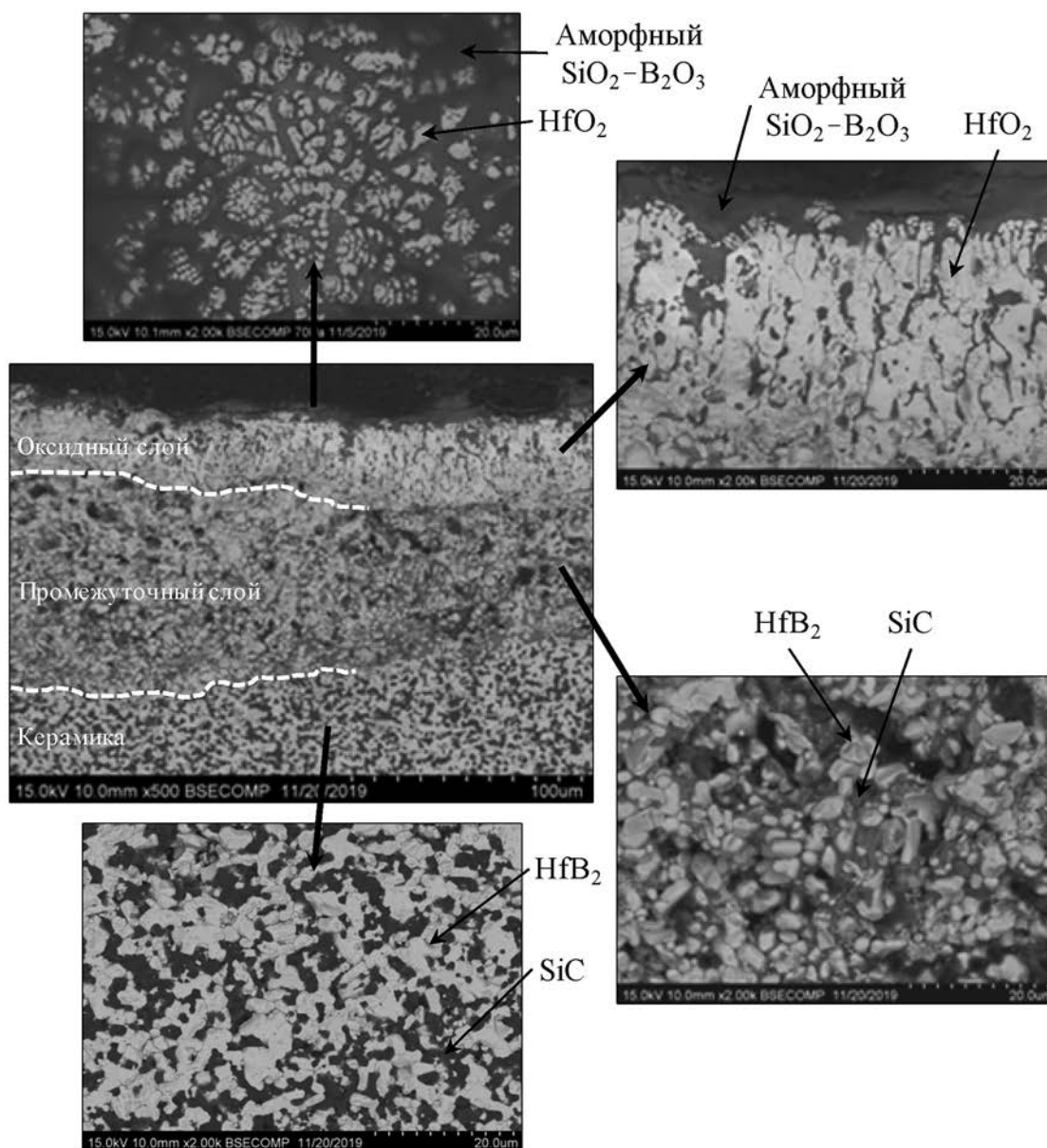


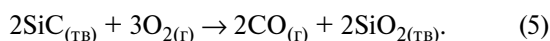
Рис. 7. Микроструктура окисленного слоя СВС-керамики $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ после ГДИ

Fig. 7. Microstructure of the oxidized SHS $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ ceramics layer after PTT

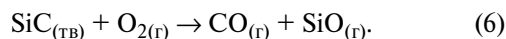
Кроме того, в окисленном слое обнаружено около 3 % высокотемпературной тетрагональной фазы HfO_2 , что связано с высокой скоростью охлаждения образца.

Микроструктура окисленного слоя представлена на рис. 7. В процессе ГДИ формируется сплошной окисленный слой толщиной 30–40 мкм, состоящий из каркаса зерен оксида гафния HfO_2 , пространство между которыми заполнено боросиликатным стеклом $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$. Трещины, поры и кратеры не обнаружены. Между окисленным слоем и матрицей находится безоксидный переходный слой толщиной 60–100 мкм из зерен HfB_2 и SiC , но обедненный по карбиду кремния.

Процесс окисления в исследуемой системе начинается при температуре выше 1000 °С по реакциям



Образующийся расплав оксида бора B_2O_3 растекается по поверхности зерен HfO_2 за счет малого краевого угла смачивания под действием сил поверхностного натяжения, заполняет образующиеся поры и трещины, затрудняя дальнейшую диффузию кислорода вглубь материала [6]. При температуре выше 1100 °С теряются защитные свойства расплава B_2O_3 из-за его активного испарения. Наряду с этим в интервале $t = 1000\div 1200$ °С происходит окисление карбида кремния с образованием SiO_2 по реакции (5). Взаимодействие оксидов SiO_2 и B_2O_3 приводит к формированию вязкого боросиликатного стекла и заполнению дефектов между зернами HfO_2 . Это затрудняет дальнейшую диффузию кислорода вглубь материала, подавляя газификацию B_2O_3 . В результате диффузионных затруднений на границе раздела фаз создается пониженное парциальное давление кислорода, недостаточное для окисления HfB_2 , но обеспечивающее при $t > 1500$ °С переход к активной фазе окисления SiC по реакции



Таким образом, окисленный слой представляет собой пористый каркас, состоящий из зерен HfB_2 , заполненных расплавом боросиликатного стекла. За счет образования газообразных продуктов окисления (SiO , CO) в промежуточном слое расплав выдавливается к поверхности образца и удерживается, благодаря сцеплению со стенками

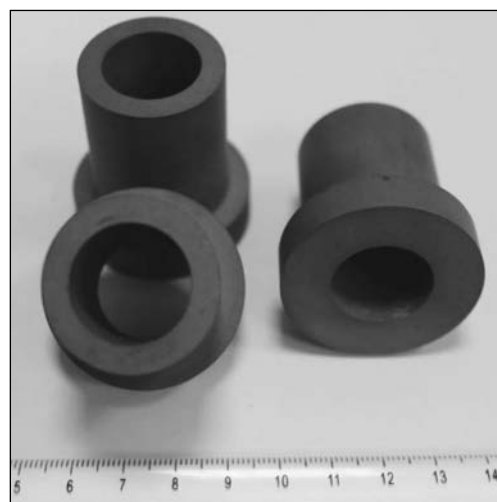


Рис. 8. Экспериментальные образцы модельных втулок камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги, изготовленные из керамоматричного композита $\text{HfB}_2\text{—SiC}$

Fig. 8. Prototypes of module bushings for the combustion chamber of a low thrust liquid rocket engine made of the $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ ceramic-matrix composite

каналов HfO_2 за счет сил поверхностного натяжения. Реакция



протекающая на границе окисленного и промежуточного слоев, приводит к росту толщины расплавленного слоя. Подобное распределение слоев выгодно с точки зрения теплообмена при аэродинамическом нагреве [42].

Из композиционного материала $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ методом горячего прессования изготовлены экспериментальные образцы модельных втулок камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги (рис. 8), предназначенные для проведения ГДИ в приближенных к реальным условиям эксплуатации.

Выводы

1. Методом СВС получен гетерофазный порошок, состоящий из агломерированных частиц HfB_2 и SiC полиэдрической формы со средним размером частиц 9,8 мкм при максимальном размере агломератов до 30 мкм. Основными фазами являются $h\text{-HfB}_2$ (77 мас.%) и $\beta\text{-SiC}$ (17 мас.%). Содержание фаз $c\text{-HfB}$ и $m\text{-HfO}_2$ не превышало 8 мас.%.

2. По технологии горячего прессования СВС-порошка получена керамика с остаточной пористостью 3,8 %, твердостью $19,8 \pm 0,4$ ГПа, прочностью 597 ± 59 МПа и трещиностойкостью $8,8 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}.

3. Выявлено, что при ступенчатом росте плотности теплового потока с 3,8 до 5,6 МВт/м² происходит увеличение температуры на фронтальной поверхности от 1875 до 2150 °С. Плавление и унос материала не обнаружены, что свидетельствует о высокой стойкости керамики к эрозионному и окислительному воздействию высокоэнтальпийного газового потока. Однако рост плотности потока до 6 МВт/м² приводит к скачку температуры до 2500 °С, увеличению доли расплава, в результате чего повышается каталитическая активность и происходит унос материала.

4. При ГДИ на поверхности керамики HfB₂—SiC образуется защитный слой толщиной 30—40 мкм, состоящий из каркаса оксидных зерен HfO₂, каналы между которыми заполняются аморфным боросиликатным стеклом SiO₂—B₂O₃, обеспечивающим надежную защиту от проникновения кислорода вглубь материала.

5. Изготовлены экспериментальные образцы модельных втулок камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги для проведения испытаний.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0034).

Funding: The research was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the state assignment (Project No. 0718-2020-0034).

Литература/References

1. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы. *Авиационные материалы и технологии*. 2013. No. S1. С. 62—90.
Gunayev G.M., Gofin M.Ya. Carbon-carbon composite materials. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2013. No. S1. P. 62—90 (In Russ.).
2. Jastin J.F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability. *Aerospacelab J*. 2011. No. 3. P. 1—11.
3. Mallik M., Kailath A.J., Ray K.K., Mitra R. Electrical and thermophysical properties of ZrB₂ and HfB₂ based composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. Iss. 10. P. 2545—2555.
4. Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y. (Eds.). *Ultra-high temperature ceramics. Materials for extreme environment applications*. New Jersey: Wiley, 2014.
5. Squire T.H., Marschall J. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. Iss. 11. P. 2239—2251.
6. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. Iss. 17. P. 5999—6010.
7. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB₂—SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 428. Iss. 1-2. P. 197—205.
8. Соколов П.С., Аракчеев А.В., Михальчик И.Л., Плясункова Л.А., Георгиу И.Ф., Фролова Т.С., Миронов Р.А., Ланин А.В., Забезжайлов А.О., Келина И.Ю., Русин М.Ю. Сверхвысокотемпературная керамика на основе HfB₂—30%SiC: Получение и основные свойства. *Новые огнеупоры*. 2017. No. 5. С. 48—55.
Sokolov P.S., Arakcheev A.V., Mikhali'chik I.L., Plyasunkova L.A., Georgiu I.F., Frolova T.S., Mironov R.A., Lanin A.V., Zabezhailov A.O., Kelina I.Yu., Rusin M.Yu. Ultra-high-temperature ceramics based on HfB₂—30% SiC: Production and basic properties. *Refract Ind Ceram.* 2017. Vol. 58. Iss. 3. P. 304—311.
9. Marschall J., Erlich D.C., Manning H., Duppler W., Ellerbey D., Gasch M. Microhardness and high-velocity impact resistance of HfB₂/SiC and ZrB₂/SiC composites. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5959—5968.
10. Liu J.-X., Zhang G.-J., Xu F.-F., Wu W.-W., Liu H.-T., Sakka Y., Nishimura T., Suzuki T.S., Ni D.-W., Zou Ji. Densification, microstructure evolution and mechanical properties of WC doped HfB₂—SiC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. Iss. 10. P. 2707—2714.
11. Zhang G.-J., Guo W.-M., Ni D.-W., Kan Y.-M. Ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB₂ and HfB₂ systems: Powder synthesis, densification and mechanical properties. *J. Physics: Conf. Ser.* 2009. Vol. 176. No. 012041.
12. Monteverde F., Melandri C., Guicciardi S. Microstructure and mechanical properties of an HfB₂ + 30 vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering. *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 100. Iss. 2-3. P. 513—519.
13. Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Lin H.T., Brown P., Lee W.E. Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. Iss. 7. P. 1373—1386.
14. Monteverde F., Scatteia L. Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. Iss. 4. P. 1130—1138.

15. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Кузнецов Н.Т. Получение керамических материалов состава $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (10—20 об.%) и исследование их поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха. *ЖНХ*. 2014. Т. 59. No. 12. С. 1611—1632.
Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (10—20 vol.%) ceramic materials: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air streams. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. Iss. 12. P. 1361—1382.
16. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Кузнецов Н.Т. Получение керамического материала состава $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (45 об.%) и исследование его поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха. *ЖНХ*. 2014. Т. 59. No. 11. С. 1542—1556.
Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (45 vol.%) ceramic material: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. Iss. 11. P. 1298—1311.
17. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Кузнецов Н.Т. Поведение керамического материала $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (45 об.%) в потоке диссоциированного воздуха и анализ спектра излучения пограничного слоя над его поверхностью. *ЖНХ*. 2015. Т. 60. No. 11. С. 1485—1499.
Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. Behavior of a sample of the ceramic material $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (45 vol.%) in the flow of dissociated air and the analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 60. Iss. 11. P. 1360—1373.
18. Lee S.J., Kang E.S., Baek S.S., Kim D.K. Reactive hot pressing and oxidation behavior of Hf-based ultra-high-temperature ceramics. *Surf. Rev. Lett.* 2010. Vol. 17. No. 2. P. 215—221.
19. Leslie C.J., Boakye E.E., Keller K.A., Cinibulk M.K. Development of continuous SiC fiber reinforced $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ composites for aerospace applications. In: *Processing and properties of advanced ceramics and composites* (N.P. Bansal, J.P. Singh, S.W. Ko, et al., eds.). 2013. Vol. 240. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, P. 3—12.
20. Musa C., Licheri R., Orrù R., Marocco R., Cao G. Fabrication and Characterization of SiC fiber reinforced HfB_2 ceramics for space propulsion components. *Ceram. Modern Technol.* 2019. Vol. 1. Iss. 1. P. 51—58.
21. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. P. 203—239.
22. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory boride ceramics $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$ with superior properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 4. P. 1118—1127.
23. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A. Combustion synthesis of ultra-high-temperature materials based on $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$. Pt. 1: The mechanisms of combustion and structure formation. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 3. P. 4067—4075.
24. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Levashov E.A., Vorotilo S., Timofeev A.N. Pt. 2: Structure, mechanical and thermophysical properties of consolidated ceramics based on $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 3. P. 4076—4083.
25. Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Combustion synthesis of high-temperature $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 7. P. 2792—2801.
26. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense $\text{ZrB}_2\text{—ZrC—SiC}$ composites. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. Iss. 3. P. 432—435.
27. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. Iss. 19. P. 6406—6413.
28. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. Spark plasma sintering of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra high temperature ceramics prepared by SHS. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2009. Vol. 18. Iss. 1. P. 15—24.
29. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. Consolidation via spark plasma sintering of HfB_2/SiC and $\text{HfB}_2/\text{HfC}/\text{SiC}$ composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 478. Iss. 1-2. P. 572—578.
30. Potanin A.Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Lobova T.A., Levashov E.A. Influence of mechanical activation of reactive mixtures on the microstructure and properties of SHS-ceramics $\text{MoSi}_2\text{—HfB}_2\text{—MoB}$. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 16. P. 20354—20361.
31. Mishra S.K., Das S., Pathak L.C. Defect structures in zirconium diboride powder prepared by self-Propagating high-temperature synthesis. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 364. Iss. 1-2. P. 249—255.

32. Khanra A K., Godkhindi M.M., Pathak L.C. Comparative studies on sintering behavior of self-propagating high-temperature synthesized ultra-fine titanium diboride powder. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. P. 1619—1621.
33. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense ZrB_2 — ZrC — SiC composites. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 432—435.
34. Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе ZrB_2 — SiC — $MoSi_2$. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. No. 6. С. 63—69.
Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A. Kinetics and high-temperature oxidation mechanism of ceramic materials in the ZrB_2 — SiC — $MoSi_2$ system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. Iss. 1. P. 76—81.
35. Яцюк И.В. Получение методом СВС перспективных керамических материалов на основе боридов, силицидов циркония и карбида кремния: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2018.
Iatsyuk I.V. Preparation by the SHS method of promising ceramic materials based on borides, zirconium silicides and silicon carbide: Diss. of PhD. Moscow: MISIS, 2018 (In Russ.).
36. Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N., Clauer A.H. Indentation fracture of WC—Co cermets. *J. Mater. Sci.* 1985. Vol. 20. P. 1985—1973.
37. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogožhev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics $MoSi_2$ — HfB_2 — MoB . *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 1. P. 96—107.
38. Potanin A.Yu., Zvyagintseva N.V., Pogožhev Yu.S., Levashov E.A., Rupasov S.I., Shtansky D.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Silicon carbide ceramics SHS-produced from mechanoactivated Si—C—B mixtures. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2015. Vol. 24. Iss. 3. P. 119—127.
39. Derevyanko I.V., Polyakov O.I. Studies of polytype silicon carbide produced from recycled materials. *Metallurgical and Mining Industry*. 2012. Vol. 4. P. 14—18.
40. Weng L., Han W., Hong Ch. Fabrication and thermal shock resistance of HfB_2 — SiC composite with B_4C additives. *Mater. Sci. Poland*. 2011. Vol. 29. P. 248—252.
41. Sciti D., Brach M., Bellosi A. Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered ZrB_2 — $MoSi_2$ ceramic. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 1297—1302.
42. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Cinibulk M.K. Modeling oxidation kinetics of SiC -containing refractory diborides. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95. Iss. 1. P. 338—349.