

УДК 621.762 : 620.22 : 66.091.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-29-41

Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамики на основе борида и силицида циркония

© 2017 г. **И.В. Яцюк, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов, А.В. Новиков, Н.А. Кочетов, Д.Ю. Ковалев**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 04.07.16 г., доработана 30.09.16 г., подписана в печать 03.10.16 г.

Работа посвящена исследованию кинетики и механизма горения реакционных смесей в системах Zr–Si–B и Zr–B, получению по технологии силового СВС-компактирования компактных керамических материалов, а также изучению их жаростойкости. Показано, что для составов в системе Zr–Si–B зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры (T_0) имеют линейный характер, т.е. с ростом T_0 стадийность химических реакций образования диборида и дисилицида циркония не меняется. Рассчитаны значения эффективной энергии активации СВС-процесса, свидетельствующие о ведущей роли реакционного взаимодействия циркония с бором и кремнием в расплаве. Изучена стадийность химических превращений в волне горения смеси Zr–Si–B: первоначально путем кристаллизации из расплава образуется фаза ZrB_2 , затем с запаздыванием в 0,5 с появляется фаза $ZrSi_2$; спустя 1 с кристаллизуется непрореагировавший Si. Изучен фазовый состав продуктов синтеза, в которых основным компонентом является диборид ZrB_2 , а также, в зависимости от состава исходной реакционной шихты, содержатся дисилицид циркония $ZrSi_2$, Si и борид ZrB_{12} . По технологии силового СВС-компактирования получены компактные образцы, характеризующиеся высокой твердостью и низкой остаточной пористостью. В результате высокотемпературного окисления СВС-образцов в зависимости от состава на их поверхности формируются оксидные пленки SiO_2 – ZrO_2 – B_2O_3 , а также сложный оксид $ZrSiO_4$, служащие эффективным диффузионным барьером и снижающие скорость окисления.

Ключевые слова: керамика, композиционные материалы, диборид циркония, дисилицид циркония, окисление, жаростойкость.

Яцюк И.В. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМИФП) НИТУ «МИСиС», инженер научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: ivansvoy@mail.ru.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМИФП, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 236-32-91.
E-mail: pogochev@rambler.ru; pogochev@shs.misis.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМИФП, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Новиков А.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 339-10-11. E-mail: avnovikov@inbox.ru.

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН.
E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамики на основе борида и силицида циркония // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 29–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-29-41.

Iatsyuk I.V., Pogochev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu.

Features of production and high-temperature oxidation of SHS-ceramics based on zirconium boride and zirconium silicide

The paper is dedicated to the study of kinetics and combustion mechanism of reaction mixtures in Zr–Si–B and Zr–B systems, production of compact ceramic materials in a process of SHS compaction, as well as studying their heat resistance. The paper demonstrates that temperature and combustion speed dependencies of compounds in the Zr–Si–B system on the initial temperature (T_0) are linear, i.e. with a rise in T_0 , staging of chemical reactions of zirconium diboride and disilicide formation does not change. The paper calculates values of the effective SHS process activation energy, which demonstrate the crucial role of the reaction interaction between zirconium and boron and silicon in a melt. The paper studies the staging of chemical reactions in a mixture Zr–Si–B combustion wave: initially, the ZrB_2 phase is formed from the melt by crystallization, then the $ZrSi_2$ phase appears with a delay of 0,5 s and 1 second later unreacted Si crystallizes. The paper studies the phase composition of synthesis products with diboride ZrB_2 as a main component and zirconium disilicide $ZrSi_2$, Si and boride ZrB_{12} depending on the initial reaction charge composition.

The new compact samples characterized by high hardness and low residual porosity were produced in the process of power SHS compaction. Formation of oxide films $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ along with the complex oxide ZrSiO_4 , which serve as an effective diffusion barrier and reduce the oxidation rate, occurs on the surface of SHS-samples in response to their high-temperature oxidation and depending on their composition.

Keywords: ceramics, composite materials, zirconium diboride, zirconium disilicide, oxidation, heat resistance.

Iatsyuk I.V. – postgraduate student of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», engineer of Scientific-education Centre of SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: ivansvoy@mail.ru.

Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of Department of PM&FC, senior researcher of Scientific-education Centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: pogozhev@rambler.ru; pogozhev@shs.misis.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC, head of Scientific-education Centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Novikov A.V. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Scientific-education Centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: avnovikov@inbox.ru.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of ISMAN (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academica Osip'yana str., 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), head of Laboratory of X-ray diffraction studies, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Citation: Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Osobennosti polucheniya i vysokotemperaturnogo okisleniya SVS-keramiki na osnove borida i silitsida tsirkoniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 29–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-29-41.

Введение

Диборид циркония (ZrB_2) и композиционная керамика на его основе относятся к классу материалов, которые активно эксплуатируются в условиях сверхвысоких рабочих температур (1500–2000 °С и выше) в агрессивных средах. Такие материалы, обладая превосходными механическими свойствами [1], весьма перспективны в современной авиационной и ракетно-космической технике в качестве различных узлов и деталей, а также для изготовления жаростойких тиглей для расплавов и, кроме того, применяются как высокотемпературные электродные материалы для электроэрозионной обработки [2–7]. Основными методами получения компактных изделий такого класса являются горячее прессование и искровое плазменное спекание (ИПС) порошков ZrB_2 и легирующих добавок [1–8]. Тем не менее, ввиду сильной ковалентной связи, низкой объемной и зернограничной диффузии в кристаллической решетке ZrB_2 , существует проблема уплотнения порошка ZrB_2 при проведении процесса ИПС и горячего прессования [9]. Уплотнение возможно при высоких давлениях прессования (от 30 МПа) и температурах свыше 2100 °С [9].

Для повышения жаростойкости и прочностных характеристик керамики на основе ZrB_2 используют легирующие добавки различных дисилицидов, например ZrSi_2 , TaSi_2 , MoSi_2 , а также карбид кремния, которые могут образовывать межкристаллитную жидкую фазу по границам зерен диборида и

улучшать способность к спеканию всего композиционного материала [5–7, 10, 11]. Для повышения вязкости разрушения керамики весьма перспективным подходом является введение легирующих добавок в виде волокон [1, 12, 13].

Наиболее эффективной легирующей добавкой является дисилицид циркония (ZrSi_2). Введенные в шихту порошок или волокна ZrSi_2 позволяют снизить температуру спекания и горячего прессования до 1700 °С и ниже, а относительная плотность такого композита может составить ~99,0 % [1, 7, 14]. В работах [15, 16] жаростойкую керамику на основе ZrB_2 с добавками MoSi_2 и ZrSi_2 получали методом горячего прессования при давлениях до 30 МПа и температурах не более 1850 °С. Присутствие межкристаллитной жидкой фазы дисилицида при спекании способствовало процессу упорядочения зерен, удалению оксидов с поверхности частиц ZrB_2 , а также повышению плотности упаковки частиц. В зависимости от содержания дисилицида (20–40 ат.%) относительная плотность образцов изменялась в диапазоне 94–99 %. Количество добавляемого дисилицида было ограничено 40 ат.%, так как превышение этого порога значительно снижало механические свойства керамики ввиду образования большого количества стекловидной боросиликатной фазы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ при высоких температурах [15, 16].

Основным механизмом защиты от окисления керамики на основе $\text{ZrB}_2/\text{ZrSi}_2/\text{Si}$ при темпера-

турах свыше 1000 °С является формирование на поверхности изделий барьерных оксидных слоев SiO_2 и ZrO_2 [17–19]. Наличие в составе такой керамики бора способствует образованию оксида B_2O_3 , который эффективно залечивает трещины, возникающие в оксидном слое вследствие различия коэффициентов термического расширения при высокотемпературном окислении [17–19]. Тем не менее оксид B_2O_3 обладает низкими значениями давления пара в температурном интервале 1100–1300 °С [20, 21] и при доступе кислорода может окисляться до летучего B_2O_2 [22, 23]. В свою очередь боросиликатная окалина состава SiO_2 – ZrO_2 – B_2O_3 способна препятствовать проникновению кислорода в глубь материала и минимизировать образование летучего оксида бора.

Одним из перспективных путей получения керамики в системах Zr – B и Zr – Si – B является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [24, 25]. Этот метод позволяет использовать в качестве реагентов доступные порошки Zr , Si и B . В процессе горения осуществляется ряд химических реакций с формированием необходимого фазового состава, к тому же происходит самоочистка продуктов синтеза от примесей. Для получения компактной керамики применяется технология силового СВС-компактирования [25].

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма горения смесей в системах Zr – B и Zr – Si – B , изучению процессов фазо- и структурообразования компактной СВС-керамики на основе ZrB_2 и ZrSi_2 , определению ее свойств (твердости, остаточной пористости, жаростойкости).

Материалы и методы исследований

В качестве исходных реагентов были использованы порошки циркония марки ПЦрК-1 со средним размером частиц порядка 10–15 мкм, алюминия марки АСД-1 дисперсностью около 50 мкм и бора аморфного черного марки Б-99А со средним размером частиц ~0,1 мкм. Порошок кремния получали путем размолла монокристаллов КЭФ-4,5 (ориентации 100) с последующим отсевом фракции с размером частиц <45 мкм. Гранулометрический состав порошка циркония включал 85 % мелкой фракции с размером частиц до 20 мкм, остальные 15 % представлены более крупными фракциями до 50 мкм. Порошок кремния также являлся бидисперсным и содержал примерно поровну мелкой (до 15 мкм) и крупной (15–45 мкм)

фракций. Порошки смешивали в шаровой вращающейся мельнице в стальных барабанах с использованием твердосплавных размольных тел. Для предотвращения самовоспламенения порошка циркония смешивание проводили в среде изопропилового спирта. Готовые смеси сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С. В табл. 1 приведены исследуемые составы шихтовых смесей. Состав 1 рассчитывался в предположении полного химического взаимодействия циркония с бором и образования 80 % диборида ZrB_2 , а также 20 % свободного кремния. Состав 2 предусматривал формирование диборида ZrB_2 и дисилицида циркония ZrSi_2 в соотношении 1 : 1. Состав 3 предполагал образование 100 %-ной фазы ZrB_2 .

Расчет адиабатических температур ($T_{\text{ад}}$) горения данных смесей и равновесных фазовых составов продуктов горения при начальной температуре $T_0 = T_{\text{комн}}$ (293 К) проводили с использованием специализированной компьютерной программы «Thermo» в предположении адиабатичности процесса [25].

Макрокинетические характеристики процесса горения изучали на лабораторном СВС-реакторе по методикам, описанным в работах [26–28]. Из шихты формировали цилиндрические образцы-брикеты диаметром 10 мм и высотой 18 мм с относительной плотностью 55–60 %. Температуру горения ($T_{\text{г}}$) измеряли с помощью W – Re -термопар ВР5/ВР20, установленных в отверстия цилиндрического образца. Скорость горения ($U_{\text{г}}$) определяли методом скоростной видеосъемки с применением видеокамеры WV-BL600 («Panasonic», Япония) при 15-кратном увеличении изображения.

Стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения исследовали методом динамической дифрактографии (ДД) рентгеновского излучения [26] с использованием линейного позиционно-чувствительного детектора ЛКД-41 (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна). Регистрацию дифрактограмм осуществляли в интервале углов $2\theta = 24 \div 56^\circ$. Время экспозиции

Таблица 1. Составы шихтовых смесей

Состав	Zr		Si		B	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
1	64,7	20,4	20,0	38,7	15,3	40,9
2	73,0	33,3	16,5	37,8	10,5	28,9
3	81,0	33,3	–	–	19,0	66,7

зиции составляло 0,5 с. Эксперименты проводили в атмосфере гелия.

Компактную керамику получали по технологии силового СВС-компактирования [25]. Предварительно спрессованные до относительной плотности 55–60 % шихтовые брикеты диаметром 48 и 125 мм помещали в «песчаную» реакционную пресс-форму гидравлического пресса ДА-1532Б, на котором далее осуществляли синтез. В качестве передающей давление среды применялся просушенный речной песок, который также являлся теплоизолятором и выступал в качестве среды, отводящей при горении адсорбированные на поверхности порошков газы и легкоплавкие примеси. Для инициирования процесса горения использовали *П*-образную спираль, изготовленную из вольфрамовой проволоки. Время горения контролировали с помощью фотодиода, установленного непосредственно в реакционной пресс-форме с противоположной стороны от иницирующей вольфрамовой спирали. После завершения процесса горения, спустя определенное время задержки, к горячим продуктам синтеза прикладывалось давление прессования, и продукты выдерживались под давлением в течение заданного времени. Для снятия внутренних термических напряжений и предотвращения растрескивания синтезированные образцы помещали в разогретую до 800 °С муфельную электропечь и совместно с ней охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения для выравнивания поверхности образцов и придания им нужной геометрической формы их подвергали шлифовке и электроэрозионной резке. В результате оптимизации технологических параметров силового СВС-компактирования были установлены оптимальные значения времени задержки прессования, давления и времени выдержки продуктов синтеза под давлением.

Для оценки кинетики окисления (жаростойкости) компактные образцы трех составов размерами ~10×10×10 мм подвергали отжигам при температуре 1200 °С в течение 30 ч с последующими взвешиванием и отбором образцов после 0,5 ч испытаний для структурных исследований. Размеры образцов определяли перед отжигами с помощью микрометра. Испарение оксида бора может привести к отрицательному привесу испытуемых образцов в процессе окисления. СВС-образцы отжигали в изотермическом режиме в печи марки SNOL 2.3 1.8/10 (АВ «UMEGA», Литва) в тиглях из Al₂O₃, взвешивали на аналитических весах AND1 GR-202 (A&D,

Япония) вместе с тиглями до 1 ч испытаний через каждые 15 мин, затем до 5 ч через 1 ч и далее через каждые 5 ч.

Фазовый состав поверхности исходных и подвергнутых отжигам синтезированных образцов определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с использованием монохроматического CuK_α-излучения. Съемку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов $2\theta = 20 \div 85^\circ$ при времени экспозиции на точку съемки 4 с. Полученные спектры обрабатывали с помощью специального пакета программ. Микроструктуру и элементный состав компактных продуктов синтеза до испытаний на жаростойкость (поперечные шлифы) и после (изломы) изучали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN («Thermo Electron Corp.», США). Твердость по Виккерсу компактных образцов измеряли на приборе HVS-50 («Time Group Inc.», Китай) при нагрузке 10 кгс и времени выдержки индентора 10 с. Плотность оценивали методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AND1 GR-202. Истинную плотность компактных образцов определяли на гелиевом пикнометре «AccuPyc 1340» («Micromeritics», США). Остаточную пористость рассчитывали исходя из значений относительной плотности, которая находилась как отношение гидростатической (экспериментальной) к истинной плотности компактного материала.

Результаты исследований и их обсуждение

Кинетика и механизм горения

В табл. 2 для выбранных составов реакционных смесей приведены расчетные значения $T_{ад}$ и равновесные составы продуктов горения при начальной температуре $T_0 = T_{комн}$ (293 К).

Таблица 2. Расчетные адиабатические температуры горения и равновесные фазовые составы продуктов горения

Состав смеси	$T_{ад}$, К	Состав продуктов, мас. %			
		ZrB ₂	ZrSi ₂	Zr ₃ Si ₃	Si
1	2907	79,9	–	–	20,1
2	2443	49,6	25,1	19,3	6,0
3	3323	100	–	–	–

Известно, что основными продуктами СВС-реакции в системе Zr—Si могут быть силициды ZrSi, ZrSi₂ и Zr₅Si₃ [29]. Однако метастабильная фаза Zr₅Si₃ может образоваться при высоких скоростях охлаждения, в условиях «закалки» горячих продуктов синтеза. Энтальпия образования Zr₅Si₃ выше, чем у соединений ZrSi₂ и ZrSi (энтальпия образования ZrSi₂, в свою очередь, выше, чем у ZrSi). Более высокое значение энтальпии образования позволяет предположить присутствие фазы Zr₅Si₃. Результаты исследований, представленные в работе [29], демонстрируют, что в системе Zr—Si термодинамическая устойчивость и топология фазовой диаграммы не всегда дают достоверное прогнозирование фазообразования продуктов СВС-реакции. В условиях силового СВС-компактирования вероятно образование стабильного при комнатной температуре силицида ZrSi₂.

Экспериментальные зависимости T_r и U_r от начальной температуры T_0 процесса горения для составов 1 и 2 представлены на рис. 1. Для состава 3 значение T_r при $T_0 = 298$ К составило 2900 К, что превышает рекомендуемый диапазон измерения W—Re-термопарой (2773 К).

Увеличение начальной температуры T_0 для составов 1 и 2 приводит к линейному росту T_r и U_r . Это свидетельствует о том, что стадийность химических превращений в волне горения не меняется с ростом T_0 .

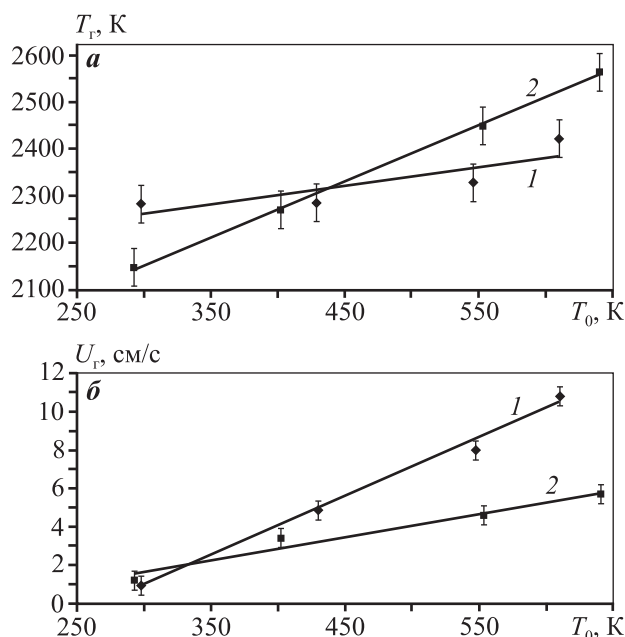


Рис. 1. Зависимости температуры (а) и скорости (б) горения составов 1 и 2 от начальной температуры процесса

Для состава 1 повышение T_0 на 300 К обуславливает незначительный рост T_r примерно на 100 К (см. рис. 1, а). В данном случае наиболее чувствительной характеристикой к изменению T_0 является скорость горения [27] — значения U_r увеличиваются на порядок (см. рис. 1, б). Вероятно, это связано с наибольшим количеством жидкой фазы в результате плавления всех исходных реагентов (Zr, Si и В) в интервале температур 2268—2403 К. Поэтому можно предположить, что движущей силой процесса горения в данной многокомпонентной реакционной смеси является образование расплава.

Для состава 2 рост T_0 на 300 К приводит к повышению T_r примерно на 400 К (см. рис. 1, а), при этом скорость горения увеличивается более чем в 2 раза. В данном случае при более низких температурах (2148—2270 К) движущей силой процесса горения является образование расплава Zr—Si в результате плавления Zr и Si, двойных эвтектик Zr—Si (температуры плавления составляют 1643 и 1843 К) [29] и эвтектики Zr—В ($T_{пл} = 1950$ К). Соответственно, взаимодействие циркония с кремнием протекает через жидкую фазу, а диборид циркония ZrB₂ образуется в результате растекания расплава по поверхности частиц бора с одновременным химическим взаимодействием. При более высоких температурах горения (2448—2563 К) происходит жидкофазное взаимодействие. Также стоит отметить, что горение смеси состава 2 сопровождается более интенсивным газовыделением с линейным ростом образцов за фронтом горения примерно на 30 %.

На рис. 2 представлены температурные профили волны горения при различных значениях T_0 для смеси с наибольшим содержанием кремния (состав 1). Полученные зависимости не позволяют определить, в каком режиме осуществляются эти

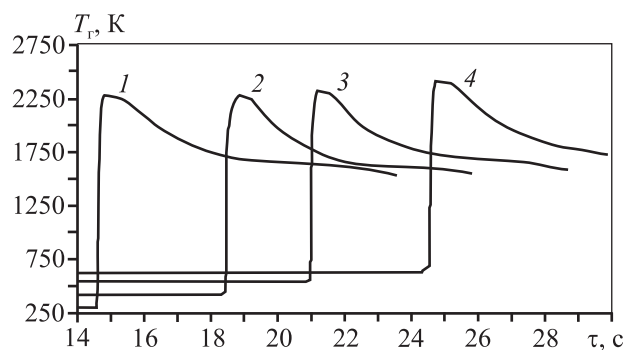


Рис. 2. Характерные температурные профили волны горения смеси состава 1 при различных T_0 , K: 298 (1), 420 (2), 546 (3), 610 (4)

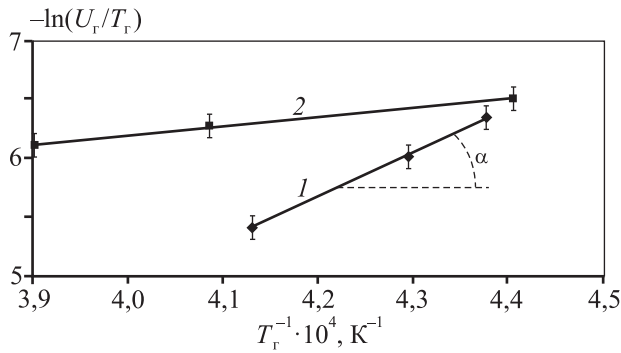


Рис. 3. Полулогарифмическая зависимость скорости горения смесей составов 1 и 2 от обратной температуры горения

реакции: в режиме слияния с параллельно протекающими химическими реакциями или в режиме отрыва с протекающими последовательно с незначительным интервалом во времени [27–29]. Вне зависимости от T_0 на всех термограммах наблюдается только один температурный максимум, свидетельствующий о протекании параллельных химических реакций циркония с бором и кремнием либо последовательных с крайне малым временным отрывом.

На основании полученных экспериментальных зависимостей T_r и U_r от T_0 были рассчитаны значения эффективной энергии активации $E_{эфф}$ самоподдерживающихся реакций [25, 26, 30] для составов 1 и 2 по методике, описанной в работе [27], которые позволили предположить лимитирующие стадии процесса горения. В упрощенном виде их вычисляли по формуле

$$E_{эфф} = 2Rtg\alpha, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, а $tg\alpha$ — графически определенная величина исходя из результатов спрямления экспериментальных данных в координатах $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$ (рис. 3).

По результатам расчета значения $E_{эфф}$ составили 63 и 130 кДж/моль для составов 1 и 2 соответственно. Полученные значения свидетельствуют о лимитирующей роли жидкофазных процессов взаимодействия.

Структурообразование в волне горения

Стадийность фазовых превращений в волне горения изучали методом динамической дифрактографии. В связи с интенсивным газовыделением и ростом образцов в процессе горения смеси состава 2 исследования проводили на смеси 1 при $T_0 = T_{комн.}$ На рис. 4 приведены результаты экс-

перимента в виде выборочной последовательноности дифрактограмм. В интервале $\tau = 0,0 \div 0,5$ с (см. рис. 4, а) видны линии исходных реагентов Zr и Si и примесного оксида ZrO_2 . Сразу после прохождения фронта горения при $\tau = 0,5 \div 1,0$ с (см. рис. 4, б) появляются линии ZrB_2 , соответствующие кристаллографическим плоскостям (001), (100) и (101), что свидетельствует о начале реакции образования ZrB_2 из расплава Zr—Si—B. Также значительно снижается интенсивность линий Zr и Si. В данный момент времени расплавляются мелкие фракции порошков Zr и Si, а также эвтектики Zr—Si и Zr—B.

При $\tau = 1,0 \div 1,5$ с возникает линия $ZrSi_2$, соответствующая кристаллографической плоскости (240) (см. рис. 4, в). Отсутствие двух максимумов тепловыделения на термограммах (см. рис. 2) связано с незначительной разницей значений адиабатической температуры процесса горения смесей $Zr + 2B$ ($T_{ад} = 2570$ К) и $Zr + 2Si$ ($T_{ад} = 2133$ К), в результате которого образуются ZrB_2 и $ZrSi_2$, а также с высокой скоростью горения смеси. Тогда максимум тепловыделения от реакции образования ZrB_2 перекрывает максимум от реакции с образованием $ZrSi_2$. Также стоит учесть, что временной разрыв между ними довольно мал. Присутствие $ZrSi_2$ можно объяснить гетерогенностью шихты и возможным взаимодействием некоторого количества циркония с кислородом [31]. Самостоятель-

Таблица 3. Результаты РФА компактных продуктов синтеза

Состав	Фаза	Символ Пирсона	Доля, мас. %	Период решетки, Å
1	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	66	$a = 3,168$ $c = 3,529$
	Si	<i>cF8/1</i>	6	$a = 5,420$
	$ZrSi_2$	<i>oC12/1</i>	26	$a = 3,724$ $b = 14,748$ $c = 3,683$
	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	2	—
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	62	$a = 3,166$ $c = 3,526$
2	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	2	—
	$ZrSi_2$	<i>oC12/1</i>	36	$a = 3,702$ $b = 14,736$ $c = 3,667$
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	94	$a = 3,168$ $c = 3,529$
3	ZrB_{12}	<i>cF52/1</i>	3	$a = 7,410$
	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	3	—

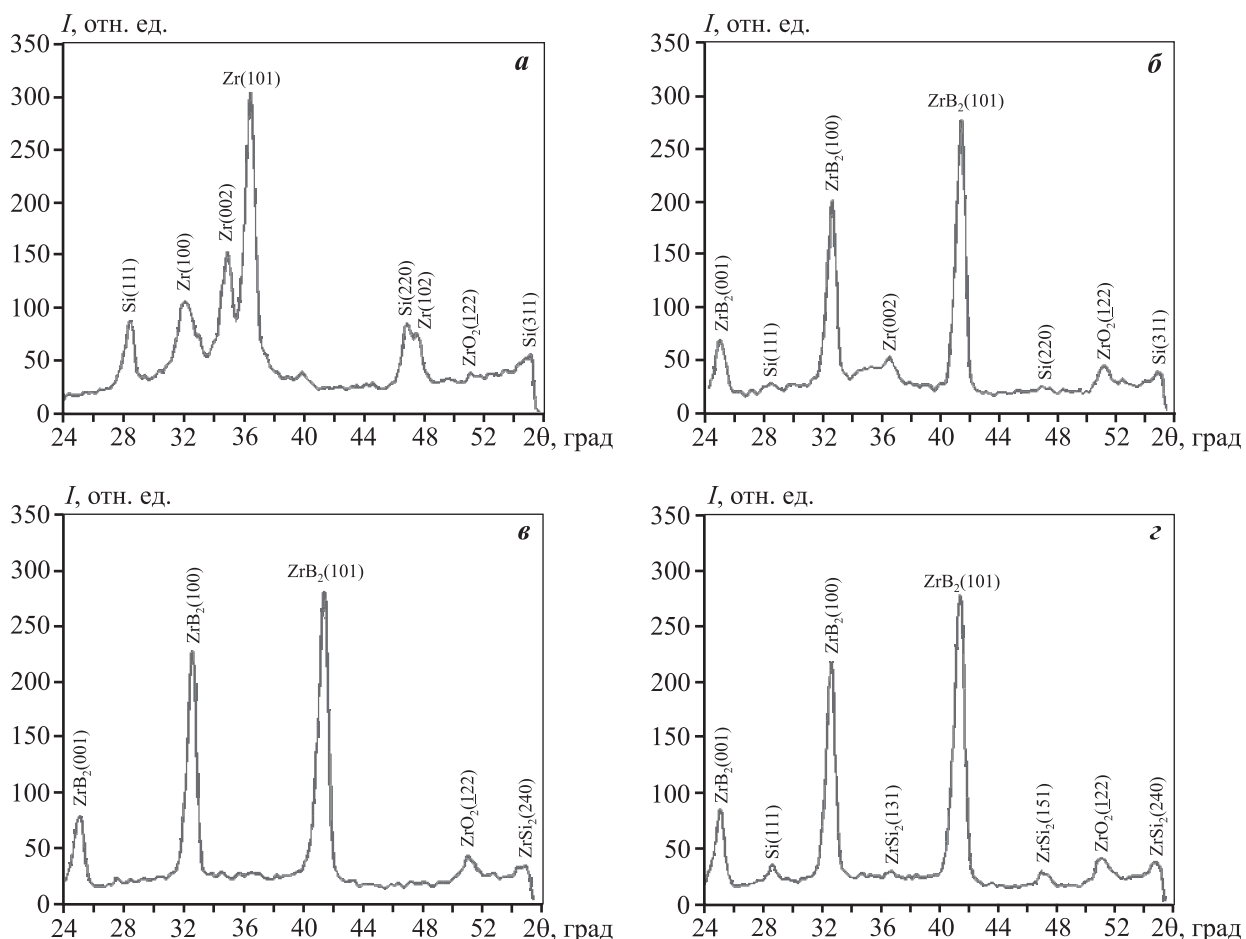


Рис. 4. Выборочная последовательность дифрактограмм процесса горения смеси 1

Время после начала реакции: а – 0,0÷0,5 с (исходная шихта); б – 0,5÷1,0 с; в – 1,0÷1,5 с; з – 1,5÷2,0 с (конечный продукт)

ных линий Zr и Si в данный момент времени не наблюдается.

При $\tau = 1,5 \pm 2,0$ с на дифрактограмме отмечены линии ZrB_2 и $ZrSi_2$ (см. рис. 4, з), а также самостоятельные линии кристаллизовавшегося непрореагировавшего кремния.

Стадийность фазообразования в системе Zr–Si–B связана с изменением свободной энергии Гиббса образования соединений ZrB_2 и $ZrSi_2$, которая составляет 283,3 и 154,6 кДж/моль соответственно (при $T = 2000$ К). Таким образом, образование ZrB_2 термодинамически наиболее выгодно.

Результаты РФА продуктов синтеза, полученных по технологии силового СВС-компактирования, представлены на рис. 5, данные полуколичественного анализа — в табл. 3.

Видно, что, в отличие от расчетного равновесного фазового состава (см. табл. 2), среди продуктов синтеза состава 2 нет силицида Zr_5Si_3 . Это подтверждает предположение о том, что термоди-

намическая устойчивость и топология фазовой диаграммы Zr–Si не позволяют проводить достоверное прогнозирование фазообразования продуктов СВС [29]. В условиях силового СВС-компактирования смесей 1 и 2 образуется только стабильный дисилицид $ZrSi_2$, метастабильных фаз не обнаружено. Образование $ZrSi_2$ в продуктах синтеза состава 1 и ZrB_2 в случае смеси 3 может быть связано с микрогетерогенностью шихты. В составе всех образцов также присутствует фаза оксида ZrO_2 .

На рис. 6 приведена микроструктура компактной СВС-керамики.

На микрофотографиях поперечного шлифа образца состава 1 (см. рис. 6, а) различимы светлые ограниченные зерна диборида циркония ZrB_2 размером порядка 1–5 мкм, серая матрица $ZrSi_2$ и кремний. Оксид циркония ZrO_2 расположен в порах. На микрофотографиях образца состава 2 (см. рис. 6, б) видны две фазы — ограниченные зерна ZrB_2 размером 1–5 мкм, расположенные в серой матри-

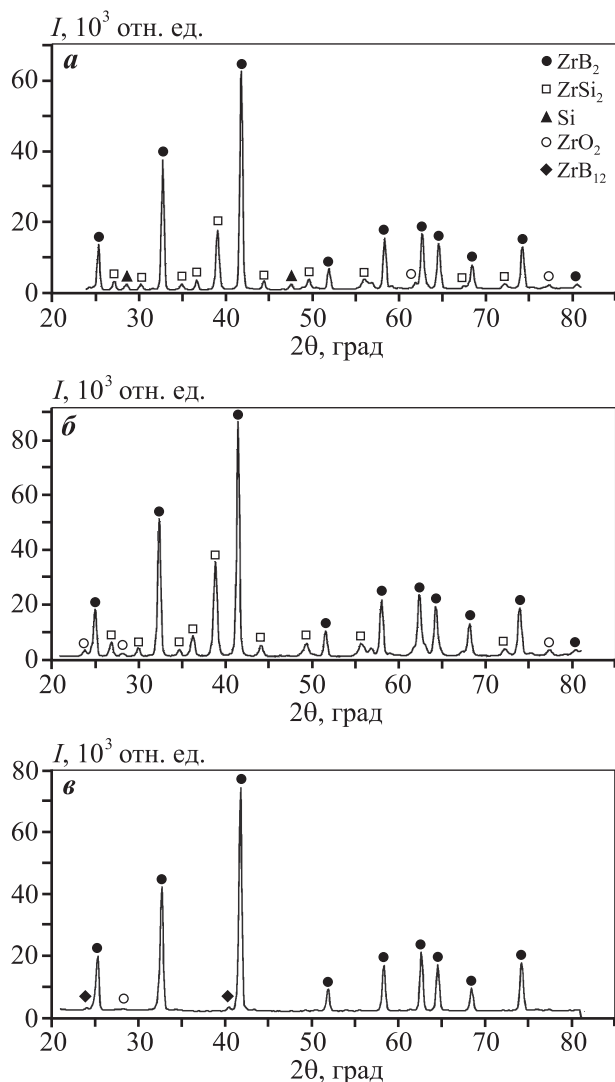


Рис. 5. Дифрактограммы компактных продуктов синтеза составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

це $ZrSi_2$. На рис. 6, в приведена микроструктура поперечного шлифа образца состава 3. Основной структурной составляющей является диборид циркония ZrB_2 , представленный округлыми зёрнами размером порядка 10–20 мкм.

Кинетика высокотемпературного окисления и свойства керамики

Образцы, приготовленные из компактных продуктов синтеза, отжигали на воздухе при температуре 1200 °С в течение 30 ч. На рис. 7 представлены кинетические кривые окисления в виде зависимостей удельного привеса на единицу площади поверхности образца от времени отжига.

Наиболее интенсивный прирост массы у образцов всех трех составов наблюдается в течение

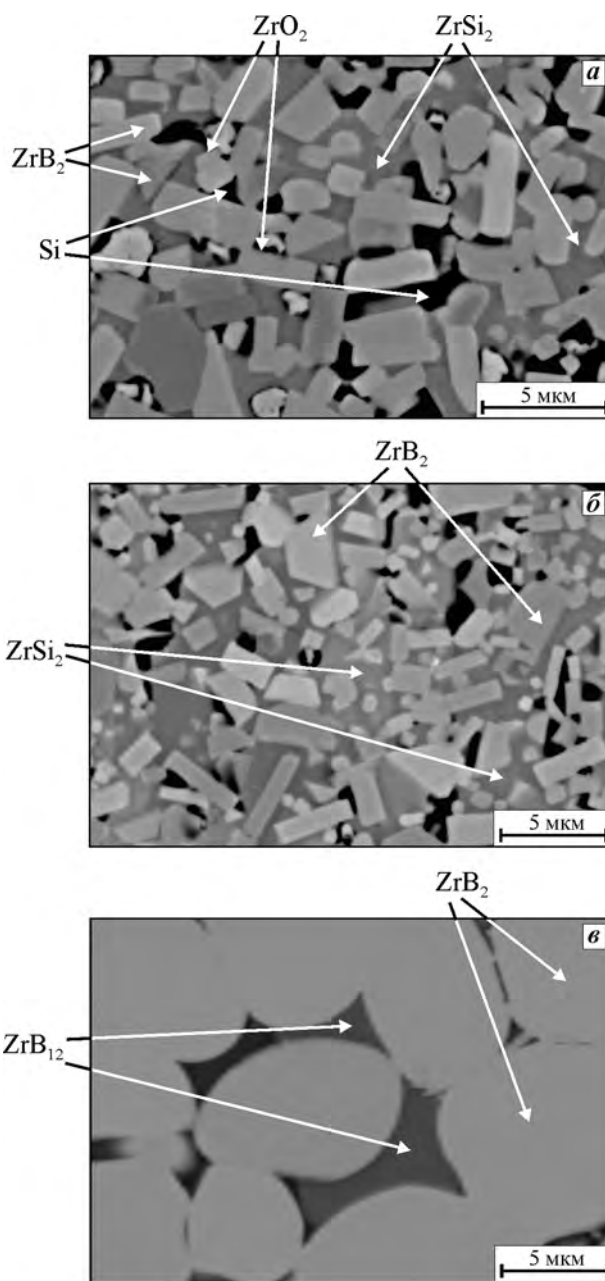
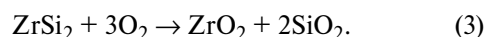
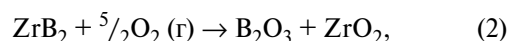


Рис. 6. Микроструктура компактной СВС-керамики составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

первых 15 мин окисления (см. рис. 7, а, б). На поверхности образцов в зависимости от состава происходит формирование оксидных пленок $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$ по следующим химическим реакциям [20, 21]:



Кроме того, в некоторых случаях при данной

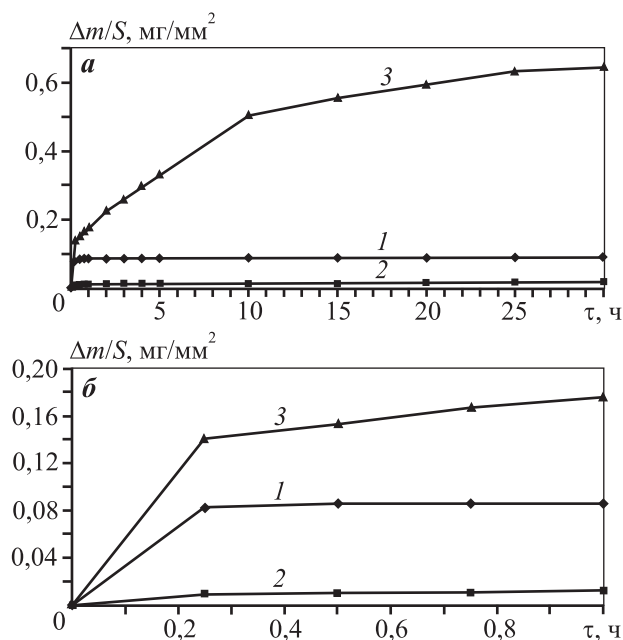


Рис. 7. Кинетические кривые окисления образцов СВС-керамики составов 1–3 при температуре 1200 °С в течение 30 ч (а) и начального 1 ч (б)

температуре возможно формирование пленки сложного оксида $ZrSiO_4$ [32]:



Пленка $ZrSiO_4$ способна залечивать трещины в боросиликатной окалине $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$ и препятствовать диффузии кислорода в глубь материала образцов [32]. В интервале температур 1200–1500 °С также возможна обратная реакция разложения $ZrSiO_4$ на SiO_2 и ZrO_2 [33]. В случае образцов составов 1 и 2 прирост массы практически отсутствует уже после 1 ч испытаний, так как оксидные слои препятствуют проникновению кислорода и улетучиванию оксида B_2O_3 [20, 21] даже при длительных выдержках (рис. 7, а).

Наиболее интенсивный прирост массы наблюдается у состава 3 (см. рис. 7). Видимо, это обусловлено отсутствием в его структуре кремния, который способствует формированию оксида SiO_2 [17–21]. Также в образцах 3 вероятно глубинное окисление. Это связано не только с остаточной пористостью, но и с несплошностью оксидных пленок $ZrO_2-B_2O_3$ вследствие различия коэффициентов термического расширения и улетучивания B_2O_3 [17–21]. В случае образцов составов 1 и 2 кремний способствует формированию боросиликатной окалины $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$ и препятствует проникновению кислорода в глубь материала.

Несмотря на некоторую потерю массы по причине испарения оксида бора B_2O_3 , привес образца состава 3 наблюдается на протяжении всех 30 ч испытаний за счет увеличения толщины оксидных слоев (см. рис. 7, а).

На рис. 8 приведены линейные зависимости удельного привеса образцов на единицу площади их поверхности от времени выдержки (спрямление кривых окисления), по которым были рассчитаны скорости окисления ($v_{ок}$) компактной СВС-керамики. Величину $v_{ок}$ определяли графически по значению $tg\alpha$ представленных прямых для двух периодов испытаний: в течение начального 1 ч и последующего времени (от 1 до 30 ч).

В табл. 4 представлены значения $v_{ок}$ для двух периодов испытаний: в течение начального 1 ч и последующего времени. Показатели $v_{ок}$ для всех трех составов выше на первом участке (см. рис. 8, а)

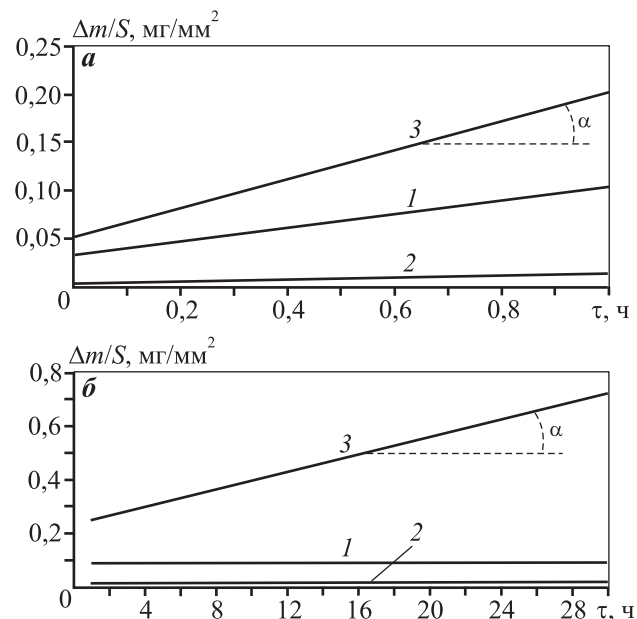


Рис. 8. Прямые окисления компактных продуктов синтеза составов 1–3 при температуре 1200 °С для расчета скорости окисления $v_{ок} = tg\alpha$ в течение 1 ч испытаний (а) и 1–30 ч (б)

Таблица 4. Скорость окисления синтезированной компактной керамики Zr–B–(Si) при испытаниях на жаростойкость

Состав	$v_{ок}$, мг/ч	
	1 ч	1–30 ч
1	0,0702	0,0001
2	0,0102	0,0001
3	0,1505	0,0164

ввиду интенсивного формирования оксидных слоев. Далее значения $v_{ок}$ значительно снижаются (см. рис. 8, б), интенсивность окисления падает за счет уменьшения коэффициента диффузии кислорода через оксидный слой, что особенно заметно по величине скоростей окисления составов 1 и 2. При этом для образцов состава 2 характерен самый низкий уровень $v_{ок}$. Вероятно, это можно объяснить отсутствием свободного кремния в их структуре: связанный в $ZrSi_2$ кремний окисляется исключительно на поверхности образцов в отличие от участков свободного кремния, которые могут окисляться на большую глубину при доступе кислорода. Скорости окисления образцов состава 3 имеют наиболее высокие значения из-за отсутствия эффективных диффузионно-барьерных пленок SiO_2 и $ZrSiO_4$. Тем не менее $v_{ок}$ этих образцов после 1 ч испытаний снижается примерно на порядок.

На рис. 9 представлена микроструктура образцов состава 1 после 30 мин и 30 ч испытаний на жаростойкость. Для некоторых участков поверхности характерно глубинное окисление. В первую очередь окисляется несвязанный кремний. «Незакрытый» кремний может окисляться по значительной глубине образца в тех участках, в которых доступ кислорода не ограничен и не перекрыт фазами ZrB_2 и $ZrSi_2$. Поэтому точно определить общую толщину приповерхностного окисленного слоя в образцах затруднительно. Связанный в $ZrSi_2$ кремний окисляется исключительно на поверхности образцов. В некоторых участках заметен неокисленный свободный кремний, доступ кислорода к которому мог быть ограничен диборидом и дисилицидом циркония (серые области, «окруженные» кольцами из частиц ZrB_2 или $ZrSi_2$). По результатам РФА образцов после испытаний на жаростойкость в течение 0,5 и 30 ч количество неокисленного кремния составляет 9 и 6 % соответственно (табл. 5). Также по данным РФА в структуре окисленных слоев этих образцов присутствует сложный оксид $ZrSiO_4$ в количестве 8 и 17 % соответственно. Определить локальность этой фазы весьма затруднительно, так как данный оксид визуально и по данным энергодисперсионной спектроскопии можно спутать со смесью оксидов ZrO_2 и SiO_2 ввиду широкой области возбуждения детектора электронного микроскопа.

Для образцов состава 2 после испытаний на жаростойкость (рис. 10) не характерно глубинное окисление ввиду отсутствия свободного кремния

в составе и низкой пористости. В первую очередь окисляется $ZrSi_2$ с образованием последовательно расположенных слоев из SiO_2 (толщиной 2,5–

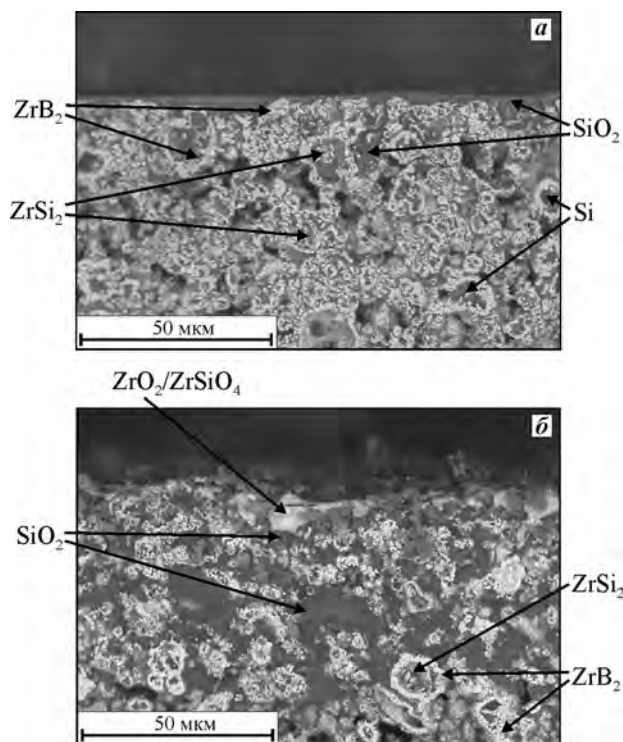


Рис. 9. Микроструктура поверхностных слоев окисленного образца состава 1 после испытаний на жаростойкость в течение 30 мин (а) и 30 ч (б)

Таблица 5. Результаты РФА поверхности компактных продуктов синтеза состава 1 после испытаний на жаростойкость

Выдержка, ч	Фаза	Символ Пирсона	Доля, мас. %	Период решетки, Å
0,5	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	4	—
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	60	$a = 3,168$ $c = 3,529$
	$ZrSiO_4$	<i>tI24/3</i>	8	—
	Si	<i>cF8/1</i>	9	$a = 5,419$
	SiO_2	<i>tP12/1</i>	19	$a = 5,007$ $c = 6,966$
30	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	3	—
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	44	$a = 3,169$ $c = 3,528$
	$ZrSiO_4$	<i>tI24/3</i>	17	$a = 6,600$ $c = 5,978$
	Si	<i>cF8/1</i>	6	$a = 5,419$
	SiO_2	<i>tP12/1</i>	30	$a = 5,014$ $c = 6,906$

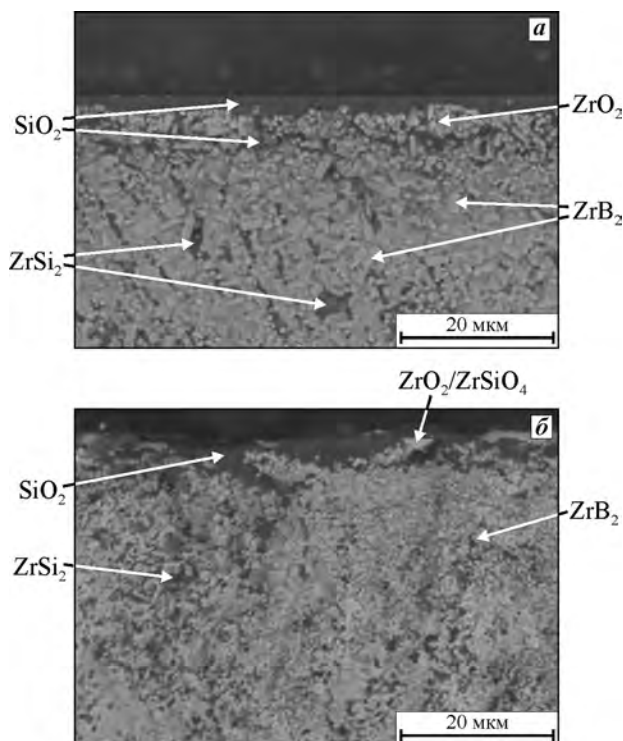


Рис. 10. Микроструктура поверхностных слоев окисленных образцов состава 2 после испытаний на жаростойкость в течение 30 мин (а) и 30 ч (б)

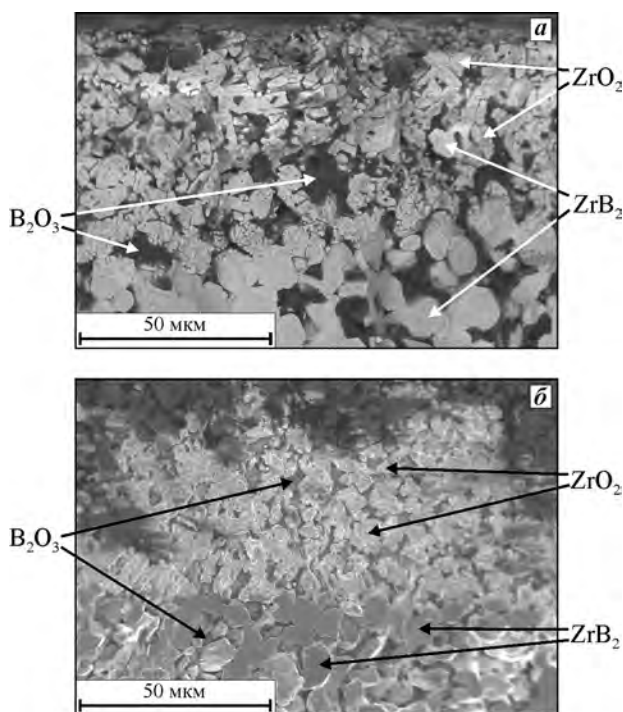


Рис. 11. Микроструктура поверхностных слоев образцов состава 3 после испытаний на жаростойкость в течение 30 мин (а) и 30 ч (б)

4,0 мкм) и ZrO_2 (4–5 мкм). Связанный в дисилицид кремний окисляется исключительно на поверхности. Неокисленные участки приповерхностных слоев представлены ограниченными зернами ZrB_2 , распределенными в матрице $ZrSi_2$. Аналогично образцам состава 1 на поверхности образцов состава 2 после испытаний на жаростойкость в течение 0,5 и 30 ч (табл. 6) присутствует сложный оксид $ZrSiO_4$ в количестве 13 и 22 % соответственно. Определить локальность этой фазы также затруднительно.

На рис. 11 представлена микроструктура образцов состава 3 после высокотемпературного окисления ($t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$) продолжительностью 30 мин и 30 ч. Более крупные округлые зерна ZrB_2 в структуре образцов 3 окисляются менее интенсивно, а глубинное окисление с учетом низкой пористости образцов незначительно. Кислород и оксиды сосредоточены в поверхностном слое толщиной 50–60 мкм. Темные области представляют собой фазу B_2O_3 . Из-за отсутствия сплошной пленки SiO_2 в образцах этого состава с увеличением времени выдержки от 0,5 до 30 ч концентрация кислорода в поверхностном слое повышается. Единственной

Таблица 6. Результаты РФА поверхности компактных продуктов синтеза состава 2 после испытаний на жаростойкость

Выдержка, ч	Фаза	Символ Пирсона	Доля, мас. %	Период решетки, Å
0,5	ZrO_2	$mP12/3$	59	$a = 5,149$ $b = 5,196$ $c = 5,320$ $\beta = 99,153$
	ZrB_2	$hP3/4$	19	$a = 3,170$ $c = 3,530$
	$ZrSiO_4$	$tI24/3$	13	$a = 6,597$ $c = 6,015$
	SiO_2	$tP36/3$	9	$a = 7,459$ $c = 8,510$
30	ZrO_2	$mP12/3$	23	$a = 5,152$ $b = 5,189$ $c = 5,319$ $\beta = 98,865$
	ZrB_2	$hP3/4$	32	$a = 3,169$ $c = 3,529$
	$ZrSiO_4$	$tI24/3$	22	$a = 6,600$ $c = 5,987$
	SiO_2	$tP12/1$	23	$a = 5,023$ $c = 6,900$

Таблица 7. Физические свойства синтезированной компактной керамики Zr–B–(Si)

Состав	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	$P_{\text{ост}}$, %	HV , ГПа
1	4,6	2,7	14,2
2	4,9	5,2	13,2
3	4,5	5,8	9,6

фазой на поверхности окисленного образца является ZrO_2 .

В табл. 7 представлены некоторые физические свойства синтезированной компактной керамики. Можно отметить, что образцы обладают низкой остаточной пористостью и характеризуются достаточно высокой твердостью, сопоставимой с твердостью конструкционной керамики. Полученные в виде дисков керамические образцы составов Zr–Si–B и Zr–B могут найти применение в технологии магнетронного напыления износостойких защитных покрытий, при окислении которых образуются оксидные слои ZrO_2 и SiO_2 – ZrO_2 с повышенной эрозионной, коррозионной и абразивной стойкостью.

Выводы

1. Изучена кинетика процесса горения смесей Zr–Si–B. Отмечены единый механизм горения и неизменная стадийность химических превращений в широком интервале температур. Для состава 1, рассчитанного на образование 80 % ZrB_2 и 20 % свободного кремния, увеличение T_0 на 300 К приводит к незначительному росту T_r , а наиболее чувствительной характеристикой является U_r . Для состава 2, рассчитанного на образование ZrB_2 и $ZrSi_2$ в соотношении 1 : 1, повышение T_0 на 300 К обуславливает более значительный рост T_r на ~400 К, при этом скорость горения увеличивается в меньшей степени.

Определены значения эффективной энергии активации процесса горения для смесей 1 и 2, которые составили 63 и 130 кДж/моль соответственно. Полученные значения свидетельствуют о лимитирующей роли жидкофазных процессов взаимодействия.

2. С помощью метода динамической дифрактографии изучена стадийность химических превращений на примере состава 1. Первоначально образуется фаза ZrB_2 , и лишь спустя 0,5 с — фаза $ZrSi_2$. Далее кристаллизуется непрореагировавший кремний.

3. По технологии силового СВС-компактирования получена перспективная для высокотем-

пературных применений керамика. Основными структурными составляющими продуктов синтеза составов 1 и 2 являются ZrB_2 и $ZrSi_2$, в структуре образцов состава 1 также присутствует Si. Продукты синтеза состава 3, рассчитанного на образование 100 % ZrB_2 , представлены диборидом ZrB_2 и незначительным количеством бориды ZrB_{12} .

4. СВС-керамика характеризуется высокой жаростойкостью. В результате высокотемпературного окисления образцов составов 1 и 2 на их поверхности формируется боросиликатная окалина SiO_2 – ZrO_2 –(B_2O_3), а также сложный оксид $ZrSiO_4$, служащие эффективным диффузионным барьером, препятствующим проникновению кислорода в глубь материала. В случае образцов состава 3 защитные оксидные слои представлены преимущественно B_2O_3 и ZrO_2 . По кинетическим кривым окисления определены скорости окисления образцов трех составов в интервале до 30 ч. После 1 ч испытаний значения $v_{\text{ок}}$ значительно уменьшаются (на 1–2 порядка), к этому моменту на поверхности образцов уже сформированы стабильные оксидные слои, интенсивность окисления падает за счет снижения диффузии кислорода в глубь материала. Образцы состава 2 имеют наименьшую скорость окисления.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. (проект № К2-2014-012).

Литература/References

1. Sha J.J., Li J., Wang S.H., Wang Y.C., Zhang Z.F., Dai J.X. Toughening effect of short carbon fibers in the ZrB_2 – $ZrSi_2$ ceramic composites. *Mater. Design*. 2015. Vol. 75. P. 160–165.
2. Paul A., Jayaseelan D.D., Venugopal S., Zapata-Solvas E., Binner J., Vaidhyanathan B., Heaton A., Brown P., Lee W.E. UHTS composites for hypersonic applications. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2012. Vol. 91. P. 22–29.
3. Czelusniak T., Amorim F.L., Higa C.F., Lohregel A. Development and application of new composite materials as EDM electrodes manufactured via selective laser sintering. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2014. Vol. 72. P. 1503–1512.
4. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmis G.E., Ellery D.T. Highstrength zirconium diboride-based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87. P. 1170–1172.
5. Sciti D., Guicciardi S., Silvestroni L. SiC chopped fibers reinforced ZrB_2 : effect of the sintering aid. *Scr. Mater.* 2011. Vol. 64. P. 769–772.
6. Sciti D., Silvestroni L., Saccone G., Alfano D. Effect of different sintering aids on thermo-mechanical properties

- and oxidation of SiC fibers-reinforce ZrB₂ composites. *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 137. P. 834–842.
7. Guo S.Q., Kagawa Y., Nishimura T. Mechanical behavior of two-step hotpressed ZrB₂-based composites with ZrSi₂. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 787–794.
 8. Wang H.L., Wang C.A., Yao X.F., Fang D.N. Processing and mechanical properties of zirconium diboride-based ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. P. 1992–1997.
 9. Pastor H. Metallic borides: preparation of solid bodies — sintering methods and properties of solid bodies. In: *Boron and refractory borides*. Ed. V.I. Matkovich. N.Y.: Springer-Verlag, 1977. P. 454–493.
 10. Silvestroni L., Sciti D. Densification of ZrB₂–TaSi₂ and HfB₂–TaSi₂ ultrahigh-temperature ceramic composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. P. 1920–1930.
 11. Sciti D., Guicciardi S., Silvestroni L. Are short Hi-Nicalon SiC fibers a secondary or a toughening phase for ultra-high temperature ceramics. *Mater. Design.* 2014. Vol. 55. P. 821–829.
 12. Yang F.Y., Zhang X.H., Han J.C., Du S.Y. Processing and mechanical properties of short carbon fibers toughened zirconium diboride-based ceramics. *Mater. Design.* 2008. Vol. 29. P. 1817–1820.
 13. Lin J., Zhang X.H., Wang Z., Han W.B., Jin H. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂–SiC–ZrO₂ ceramics with different sintering temperatures. *Mater. Design.* 2012. Vol. 34. P. 853–856.
 14. Sha J.J., Wei Z.Q., Li J., Zhang Z.F., Yang X.L., Zhang Y.C., Dai J.X. Mechanical properties and toughening mechanism of WC-doped ZrB₂–ZrSi₂ ceramic composites by hot pressing. *Mater. Design.* 2014. Vol. 62. P. 199–204.
 15. Sciti D., Guicciardi S., Bellosi A. Properties of a pressureless-sintered ZrB₂–MoSi₂ ceramic composite. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 7. P. 2320–2322.
 16. Guo S.Q., Kagawa Y., Nishimura T., Tanaka H. Pressureless sintering and physical properties of ZrB₂-based composites with ZrSi₂ additive. *Scr. Mater.* 2008. Vol. 58. P. 579–582.
 17. Yu-Lei Zhang, He-Jun Li, Zhi-Xiong Hu, Jin-Cui Ren, Ke-Zhi Li. Microstructure and oxidation resistance of Si–Mo–B coating for C/SiC coated carbon/carbon composites. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 72. P. 150–155.
 18. Feng T., Li H.J., Shi X.H., Yang X., Li Y.X., Yao X.Y. Sealing role of B₂O₃ in MoSi₂–CrSi₂–Si/B-modified coating for C/C composites. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 60. P. 4–9.
 19. Grigoriev O., Galanov B., Lavrenko V., Panasyuk A., Ivanov S., Koroteev A., Nickel K. Oxidation of ZrB₂–SiC–ZrSi₂ ceramics in oxygen. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 2397–2405.
 20. Silvestroni L., Landi E., Bejtka K., Chiodoni A., Sciti D. Oxidation behavior and kinetics of ZrB₂ containing SiC chopped fibers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 4377–4387.
 21. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 83. P. 281–291.
 22. Makarov A.V., Bagarat'yan N.V., Zbezhneva S.G., Aleshko-Ozhevskaya L.A., Georgobiani T.P. Ionizatsiya i fragmentatsiya molekul B₂O₂ i BO pri elektronnom udare [The ionization and fragmentation of the molecules B₂O₂ and BO at electronic blow]. *Vestnik MGU. Ser. Khimiya.* 2000. Vol. 41. No. 4. P. 227–230.
 23. Eremina E.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Rogachev A.S., Kochetov N.A. Obtaining the composite MoB material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of Mo–10%B mixture. *Chem. Sustain. Develop.* 2005. Vol. 13. P. 197–204.
 24. Khanraa A.K., Pathak L.C., Godkhindi M.M. Double SHS of ZrB₂ powder. *J. Mater. Proc. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 386–390.
 25. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov M., Yukhvid V.I. Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Promissory materials and processes of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow: MISIS, 2011.
 26. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridova T.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 6541–6552.
 27. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis. N.Y.: Taylor and Francis, 2015.
 28. Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 16299–16308.
 29. Bertolino N., Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A. Combustion synthesis of Zr–Si intermetallic compounds. *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 288. P. 238–248.
 30. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S., Kochetov N.A., Patsera E.I., Sachkova N.V. Characteristic properties of combustion and structure formation in the Ti–Ta–C system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 404–413.
 31. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 8885–8893.
 32. Yu Y., Luo R., Xiang Q., Zhang Y., Wanga T. Antioxidation properties of a BN/SiC/Si₃N₄–ZrO₂–SiO₂ multi-layer coating for carbon/carbon composites. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 277. P. 7–14.
 33. Liu J., Cao L.-Y., Huang J.-F., Xin Y., Yang W.-D., Fei J., Yao C.-Y. A ZrSiO₄/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 3270–3274.