*УДК 66.017:* [*661.883*](https://www.teacode.com/online/udc/66/661.883.html)

**Е.Н. Портнова**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия

**СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ**

**(Обзор)**

*В данной статье рассмотрены основные методы улучшения механических свойств керамических материалов на основе диборидов циркония и гафния, таких как прочность и вязкость разрушения. Особое внимание уделено оценке влияния способа спекания, а также вводимых в порошковую композицию добавок, в частности твердых волокон, порошкообразных частиц второй фазы и «вискерсов», на механические характеристики спеченной керамики. На основе анализа литературных данных показано, что метод искрового плазменного спекания (SPS) позволяет получать керамические образцы с повышенными механическими характеристиками за счет их высокой плотности и низкой дефектности. Кроме того добавление в керамику нитевидных кристаллов или волокон карбида кремния может повысить коэффициент трещиностойкости спеченного материала до 6,0–8,5 МПа×м1/2. Данные выводы могут быть полезны при разработке ультравысокотемпературных керамических материалов.*

**Ключевые слова:** диборид циркония, диборид гафния, ультравысокотемпературная керамика, трещиностойкость, механическая прочность.

**E.N. Portnova**

Perm State University, Perm, Russia

**METHODS TO IMPROVE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CERAMICS ON THE BASIS OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM DIBORIDES**

**(Review)**

*This paper describes the main methods for improving the mechanical properties of ceramic materials based on zirconium and hafnium diborides, such as strength and crack resistance. Particular attention is paid to the influence of the sintering method, as well as additives introduced into the powder composition, in particular hard fibers, second-phase powder particles and “whiskers”, on the mechanical characteristics of the ceramics. On the basis of the analysis of literature data, it is shown that the spark plasma sintering (SPS) method allows to obtain ceramic samples with increased mechanical characteristics due to their high density and low defects. The addition of silicon carbide filamentous crystals or fibers to the ceramics can increase the crack resistance of the sintered material up to 6.0–8.5 MPa×m1/2. These conclusions can be useful in the development of ultra-high-temperature ceramic materials.*

**Key words:** zirconium diboride, hafnium diboride, ultra-high temperature ceramics, crack resistance, mechanical strength.

**Введение**

В последнее время всё большее внимание исследователей привлекают бескислородные керамические материалы, такие как бориды, карбиды, нитриды металлов IV-Vб подгрупп Периодической системы. Из-за сильных химических связей бориды, карбиды и нитриды обладают высокой термостабильностью [1]. Уникальные свойства, присущие данным материалам, одно из которых – высокая окислительная стойкость при температурах более 2000 оС, позволили выделить их в отдельную группу – ультравысокотемпературные керамические материалы (УВТК) [2, 3, 4]. Среди УВТК более устойчивым к окислению в экстремальных условиях является диборид гафния наряду с диборидом циркония [5]. Кроме того, среди других керамик бориды циркония и гафния обладают более высокой теплопроводностью, что обуславливает их стойкость к термоудару [6]. Области применения в частности борида циркония – это изготовление чехлов высокотемпературных термопар, нагревателей высокотемпературных электропечей сопротивления, испарителей и лодочек для вакуумной металлизации, тиглей для прецизионной металлургии и т.д. [7]. Однако наиболее перспективно применение керамики на основе ZrB2 и HfB2 в аэрокосмической отрасли [1], где требуются материалы, выдерживающие ультравысокие температуры до 3000оС в окислительной среде.

При получении керамик на основе диборидов циркония и гафния вводят такие добавки как SiC, MoSi2, ZrSi2, TaSi2, TaB2 , LaB6, La2O3, Y2O3 [8, 9, 10, 11, 12]. Их наличие, как описано в статье [13], должно способствовать образованию при высокотемпературном окислении более стойких и прочных поверхностных защитных структур, чем у монолитной керамики. Кроме того введенные в шихту добавки активируют процесс спекания и позволяют добиться получения материала высокой плотности. Однако керамические материалы имеют ряд недостатков, основной из которых это высокая хрупкость. Поэтому интерес представляет рассмотреть методы увеличения трещиностойкости УВТК материалов, а также их прочностных характеристик.

Механические свойства керамического материала, как правило, зависят от ряда факторов [14, 15]:

- пористости;

- размера зерна;

- наличия армирующих добавок;

- наличия стеклофазы в структуре материала и др.

Влиять на свойства керамики, в том числе и УВТК, можно с помощью выбора технологии получения керамики и вводимых в спекаемый материал добавок.

**Получение керамики на основе диборидов циркония и гафния**

Керамику на основе боридов циркония и гафния получают с использованием традиционных методов производства керамики, включая такие этапы как измельчение и смешивание исходных порошковых компонентов, холодное формование заготовки, спекание готового изделия и механическая обработка [14]. Из-за сильных ковалентных связей и низкого коэффициента самодиффузии в чистом виде порошки боридов циркония и гафния спекаются при температурах более 1950 оС [2, 4, 16].

Получение УВТК возможно несколькими методами:

1. *Обычное спекание (без приложения давления*).

Обычным спеканием называют нагрев и выдержку порошковой формовки с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств. В процессе спекания порошок превращается в прочное порошковое тело со свойствами, приближающимися к свойствам компактного (беспористого) материала. Материалы на основе боридов циркония и гафния с высокой плотностью могут быть получены методом обычного спекания без приложения давления с добавлением дисилицида молибдена в количестве 5–10 об. % [9]. Минусом данного метода является длительное время спекания, при котором происходит рост зерна, что может негативно повлиять на механические свойства готового изделия.

1. *Горячее прессование*

Горячее прессование представляет собой совмещение процессов спекания и формования порошков в пресс-формах, которые нагреваются до необходимой температуры. Добавка нитрида кремния в количестве 2,5 масс. % позволяет получить керамику на основе диборида циркония высокой плотностью методом горячего прессования при 1700 оС [9].

1. *Искровое плазменное спекание*

Современным методом изготовления керамических материалов является искровое плазменное спекание (SPS – Spark Plasma Sintering), позволяющее получать материалы мелкозернистой структуры с минимальной пористостью [9, 8, 12]. Технологически процесс искрового плазменного спекания близок к горячему прессованию. Отличие состоит в том, что нагрев порошка в процессе SPS происходит за счет приложения электрического напряжения [15].

Преимуществами метода SPS по сравнению с традиционными методами являются:

- спекание материалов в кратчайшее время: в течение нескольких минут;

- температура, необходимая для получения материала постоянной плотности, значительно ниже;

- возможность спекать тугоплавкие материалы с минимальным содержанием спекающих добавок или без них.

В работе [15], описывающей керамические материалы на основе карбида и нитрида кремния, сообщается, что керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, за счет высокой плотности и низкой дефектности характеризуется высокими значениями коэффициента трещиностойкости. Также при SPS за счет высокоскоростного нагрева роста зерен практически не происходит, что положительно сказывается на прочностных характеристиках керамики [15, 17].

**Механические свойства**

Некоторые свойства спеченной керамики на основе боридов циркония и гафния представлены в таблице.

В работе [18] был получен материал ZrB2–SiC с относительной плотностью 97,8% обычным спеканием при температуре 2000 оС в течение 2 ч выдержки. Прочность и трещиностойкость данного материала составили 403,1±27 МПа и 4,3±0,3 МПа×м1/2, соответственно.

В работе [19] проводили спекание композиций HfB2–30об.%SiC–2об.%TaSi2 методом SPS при 2100 оС в течение 3-х минут. Отмечено возникновение термических напряжений при двухминутном охлаждении образца до 1000 оС после стадии высокотемпературной выдержки, их наличие способствует образованию микротрещин. Такая особенность обуславливает проблему механической обработки, при которой возникают трещины, снижающие прочностные свойства. С другой стороны, термические остаточные напряжения в материале после SPS повышают вязкость разрушения, по сравнению с горячепрессованными образцами [19].

Вязкость разрушения керамики может быть увеличена путем внедрения второй фазы, которая препятствуют распространению трещин. К таким вторым фазам, в частности, относятся включения пластичной (металлической) фазы [20] или твердые волокна [21], а также порошкообразные частицы второй фазы и «усы» (вискерсы) [22, 23, 24].

В работе [25] отмечается, что добавка SiC улучшает вязкость разрушения благодаря утончению зерна. Также введение в матрицу удлиненных упрочняющих частиц, таких как нитевидные кристаллы или волокна SiC, способствуют увеличению вязкости разрушения до 6,6–8,5 МПа×м1/2 [25]. В работе исследовано влияние условий помола порошковой композиции на физико-механические характеристики керамики на основе борида циркония, упрочненной рублеными волокнами карбида кремния. Выявлено, что условия помола (скорость, время, мелющая среда) не оказывают влияния на трещиностойкость и твердость полученных композитов, которые имели значения от 5,1 до 5,5 МПа×м1/2 и от 11,8 до 13,9 ГПа соответственно. Трещиностойкость при упрочнении рублеными волокнами карбида кремния выросла на 45 % по сравнению с неармированной керамикой. Однако прочность на изгиб имела разные значения в зависимости от условий помола и варьировалась от 355 до 415 МПа, что оказалось ниже прочности неармированного материала. Было предположено, что источником разрушения являются агрегаты волокон SiC.

Согласно патенту US8409491 «прочный ультравысокотемпературный керамический композит, состоящий из зерен УВТК материала (матрица), такого как HfB2, ZrB2 или другого борида, карбида или нитрида, окруженных равномерно распределенными игольчатыми трубками или волокнами с высоким соотношением длина/диаметр, например SiC, получают путем однородного смешивания порошка УВТК и пре-керамического полимера с последующей термической консолидацией смеси методом горячего прессования». Игольчатые упрочняющие волокна могут составлять 5–30об.% в полученном материале [26].

Есть сведения о получении многофазного керамического материала, содержащего борид циркония с равномерным распределением зерен по размеру, трещиностойкостью 3,5–7,5 МПа×м1/2 и прочностью на изгиб 250–700 МПа [27].

В работе [3] вводили порошок карбида титана и углеродные нанотрубки (CNT) для увеличения твердости и трещиностойкости керамики на основе карбида циркония. Были получены композиты ZrC–TiC и ZrC-TiC–CNT плотностью более 98% с помощью искрового плазменного спекания при 1750 и 1850оС при давлении 40 МПа в течение выдержки 300 с. Добавка 1 масс. % углеродных нанотрубок позволила понизить температуру спекания с 1800 до 1750 оС. 0,5 масс. % углеродных нанотрубок увеличивает трещиностойкость на ~ 43% – с 3,5 до 5 МПа×м1/2 для УВТК с 20 об. % TiC. Дальнейшее увеличение содержания CNT в композите приводит к снижению механических свойств из-за возникновения агломератов.

В работе [10] в УВТК на основе борида циркония вводили 2–6 об. % нанопластин графена с последующей консолидацией методом искрового плазменного спекания. Композиты, упрочненные 6 % графена показали наибольшие значения прочности на изгиб и трещиностойкости по сравнению с монолитным боридом циркония: 316 МПа и 2,8 МПа×м1/2, соответственно.

Для увеличения трещиностойкости композит ZrB2–SiC упрочняли однонаправленными углеродными волокнами с последующим горячим прессованием [28]. При этом углеродные волокна предварительно покрывали пироуглеродом различной толщины или карбидом кремния, конструируя тем самым межфазную зону между углеродным волокном и матрицей. Композиты, армированные углеродными волокнами с покрытием из пироуглерода, показали заметное улучшение механических свойств: прочность на изгиб 309,6 МПа и трещиностойкость 6,72 МПа×м1/2 при толщине покрытия из пироуглерода 0,1 и 0,7 мкм, соответственно.

Также известно, что добавки наноразмерных порошков способствуют активации спекания керамики, понижению температуры спекания, а также улучшают механические свойства спеченного материала [29-31, 32]. В работе [31] авторы использовали золь-гель технологию для получения композита ZrB2–ZrC, где наночастицы карбида циркония формировались на поверхности порошка борида циркония из геля ZrO2/xC в результате карботермической реакции при 1450 оС:

ZrO2 + 3C = ZrC + 2CO(г)

Далее композицию спекали при 1800 оС методом искрового плазменного спекания.

**Выводы**

Таким образом, использование для спекания керамики на основе диборидов циркония и гафния метода искрового плазменного спекания может способствовать получению материала с более высокими значениями вязкости разрушения за счет высокой плотности и низкой дефектности, а также с лучшими прочностными характеристиками в связи с сохранением мелкозернистой структуры.

Кроме того немаловажную роль в улучшении механических свойств керамики служит введение специальных добавок. В частности, наилучшие результаты показало введение удлиненных упрочняющих частиц, таких как нитевидные кристаллы или волокна SiC. Их введение позволило получить материалы с вязкостью разрушения до 6,0–8,5 МПа×м1/2. Однако отмечено, что агрегаты волокон SiC могут являться источником разрушения, и это приводит к снижению прочности на изгиб данного типа керамики.

Композиты ZrB2–SiC, армированные углеродными волокнами с покрытием из пироуглерода, также показали увеличение трещиностойкости до 6,72 МПа×м1/2.

**Сравнение относительной плотности, механических и физико-механических характеристик некоторых УВТК**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав | Метод спекания | Параметры режима спекания (температура, давление, время выдержки) | Плотность, % | E, ГПа | Прочность, МПа | К1с, МПа×м1/2 | Твердость, ГПа | Источник |
| HfB2-30об.%SiC-2об.%TaSi2 | ГП | 1900 оС | - | 489±4 | 665±75  1500 оС 480±35  1500 оС 1 час выдержки на воздухе 490±25 | 3,6±0,5 | - | [19] |
| HfB2-30об.%SiC-2об.%TaSi2 | SPS | 2100 оС,  3 мин | - | 506±4 | 465±225 | 4,65±0,05 | - | [19] |
| ZrB2 | - | - | - | 489 | 565±53 | 3,5±0,3 | 23±0,9 | [33] |
| ZrB2-10об%SiC | - | - | - | 450 | 713±48 | 4,1±0,3 | 24±0,9 | [33] |
| ZrB2-20об%SiC | - | - | - | 466 | 1003±94 | 4,4±0,2 | 24±2,8 | [33] |
| ZrB2-30об%SiC | - | - | - | 484 | 1089±152 | 5,3±0,5 | 24±0,7 | [34] |
| ZrB2-20об%SiC(усы) | SPS | 1600 oC, 30МПа, 5 мин | 95 | - | 708±11 | 6,02±0,22 | - | [34] |
| ZrB2-20об%SiC(усы) | ГП | 1800 оС, 30 МПа, 1ч | 98 | - | 753±16 | 6,60±0,14 | - | [34] |
| ZrB2-50масс.%SiC | SPS | 2000 оС  180 с | ~ 99,9 | - | - | ~ 4,1±0,7 | - | [13] |
| ZrB2-50масс.%SiC | SPS | 1900 оС  300 с | ~ 91 | - | - | ~ 4,1±0,7 | - | [13] |

Примечание:ГП – горячее прессование; SPS – Spark Plasma Sintering – искровое плазменное спекание; Е, ГПа – модуль упругости (Юнга); К1с, МПа×м1/2–коэффициент трещиностойкости.

**Библиографический список**

1. Житнюк С.В. Бескислороные керамические материалы для аэрокосмический техники (обзор) // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". 2018. № 8.

2. Rangaray L., Surecha S.J., Divakar C., and Jayaram V. Low-Temperature Processing of ZrB2-ZrC Composites by Reactive Hot Pressing // Metallurgical and Materials Transactions A. 2008. V. 39(7). P. 1496–1505.

3. Acicbe R.B., Goller G. Densification behavior and mechanical properties of spark plasma-sintered ZrC-TiC and ZrC-TiC-CNT composites // J. Mater Sci. 2013. 48. P. 2388–2393.

4. Bellosi A., Monteverde F. Fabrication and properties of zirconium diboride-based ceramics for UHT applications // Proc. 4th. European Workshop. «Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles» Palermo, Italy 26-29 November. 2002. P.65–71.

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

6. Li Weiguo, Cheng Tianbao, Li Dingyu, and Fang Daining. Numerical Simulation for Thermal Shock Resistance of Ultra-High Temperature Ceramics Considering the Effects of Initial Stress Field // Advances in Materials Science and Engineering. 2011. P. 1–7.

7. Пат. 2559485 Российская Федерация МПК С01В 35/04, С01G25/00. Способ получения диборида циркония / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, П.Б. Курмашов, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, В.В. Кузнецова. № 2014111028/05; заявл. 2014.03.21; опубл. 2015.08.10

8. Paul A., Jayaseelan D.D., Venugopal S., Zapata-Solvas E. et. al. UHTC composites for hypersonic applications // American Ceramic Society Bulletin. 2012. Vol. 91, №1. P. 22–28.

9. Bellosi A., Guicciardi S., Medri V., Monteverde F. et al. Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives // Boron rich solids: sensors, ultra high temperature ceramics, thermoelectrics, armor (Eds.: Orlovskaya N. and Lugovy M.). 2011. P. 147–160.

10. Yadhukulakrishnan Govindaraajan B., Sriharsha Karumuri, et al. Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites // Ceramics International. 2013. 39. P. 6637–6646.

11. Sonber J.K., Murthy T.S.R. Ch., Subramanian C. et. al. Investigations on synthesis of ZrB2 and development of new composites with HfB2 and TiSi2 // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2011. 29. P. 21–30.

12. Orrù R., Cao G. Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite ultra high temperature ceramics (UHTC) materials // Materials. 2013. 6 (5). P. 1566–1583.

13. Григорьев О.Н., Фролов Г.А., Евдокименко Ю.И. и др. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники // Авиационно-космическая техника и технология. 2012. № 8(95). C. 119-128.

14. Балкевич Л.В. Техническая керамика. 2 изд. перераб. и доп. – М.: Стройиздат. 1984. 256 с.

15. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В. Получение материалов на основе SiC и Si3N4 методом высокоимпульсного плазменного спекания // Физика твёрдого тела Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2 (2). C. 107–114.

16. Zamora V., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M. Spark-plasma sintering of ZrB2 ultra-high-temperature ceramics at lower temperature via nanoscale crystal refinement // Journal of the European Ceramic Society. 2012. 32. P. 2529–2536.

17. Болдин М.С., Чувильдеев В.Н. Исследование влияния режимов электроимпульсного плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства керамик на основе оксида алюминия // Сборник тезисов XVIII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» Секция 6: Материаловедение. Томск. 9-13 апреля 2012. С. 123–124.

18. Zhang R., He R., Zhang X. and Fang D. Microstructure and mechanical properties of ZrB2-SiC composites prepared by gelcasting and pressureless sintering // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials. 2014. 43. P. 83–88.

19. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB2–SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. 2007. 428. P. 197–205.

20. Mele´ndez-Martı´nez J.J., Domı´nguez-Rodrı´guez A., Monteverde F. et. al. Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials // Journal of the European Ceramic Society. 2002. 22. P. 2543–2549.

21. Овидько И.А., Шейнерман А.Г., Aifantis E.C. Механика процессов роста трещин в нанокерамиках // Materials Physics and Mechanics. 2011. 12. C. 1–29.

22. Wu W-W., Wang Zh., Kan Y-M. ZrB2-MoSi2 composites toughened by elongated ZrB2 grains via reactive hot pressing // Scripta Mater. 2009. Vol. 61, Iss. 3. P. 316–319.

23. Guicciardi S., Silvestroni L., Nygren M., Sciti D. Microstructure and toughening mechanisms in spark plasma-sintered of ZrB2 ceramics reinforced by SiC whiskers or SiC-chopped fibers // Journal of the American Ceramic Society. 2010. 93. P. 2384–2391.

24. Yang F., Zhang X., Han J., Du S.. Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB2-SiC ceramic matrix composites // Materials Letters. 2008. 62. P. 2925–2927.

25. Pienti L., Sciti D., Silvestroni L. and Guicciardi S. Effect of Milling on the Mechanical Properties of Chopped SiC Fiber-Reinforced ZrB2 // Materials. 2013. 6. P.1980–1993.

26. Пат. 8409491 B1 США МКИ B28B1/00, B28B3/00, B28B5/00, C04B33/32, C04B35/00, B32B9/00, B32B19/00. In-situ formation of reinforcement phases in ultra high temperature ceramic composites / The United States of America as represented by the Administrator of National Aeronautics & Space Administration (NASA). – 13/215206; заявл.: 22.08.2011.

27. Пат. 102173813 (A) Китай МКИ C04B35/58, C04B35/622. Preparation method of complex phase ceramic material containing zirconium boride / Harbin Institute of Technology. – 2011143860; заявл. 23.02.2011.

28. Xiao K., Guo Q., Liu Zh. et. al. Influence of fiber coating thickness on microstructure and mechanical properties of carbon fiber-reinforced zirconium diboride based composite // Ceramic International. 2014. 40. P. 1539–1544.

29. Матренин С.В., Ильин А.П., Толбанова Л.О. и др. Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодисперсных порошков // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317, №3: Химия. С. 24–28.

30. Stepanov E.I., Grigoriev M.V., Kirko V.I. **Influence of Ultra Dispersive Al2O3 Additions on the Physical- Mechanical Properties of Corundum Ceramics //** Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2008. Vol. 1. Issue 2. P. 162–167.

31. Ang C., Seeber A., Wang K., and Cheng Y-B. Modification of ZrB2 powders by a sol-gel ZrC precursor – A new approach for ultra high temperature ceramic composites // J. of Asian Ceramic Society. 2013. 1. P. 77–85.

32. Ang C., Williams Т., Vowels D., Wood Ch. et al. Influence of sol-gel derived ZrO2 and ZrC additions on microstructure and properties of ZrB2 composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. (34), №13. P. 3139–3149.

33. Takashi Goto Applications of Spark Plasma Sintering // 2nd International school-seminar “Perspective technology of materials consolidation with electromagnetic fields” 1st Russia-Japan SPS Workshop. Moscow, Russia, May 20–22, 2013.

34. Xinghong Zhang, Lin Xu, Shanyi Du, Chengyong Liu, et al. Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB2–SiCW ultra-high temperature ceramics // Journal of Alloys and Compounds. 2008. 466. P. 241–245.

***References***

1. Zhitnuk, S.V. (2018), “Non-oxygen ceramic materials for aerospace engineering (review)”, *Electronnyi nauchnyi zhurnal “Trudy VIAM”*, no. 8. (In Russ.)

2. Rangaray, L., Surecha, S.J., Divakar, C., and Jayaram, V. (2008), “Low-Temperature Processing of ZrB2-ZrC Composites by Reactive Hot Pressing”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 39 (7), pp. 1496-1505.

3. Acicbe, R.B., Goller, G. (2013), “Densification behavior and mechanical properties of spark plasma-sintered ZrC-TiC and ZrC-TiC-CNT composites”, *J. Mater Sci.*, no. 48, pp. 2388-2393.

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

5. Samsonov, G.V., Serebriakova, T.I., Neronov, V.I. (1975) Boridy [Borides]. Atomizdat, Moscow, Russia.

6. Li Weiguo, Cheng Tianbao, Li Dingyu, and Fang Daining (2011), “Numerical Simulation for Thermal Shock Resistance of Ultra-High Temperature Ceramics Considering the Effects of Initial Stress Field”, *Advances in Materials Science and Engineering*, pp. 1-7.

7. Krutskiy, Iu.L., Dukova, K.D., Bannov, A.G. et.al., FGBOU VPO “Novosibirskii gosudarstvennyi tehnicheskii universitet”, FGBUN “Institut neorganicheskoi himii im. A.V. Nikolaeva” SO RAN (2015), *Sposob polucheniia diborida tsirkoniia* [Method of zirconium diboride production], RU, Pat. 2559485. (In Russ.)

8. Paul, A., Jayaseelan, D.D., Venugopal, S., Zapata-Solvas, E. et. al. (2012), “UHTC composites for hypersonic applications”, *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 91, no. 1, pp. 22–28.

9. Bellosi, A., Guicciardi, S., Medri, V., Monteverde, F. et al. (2011), “Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives”, in Orlovskaya N. and Lugovy M. (eds.), *Boron rich solids: sensors, ultra high temperature ceramics, thermoelectrics, armor*, pp. 147–160.

10. Yadhukulakrishnan Govindaraajan, B., Sriharsha Karumuri, et al. (2013), “Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites”, *Ceramics International,* no. 39, pp. 6637–6646.

11. Sonber, J.K., Murthy, T.S.R. Ch., Subramanian, C. et. al. (2011), “Investigations on synthesis of ZrB2 and development of new composites with HfB2 and TiSi2”, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials,* no. 29, pp. 21–30.

12. Orrù, R., Cao, G. (2013), “Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite ultra high temperature ceramics (UHTC) materials”, *Materials*, no. 6 (5), pp. 1566–1583.

13. Grigor’ev, O.N., Frolov, G.V., Evdokimenko, Iu.I. et. al. (2012), “Ultra-high temperature ceramics for aerospace industry”, *Aviatsionno-kosmicheskaia tehnika i tehnologiia*, no. 8 (95), pp. 119–128. (In Russ.)

14. Balkevich , L.V. (1984), *Tehnicheskaia keramika* [Technical ceramics], 2nd ed. Stroyizdat, Moscow, Russia, 256 p. (In Russ.)

15. Perevislov, S.N., Nesmelov, D.D., Tomkovich, M.V. (2013), “Production of the materials based on SiC and Si3N4 with the use of high-pulse plasma sintering method”, *Fizika tvierdogo tela, Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*, no. 2 (2), pp. 107–114. (In Russ.)

16. Zamora V., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M. (2012), “Spark-plasma sintering of ZrB2 ultra-high-temperature ceramics at lower temperature via nanoscale crystal refinement”, *Journal of the European Ceramic Society*, no. 32, pp. 2529–2536.

17. Boldin, M.S., Chuvil’deev, V.N. (2012), “Investigation of the influence of electro-pulse plasma sintering modes on the structure and physical and mechanical properties of aluminum oxide-based ceramics”, *Mezhdunarodnaia nauchno-prakticheskaia konferentsiia “Sovremennye tehnika i tehnologii” Sektsiia 6: Materialovedenie*, [International scientific and practical conference "Modern engineering and technologies" Section 6: Material Science], Tomsk, Russia, 9-13 April, pp. 123-124. (In Russ.)

18. Zhang, R., He, R., Zhang, X. and Fang, D. (2014), “Microstructure and mechanical properties of ZrB2-SiC composites prepared by gelcasting and pressureless sintering”, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, no. 43, pp. 83-88.

19. Monteverde, F. (2007), “Ultra-high temperature HfB2–SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering”, *Journal of Alloys and Compounds*, 428, pp. 197-205.

20. Mele´ndez-Martı´nez, J.J., Domı´nguez-Rodrı´guez, A., Monteverde, F. et. al. (2002), “Characterization and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials”, *Journal of the European Ceramic Society*, no. 22, pp. 2543–2549.

21. Ovid’ko, I.A., Sheynerrman, A.G., Aifantis E.C. (2011), “Mechanics of the crack growth processes in nanoceramics”, *Materials Physics and Mechanics*, 12, pp. 1-29. (In Russ.)

22. Wu, W-W., Wang, Zh., Kan, Y-M. (2009), “ZrB2-MoSi2 composites toughened by elongated ZrB2 grains via reactive hot pressing”, *Scripta Mater*, vol. 61, issue 3, pp. 316-319.

23. Guicciardi, S., Silvestroni, L., Nygren, M., Sciti, D. (2010), “Microstructure and toughening mechanisms in spark plasma-sintered of ZrB2 ceramics reinforced by SiC whiskers or SiC-chopped fibers”, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, pp. 2384-2391.

24. Yang, F., Zhang, X., Han, J., Du, S. (2008), “Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB2-SiC ceramic matrix composites”, *Materials Letters*, 62, pp. 2925-2927.

25. Pienti, L., Sciti, D., Silvestroni, L. and Guicciardi, S. (2013), “Effect of Milling on the Mechanical Properties of Chopped SiC Fiber-Reinforced ZrB2”, *Materials,* no. 6, pp.1980-1993.

26. Stackpoole, M., Gasch, M., Olson, M., Hamby, I., Johnson, S. The United States of America as represented by the Administrator of National Aeronautics & Space Administration (NASA) (2013), *In-situ formation of reinforcement phases in ultra high temperature ceramic composites*, U.S., Pat. 8409491.

27. Yujin W., Lei Ch., Yu, Zh., Dechang, J., Harbin Institute of Technology (2011), *Preparation method of complex phase ceramic material containing zirconium boride*, CN, Pat. 102173813 (A).

28. Xiao, K., Guo, Q., Liu, Zh. et. al. (2014), “Influence of fiber coating thickness on microstructure and mechanical properties of carbon fiber-reinforced zirconium diboride based composite”, *Ceramic International,* 40, pp. 1539-1544.

29. Matrenin, S.V., Il’in, A.P., Tolbanova, L.O. et. al. (2010), “Activation of the sintering of oxide ceramics with the use of nanodisperse powders”, *Izvestiia Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, *Himiia*, vol. 317, no. 3, pp. 24-28. (In Russ.)

30. Stepanov, E.I., Grigoriev, M.V., Kirko, V.I. (2008), “**Influence of Ultra Dispersive Al2O3 Additions on the Physical- Mechanical Properties of Corundum Ceramics”,** *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies,* vol. 1, issue 2, pp. 162-167.

31. Ang, C., Seeber, A., Wang, K., and Cheng, Y-B. (2013), “Modification of ZrB2 powders by a sol-gel ZrC precursor – A new approach for ultra high temperature ceramic composites”, *J. of Asian Ceramic Society*, 1, pp. 77-85.

32. Ang, C., Williams, Т., Vowels, D., Wood, Ch. et al. (2014), “Influence of sol-gel derived ZrO2 and ZrC additions on microstructure and properties of ZrB2 composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, no. 13, pp. 3139-3149.

33. Goto, T. (2013), “Applications of Spark Plasma Sintering”, *2nd International school-seminar “Perspective technology of materials consolidation with electromagnetic fields” 1st Russia-Japan SPS Workshop,* Moscow, Russia, May 20-22.

34. Xinghong Zhang, Lin Xu, Shanyi Du, Chengyong Liu, et al. (2008), “Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB2–SiCW ultra-high temperature ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, 466, pp. 241–245.

|  |  |
| --- | --- |
| **Об авторах**  Портнова Екатерина Николаевна  кандидат технических наук, доцент кафедры  неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности  Пермский государственный национальный исследовательский университет  614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  pryamilova.en@gmail.com | **About the authors**  Portnova Ekaterina Nikolaevna  PhD in Engineering, Associate Professor of the  Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety  Perm State University.  15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.  pryamilova.en@gmail.com |