

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $ZrB_2-SiC-MoSi_2$

© 2017 г. **И.В. Яцюк, А.Ю. Потанин, С.И. Рупасов, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва,

Статья поступила в редакцию 12.10.17 г., доработана 20.10.17 г., подписана в печать 27.10.17 г.

Работа посвящена получению по гибридной технологии (самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) + горячее прессование) компактной керамики $ZrB_2-SiC-(MoSi_2)$, а также изучению ее фазового состава, структуры и кинетики высокотемпературного окисления. Реакционные смеси готовили по следующей схеме: механическое активирование (МА) порошков Si + C; мокрое смешение порошков Zr, B и МА-смеси Si + C; сушка смесей в сушильном шкафу. В реакторе в режиме горения путем элементного синтеза получен композиционный СВС-порошок ZrB_2-SiC . Методом горячего прессования СВС-порошка получены компактные образцы, характеризующиеся однородной структурой и низкой остаточной пористостью, не превышающей 1,3 %. Для испытаний были выбраны два состава: первый, рассчитанный на образование $ZrB_2 + 25\% SiC$; второй аналогичен первому, но с добавкой 5 % готового порошка $MoSi_2$. Микроструктура образцов представлена дисперсными темно-серыми округлыми зёрнами SiC, распределёнными среди светлых ограниченных зёрен ZrB_2 . Образец с добавкой $MoSi_2$ имеет более мелкодисперсную структуру. В результате высокотемпературного окисления образцов при температуре 1200 °C на их поверхности формируются комплексные оксидные плёнки $SiO_2-ZrO_2-(B_2O_3)$ толщиной порядка 20–30 мкм, служащие эффективным диффузионным барьером и снижающие скорость окисления. В их структуре после длительных выдержек (более 10 ч) также присутствует сложный оксид $ZrSiO_4$. Кроме того, после 10 ч испытаний наблюдается незначительная убыль массы образцов, что обусловлено улетучиванием газообразных продуктов окисления (B_2O_3 , CO/CO₂, MoO₃). Образец с добавкой $MoSi_2$ продемонстрировал лучшую стойкость к окислению.

Ключевые слова: диборид циркония, карбид кремния, горячее прессование, кинетика, окисление, структура.

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

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

Рупасов С.И. – ст. науч. сотрудник кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@misis.ru, vosapur@mail.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.

Для цитирования: Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе $ZrB_2-SiC-MoSi_2$ // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 63–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-63-69.

Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A.

Kinetics and high-temperature oxidation mechanism of ceramic materials in $ZrB_2-SiC-MoSi_2$ system

The paper focuses on the production of compact ceramics $ZrB_2-SiC-(MoSi_2)$ using the hybrid SHS + HP technology, as well as on its phase composition, structure and high-temperature oxidation kinetics. Reaction mixtures were obtained according to the following scheme: mechanical activation of Si + C powders; wet admixing of Zr, B and MA powders of Si + C mixture; drying of mixtures in a drying cabinet. The composite SHS powder ZrB_2-SiC was obtained in the SHS-reactor in combustion mode by element synthesis. Compact samples were produced using the hot pressing method by SHS powder consolidation. Resulting samples characterized by a homogeneous structure and low residual porosity not exceeding 1,3 %. In total, two compositions were chosen for tests: the first one rated for $ZrB_2 + 25\% SiC$ formation, the second one similar to the first one, but with the addition of 5 % commercial $MoSi_2$ powder. The microstructure of samples is represented by dispersed dark gray rounded SiC grains distributed among the light faceted ZrB_2 grains. The sample with the $MoSi_2$ additive has a more finely dispersed structure. High-temperature oxidation of samples at 1200 °C forms complex oxide films $SiO_2-ZrO_2-(B_2O_3)$ about 20–30 μm in thickness on their surface, which serve as an effective diffusion barrier and reduce oxidation rate. The complex $ZrSiO_4$ oxide is also present in the oxide film structure after long holding times (more than 10 hours). In addition, after 10 hours of testing, a slight decrease in the mass of the samples is observed, which is due to the volatilization of B_2O_3 , CO/CO₂, MoO₃ gaseous oxidation products. The sample with $MoSi_2$ added demonstrates better resistance to oxidation.

Keywords: zirconium diboride, silicon carbide, hot pressing, kinetics, oxidation, structure.

Iatsyuk I.V. – Postgraduate of the Department of powder metallurgy and multifunctional coatings (PМaMС), Engineer of SHS Research & Education Center MISIS–ISMAN (119049, Moscow, B-49, Leninsky Prospect, 4). E-mail: ivansvoy@mail.ru.

Potantin A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Research of SHS Research & Education Center MISIS-ISMАN. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Rupasov S.I. – Senior researcher of the Department of PМaMС. E-mail: rupasov@misis.ru, vosapur@mail.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PМaMС, Head of SHS Research & Education Center MISIS–ISMАN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

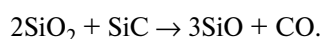
Citation: Iatsyuk I.V., Potantin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A. Kinetika i mekhanizm vysokotemperaturnogo okisleniya keramicheskikh materialov v sisteme ZrB₂–SiC–MoSi₂. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 63–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-63-69.

Введение

Керамическим высокотемпературным материалам на основе ZrB₂ характерны высокие значения температуры плавления ($t_{пл} > 3245$ °С), тепло- и электропроводности, а также химическая инертность к расплавам и высокое сопротивление к термоудару [1]. Такой набор уникальных свойств не свойствен традиционным высокотемпературным материалам на основе Al₂O₃, ZrO₂, Si₃N₄. Керамика на основе ZrB₂ рассматривается как перспективный материал для изготовления высокотемпературных изделий, например, элементов печей, плазменно-дуговых электродов, деталей и узлов ракетных двигателей, защитных покрытий, работающих при температурах до 1800 °С [1–5].

Основным механизмом защиты от окисления ZrB₂ при температурах свыше 1000 °С является формирование барьерного слоя ZrO₂ ($t_{пл} \sim 2700$ °С) [6], который обладает хорошей жаростойкостью, низким давлением пара и высокой механической прочностью. Одним из главных недостатков слоя из ZrO₂ является низкая трещиностойкость. Легирование ZrB₂ карбидом кремния значительно повышает механическую прочность при высоких температурах, износостойкость и жаростойкость, снижает коэффициент термического расширения [6–11]. Продуктом окисления SiC является кремнезем, который замедляет дальнейшее окисление вплоть до 1700 °С.

В работе [12] установлено, что при добавлении ~25 мас.%. SiC в композицию ZrB₂ + SiC прочностные характеристики керамики, полученной горячим прессованием, максимальны и практически не снижаются вплоть до температуры применения 1200 °С. Присутствие защитной пленки SiO₂ на поверхности карбида приводит к взаимодействию, протекающему по реакции



Согласно диаграмме состояния Si–O монооксид SiO существует в твердой фазе в интервале $t = 1180\div 1880$ °С, из чего следует, что газообразная фаза над SiC будет состоять преимущественно из СО. При окислении ZrB₂–SiC-материалов СО также способен ухудшать активность В₂О₃ и, соответственно, снижать вероятность его окисления до В₂О₂. Оксид В₂О₃, обладая низкими значениями давления пара в температурном интервале 1100–1300 °С [13,14], при доступе кислорода способен окисляться до летучего В₂О₂ [15, 16]. При этом происходит формирование слоистой структуры окисленной области, а образующаяся плотная боросиликатная окалина состава SiO₂–ZrO₂–В₂О₃ концентрируется преимущественно на поверхности материала [17–20].

Дополнительное легирование дисилицидами MoSi₂ и ZrSi₂ в небольших количествах (до 5 %) повышает жаростойкость композиции ZrB₂–SiC при длительных выдержках (более 1400 °С в течение 30–50 ч) благодаря дополнительному источнику кремния и способствует снижению пористости компактного материала после горячего прессования [21]. Присутствие межкристаллитной жидкой фазы дисилицида при спекании способствует процессу упорядочения зерен, удалению оксидных пленок, а также повышению плотности упаковки частиц. Дисилицидные добавки также являются дополнительными источниками кремния для формирования SiO₂. Образующиеся оксиды металлов при окислении дисилицидов в структуре боросиликатной окалины способствуют появлению несмешивающихся фаз с более высокой вязкостью и низкой проницаемостью кислорода, снижая интенсивность его проникновения в материал. Сам по себе MoSi₂ [22] обладает высокими физическими свойствами и жаростойкостью. Од-

нако стоит учесть, что избыток дисилицида может привести к снижению механических свойств керамики ввиду образования большого количества стекловидной низкопластичной боросиликатной фазы $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ при высоких температурах, в том числе и в процессе спекания.

Перспективным способом получения керамики на основе ZrB_2 и SiC является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) из элементов [7, 23, 24], а основными методами консолидации — горячее прессование (ГП) и искровое плазменное спекание (ИПС). Материалы на основе диборида циркония также востребованы в качестве мишеней-катодов для магнетронного напыления высокотемпературных трибологических покрытий [25].

В работе [24] были рассмотрены особенности горения и стадийность структурообразования продуктов в волне горения СВС-системы Zr—B—Si—C . Настоящая работа посвящена изучению кинетики и механизма высокотемпературного окисления керамики $\text{ZrB}_2\text{—SiC—MoSi}_2$, полученной горячим прессованием СВС-порошков.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных реагентов использовались следующие порошки:

- циркония марки ПЦрК-1 дисперсностью $d = 20$ мкм;
- кремния, полученного размолом монокристаллов КЭФ-4,5 (ориентации 100), $d < 45$ мкм;
- технического углерода (сажи) марки П804-Т, $d \leq 1$ мкм;
- бора аморфного черного марки Б-99А, $d \leq 0,2$ мкм;
- дисилицида молибдена MoSi_2 (ТУ 6-09-03-395-74), $d \sim 15$ мкм.

Для проведения процесса СВС реакционная смесь порошков Zr , Si , B и C готовилась из расчета образования 75 % смеси $\text{ZrB}_2 + 25$ % SiC (состав 1) по следующей схеме:

- механическое активирование (МА) порошков $\text{Si} + \text{C}$ в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки МПП-1 в течение 2 мин при соотношении масс шихты и шаров 1 : 15;
- мокрое смешение (в изопропиловом спирте) порошков Zr , B и МА-смеси $\text{Si} + \text{C}$ в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в течение 8 ч при соотношении масс шихты и шаров 1 : 8.

Сушка проводилась в вакууме при 50 °С. Дисилицид молибдена вводился в количестве 5 % в готовый СВС-порошок $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ в ШВМ (состав 2). Синтез осуществлялся в реакторе марки СВС-30 в атмосфере Ar . Продукт в виде пористого спека измельчался в ШВМ, после чего выделялась порошковая фракция менее 45 мкм. Консолидация керамики проводилась методом горячего прессования на прессе DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия) в вакууме при температуре 1800 °С, скорости нагрева 10 °С/мин, давлении 30 МПа и изобарической выдержке 10 мин.

Для последующих исследований из компактной керамики были изготовлены образцы в виде пластин размером 10×10×5 мм, грани которых предварительно были отполированы на установке Rotopol-21 фирмы «Struers» (Дания) и подвергнуты ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Гидростатическая плотность определялась на аналитических весах GR-202 «AND1» (Япония) с точностью 10^{-4} г, а истинная плотность — на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 («Micromeritics», США).

Эксперименты по высокотемпературному окислению проводились в муфельной электропечи марки СШОЛ 1.1,6/12-М3 на воздухе при температуре 1200 °С. Степень окисления за 30 ч рассчитывалась по привесу массы через 0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 3, 4 ч и далее через каждые 5 ч.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) исходных и окисленных образцов осуществлялся с использованием монохроматического CuK_α -излучения в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{—}110^\circ$, а микроструктурные исследования — на сканирующем электронном микроскопе S-3400N «Hitachi» (Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Результаты исследований и их обсуждение

В табл. 1 приведены фазовый состав и остаточная пористость ($P_{\text{ост}}$) горячепрессованных керамических образцов. Основными фазами являются ZrB_2 и низкотемпературная кубическая модификация $\beta\text{-SiC}$. Кроме того, в образце состава 1 присутствует небольшое количество свободного кремния, что также отмечалось в работе [24] и объяснялось частичным выгоранием углерода из-за высоких температур, развиваемых в волне горения. В образце состава 2 содержание фазы MoSi_2

Таблица 1

Фазовый состав и остаточная пористость исходных керамических образцов

Состав	$P_{ост}$, %	ZrB_2 (<i>hP3/4</i>)		β -SiC (<i>cF8/3</i>)		Si (<i>cF8/1</i>)		$MoSi_2$ (<i>tI6/2</i>)	
		мас.%	Период, Å	мас.%	Период, Å	мас.%	Период, Å	мас.%	Период, Å
1	1,3	70	$a = 3,167$ $c = 3,528$	28	$a = 4,355$	2	$a = 5,416$	—	—
2	1,3	68	$a = 3,155$ $c = 3,506$	27	$a = 4,352$	—	—	5	$a = 3,203$ $c = 7,841$

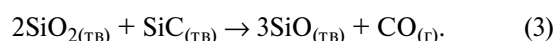
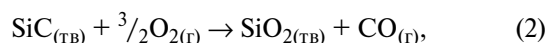
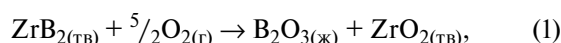
соответствует зашихтованному. Остаточная пористость образцов одинакова и составляет 1,3 %.

На рис. 1 представлены микроструктуры компактных образцов. Основными структурными составляющими являются зерна ZrB_2 и SiC и их агломераты, что хорошо коррелирует с данными полуколичественного РФА. Дисперсные темно-серые округлые зерна SiC распределены среди светлых остроконечных зерен ZrB_2 . Структура образцов плотная и однородная. Образец состава 2 имеет более мелкодисперсную структуру по причине того, что в процессе ГП добавка $MoSi_2$ образует по границам зерен ZrB_2 межкристаллитную фазу, а

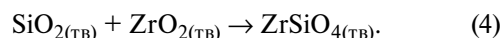
это способствует упорядочиванию и повышению плотности упаковки зерен [26].

Зависимости изменения массы (Δm) образцов при окислении при 1200 °С представлены на рис. 2. Наиболее интенсивный ее прирост отмечался в течение первого часа.

При этом на поверхности образуются оксидные пленки $SiO_2-ZrO_2-(B_2O_3)$ по известным реакциям:



При длительных выдержках (десятки часов) возможно формирование пленки силиката циркония по реакции [27]



Соединение $ZrSiO_4$ обеспечивает эффект самозалечивания пор и микротрещин в боросиликатной окалине $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$ и препятствует диффузии кислорода в глубь материала [27]. Однако в интервале $t = 1200 \div 1500$ °С возможна обратная реакция разложения $ZrSiO_4$ на SiO_2 и ZrO_2 [27, 28]. Самозалечивание также происходит после расплавления $B_2O_{3(Ж)}$ ($t_{пл} = 450$ °С) за счет образования боросиликата.

После 10 ч испытаний наблюдается незначительная потеря массы образцов, что обусловлено улетучиванием продуктов окисления B_2O_2 , CO/CO_2 , MoO_3 . Газообразные продукты могут нарушить сплошность окисленного слоя, приводя к образованию кратеров. Повышение температуры до 1100 °С уменьшает защитные свойства слоя расплава B_2O_3 из-за его окисления до газообразного B_2O_2 , который частично испаряется [13–16], тем самым нарушая целостность защитной оксидной пленки $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$.

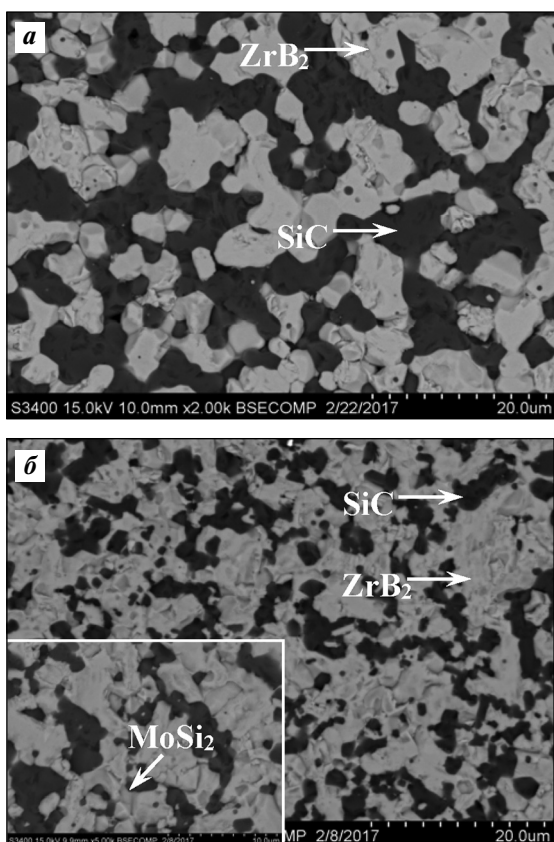


Рис. 1. Микроструктура компактной керамики составов 1 (а) и 2 (б)

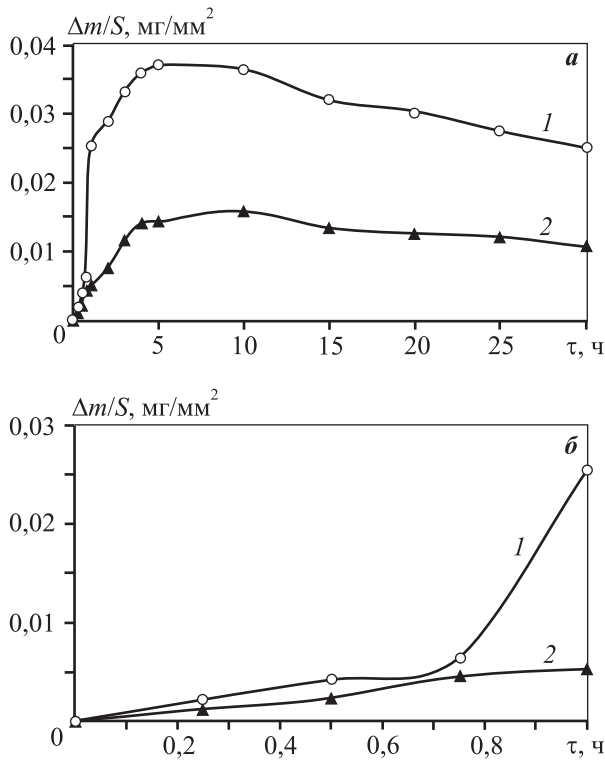
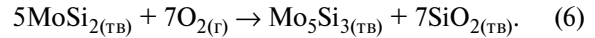


Рис. 2. Изменение массы образцов составов 1 и 2 при окислении при 1200 °С в течение 30 ч (а) и первого часа (б) испытаний

Дисилицид молибдена начинает окисляться при $t = 1200\text{ °C}$ с образованием летучего оксида MoO_3 и твердых пленок Mo_5Si_3 и SiO_2 по следующим реакциям [22]:



По данным полуколичественного РФА в структуре окисленного слоя образцов после 30 мин испытаний присутствуют ZrO_2 , $\beta\text{-SiC}$ и ZrB_2 (табл. 2). Для образца состава 2 зафиксировано небольшое содержание MoSi_2 . После 30 ч испытаний окисленный слой помимо перечисленных фаз также содержит оксиды ZrSiO_4 и SiO_2 .

На рис. 3 приведены микроструктуры изломов у поверхности образцов, окисленных при $t = 1200\text{ °C}$ в течение 30 ч. На поверхности образца состава 1 (см. рис. 3, а) после испытаний в указанных условиях формируется слой толщиной 10–15 мкм, состоящий из зерен ZrO_2 размером около 5 мкм. Пространство между зернами и агломератами ZrO_2 заполнено SiO_2 , связанным в боросиликатную окалину. Под этим слоем расположен тонкий пористый подслой, состоящий преимуще-

Таблица 2
Результаты РФА поверхности образцов после испытаний на жаростойкость в течение 30 мин и 30 ч при $t = 1200\text{ °C}$

Фаза (Символ Пирсона)	Состав 1				Состав 2			
	$\tau = 30\text{ мин}$		30 ч		30 мин		30 ч	
	мас. %	Период, Å	мас. %	Период, Å	мас. %	Период, Å	мас. %	Период, Å
ZrO_2 (<i>mP12/3</i>)		$a = 5,142$		$a = 5,139$		$a = 5,143$		$a = 5,152$
	74	$b = 5,196$	12	$b = 5,208$	52	$b = 5,194$	13	$b = 5,192$
		$c = 5,317$		$c = 5,307$		$c = 5,318$		$c = 5,320$
		$\beta = 99,181$		$\beta = 98,850$		$\beta = 99,206$		$\beta = 99,059$
ZrB_2 (<i>hP3/4</i>)	12	$a = 3,153$	2	–	25	$a = 3,166$	7	$a = 3,168$
		$c = 3,504$		$c = 3,526$		$c = 3,527$		
$\beta\text{-SiC}$ (<i>cF8/3</i>)	14	$a = 4,352$	8	$a = 4,358$	21	$a = 4,351$	10	$a = 4,352$
SiO_2 (<i>tP12/1</i>)	–	–	30	$a = 4,988$ $c = 6,923$	–	–	18	$a = 5,011$ $c = 6,945$
ZrSiO_4 (<i>tI24/3</i>)	–	–	47	$a = 6,605$ $c = 5,976$	–	–	52	$a = 6,605$ $c = 5,976$
MoSi_2 (<i>tI6/2</i>)	–	–	–	–	2	–	–	–

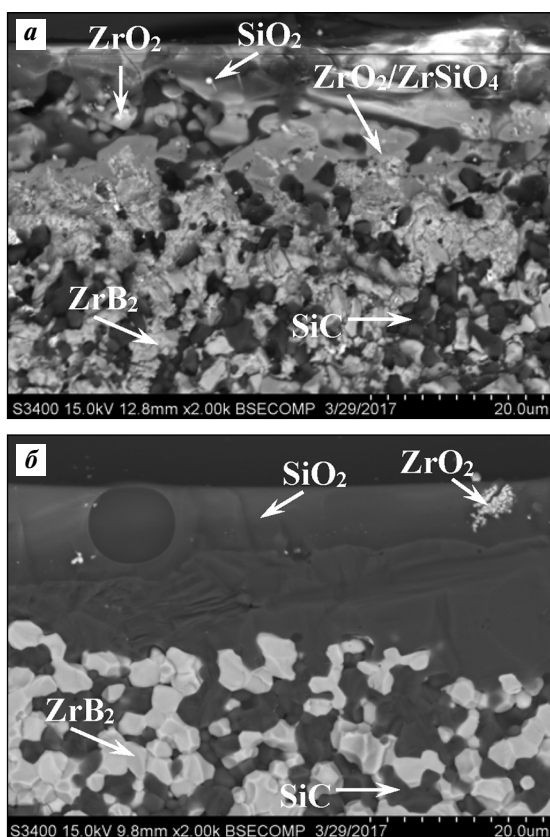


Рис. 3. Микроструктуры изломов образцов составов 1 (а) и 2 (б) в области поверхностного слоя, окисленных при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 ч

ственно из зерен ZrO_2 размером 1–5 мкм и более крупных зерен и агломератов ZrSiO_4 . Толщина этого подслоя составляет не более 10 мкм.

Поры, образующиеся при окислении материала, могут быть заполнены газами — диффундирующими от зоны реакции к поверхности продуктами окисления SiC (SiO и CO). Далее расположен слой ZrB_2 —SiC, обедненный по SiC, ниже которого находится неокисленный исходный материал. Общая толщина окисленного слоя составляет 20–30 мкм.

На поверхности образца с добавкой MoSi_2 спустя 30 ч испытаний сохраняется слой из SiO_2 с вкраплениями мелких зерен ZrO_2 размером не более 5 мкм (рис. 3, б). Окисленный слой достаточно плотный, цилиндрические и сквозные поры не наблюдаются. Его толщина по сравнению с образцом без добавки MoSi_2 увеличивается примерно вдвое и составляет 20–25 мкм. Определить локальность фазы тройного оксида ZrSiO_4 весьма затруднительно ввиду широкой области возбуждения детектора электронного микроскопа. Под этим слоем расположен неокисленный исходный материал.

Таким образом, лучшую стойкость к окислению продемонстрировала керамика с добавкой MoSi_2 , что обусловлено большей долей кремнийсодержащих фаз. Как видно из рис. 2, отмечается меньший прирост массы в первые 10 ч окисления и незначительная потеря массы после 10 ч испытаний.

Заключение

В работе исследованы кинетика и механизм окисления горячепрессованной керамики двух составов ZrB_2 —SiC и ZrB_2 —SiC— MoSi_2 . Показано, что при окислении на поверхности образцов образуются защитная пленка силиката циркония ZrSiO_4 и боросиликатная окалина SiO_2 — ZrO_2 — B_2O_3 толщиной 20–30 мкм, препятствующие проникновению кислорода в глубь материала. Лучшую стойкость к окислению продемонстрировала керамика с добавкой MoSi_2 , что обусловлено большей долей кремнийсодержащих фаз. После 10 ч испытаний образцов отмечена незначительная убыль массы в результате улетучивания газообразных продуктов окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 14-19-00273-П.

Литература/References

1. Kuwabara K. Some characteristics and applications of ZrB_2 ceramics. *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* 2002. Vol. 37. No. 4. P. 267–271.
2. Brown A.S. Hypersonic designs with a sharp edge. *Aerospace Am.* 1997. Vol. 35. No. 9. P. 20–21.
3. Mroz C. Zirconium diboride. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1994. Vol. 73. No. 6. P. 141–142.
4. Norasetthekul S., Eubank P.T., Bradley W.L., Bozkurt B., Stucker B. Use of zirconium diboride-copper as an electrode in plasma applications. *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. No. 6. P. 1261–1270.
5. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications. *Interface.* 2007. Vol. 16. No. 4. P. 30–36.
6. Grigoriev O., Galanov B., Lavrenko V., Panasyuk A., Ivanov S., Koroteev A., Nickel K. Oxidation of ZrB_2 —SiC— ZrSi_2 ceramics in oxygen. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 2397–2405.
7. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense

- ZrB₂—ZrC—SiC composites. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 432—435.
8. Wu W.W., Zhang G.J., Kan Y.M., Wang P.L., Vanmeense K., Vleugels J., Vander Biest O. Synthesis and microstructural features of ZrB₂—SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing. *Scr. Mater.* 2007. Vol. 57. P. 317—320.
 9. Monteverde F., Scatteia L. Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. No. 4. P. 1130—1138.
 10. Monteverde F. Beneficial effects of an ultra-fine α -SiC incorporation on the sinterability and mechanical properties of ZrB₂. *Appl. Phys.* 2006. Vol. A82. P. 329—337.
 11. Opeka M.M., Talmy I.G., Wuchina E.J., Zaykoski J.A., Causey S.J. Mechanical, thermal and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 19. P. 2405—2414.
 12. Grigoriev O., Galanov B., Kotenko V., Ivanov S., Koroteev A., Brodnikovskiy N. Mechanical properties of ZrB₂—SiC(Zr-Si₂) ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 2173—2181.
 13. 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.
 14. 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.
 15. Макаров А.В., Багарат'ян Н.В., Збежнева С.Г., Аleshko-Ожевская Л.А., Георгобини Т.П. Ионизация и фрагментация молекул В₂О₂ и ВО при электронном ударе. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 2000. Т. 41. No. 4. С. 227—230; Макаров А.В., Багарат'ян Н.В., Збежнева С.Г., Аleshko-Ожевская Л.А., Георгобини Т.П. Ionizatsiya i fragmentatsiya molekul В₂О₂ i ВО pri elektronnom udare [Ionization and fragmentation of the molecules В₂О₂ and ВО at electronic blow]. *Vestnik. MGU. Ser. 2. Khimiya.* 2000. Vol. 41. No. 4. P. 227—230.
 16. 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. for Sustainable Develop.* 2005. Vol. 13. P. 197—204.
 17. Fahrenheitz W.G. Thermodynamic analysis of ZrB₂—SiC oxidation: formation of a SiC-Depleted region. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. No. 1 P. 143—148.
 18. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Cinibulk M.K. Modeling oxidation kinetics of SiC-containing refractory diborides. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95 No. 1. P. 338—349.
 19. Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Toward oxidation-resistant ZrB₂—SiC ultra high temperature ceramics. *Metall. Mater. Trans. A.* 2011. Vol. 42. No. 4. P. 878—887.
 20. Gao D., Zhang Y., Fu J., Xu C., Song Y., Shi X. Oxidation of zirconium diboride—silicon carbide ceramics under an oxygen partial pressure of 200 Pa: Formation of zircon. *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. No. 10. P. 3297—3303.
 21. Silvestroni L., Sciti D. Effects of MoSi₂ additions on the properties of Hf—and Zr—B₂ composites produced by pressureless sintering. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 57. P. 165—168.
 22. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Shvindina N.V., Sviridova T.A. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi₂—MoB ceramics in the 600—1200 °C temperature range. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 13. P. 10478—10486.
 23. Яцук И.В., Погужев 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; 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 siliitsida tsirkoniya [Features of production and high-temperature oxidation of SHS-ceramics based on zirconium boride and zirconium silicide]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2017. No. 1. P. 29—41.
 24. Яцук И.В., Погужев Ю.С., Новиков А.В. Синтез высокотемпературной керамики ZrB₂—SiC в режиме горения. *Цвет. металлы.* 2017. No. 12. С. 67—73; Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Novikov A.V. Sintez vysokotemperaturnoi keramiki ZrB₂—SiC v rezhime gorenija [Synthesis of high-temperature ceramics ZrB₂—SiC in the combustion regime]. *Tsvet. metally.* 2017. No. 12. P. 67—73.
 25. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Lemesheva M., Yatsyuk I., Shtansky D.V., Levashov E.A. Comparative investigation of Zr—B—(N), Zr—Si—B—(N), and Zr—Al—Si—B—(N) hard coatings. 44-th *Inter. Conf. on metallurgical coatings and thin films (ICMCTF)* (San Diego, California, USA, April 23—28, 2017). P. 50—51.
 26. 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.
 27. Yu Y., Luo R., Xiang Q., Zhang Y., Wang T. Antioxidation properties of a BN/SiC/Si₃N₄—ZrO₂—SiO₂ multilayer coating for carbon/carbon composites. *Surf. & Coat. Technol.* 2015. Vol. 277. P. 7—14.
 28. 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.