

УДК 666.3.7:620.193

## ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ НА МІЦНІСТЬ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ $ZrB_2$

Д. В. ВЕДЕЛЬ, О. М. ГРИГОРЬЄВ, А. Є. ОСІПОВ, П. В. МАЗУР

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

Залишкова міцність композиційної кераміки на основі бориду цирконію після окиснення при 1500°C з витримкою 50 h та при 1600°C з витримкою 2 h складає більше 50% від початкової. Виявлено, що знеміцнення матеріалу спричиняють неоднорідності в окалині у вигляді відшарування окремих зерен чи груп зерен діоксиду цирконію від основи, особливо в системі  $ZrB_2$ -15% SiC. З додаванням  $Mo_2C$ , WC,  $W_2B_5$  залишкова міцність підвищується через формування щільніших та тонших окиснених шарів. Однак через пори та тріщини не вдається її зберегти. Збереження початкової міцності досягають у системі  $ZrB_2$ -15%  $MoSi_2$ , де утворюються щільна окалина та дрібні зерна оксиду цирконію в ній під час окиснення. На залишкову міцність впливає структура окалини, товщина, розмір включень в ній та внутрішні напруги.

**Ключові слова:** *ультрависокотемпературна кераміка, борид цирконію, окиснення, залишкова міцність.*

The residual strength of composite ceramics based on zirconium boride after oxidation at a temperature of 1500°C with holding time 50 h, and at a temperature of 1600°C with holding time 2 h is more than 50% of the as sintered materials. It is shown that the softening of ceramics occurs due to the formation of homogeneities in the scale in the form of delamination of individual grains or groups of grains of zirconium dioxide from the base, especially in the  $ZrB_2$ -15% SiC system. The addition of  $Mo_2C$ , WC,  $W_2B_5$  increases the residual strength due to the formation of the denser and thinner oxidized layers. However, the pores and cracks do not allow maintaining the original strength. This is due to the formation of dense scale, a smaller grain size of zirconium oxide in the scale during oxidation, which is achieved in the  $ZrB_2$ -15%  $MoSi_2$  system. Factors affecting residual strength include scale structure, thickness, size of scale inclusions, and internal stresses.

**Keywords:** *ultra-high temperature ceramics, zirconium boride, oxidation, residual strength.*

**Вступ.** Ультрависокотемпературна кераміка на основі боридів перехідних металів групи IV володіє температурою плавлення  $\geq 3000^\circ\text{C}$  [1, 2], теплопровідністю (60...100 W/(m·K)) [3, 4], стійкістю до високотемпературного окиснення [5]. Тому її використовують для обтікачів у літальних апаратах, гострих крайок крил гіперзвукових літаків та матеріалів, які працюють за температур  $\geq 1500^\circ\text{C}$  в окиснювальному середовищі. Композитам на основі бориду цирконію ( $ZrB_2$ ) приділяють значну увагу через меншу питому вагу ( $6100 \text{ kg/m}^3$ ) та доступність. Кераміку на його основі отримують гарячим пресуванням. Щоб активізувати спікання та поліпшити експлуатаційні характеристики, вводять силіциди [6–9], карбіди [10, 11], бориди [12] та нітриди [9]. Силіциди ( $MoSi_2$  та  $WSi_2$ ) значно підвищують стійкість до високотемпературного окиснення таких композитів, однак, такі зменшують міцність [13]. З іншого боку, з введенням карбідів перехідних металів IV–VI групи підвищується високотемпературна міцність при  $\geq 1600^\circ\text{C}$  [10, 14].

Механізм окиснення чистої кераміки та композитів на основі  $ZrB_2$  детально описаний як у наших публікаціях [8, 15, 16], так і в працях [7, 17–19], де встанов-

лено, що внаслідок високотемпературного окиснення на поверхні кераміки формується захисна плівка, яка перешкоджає дифузії кисню в середину матеріалу, тому її можна використовувати за температур  $\geq 1500^\circ\text{C}$ .

Однак вплив цього процесу на міцність кераміки на основі дибориду цирконію вивчено недостатньо. Виявлено [20], що міцність після окиснення при  $1100^\circ\text{C}$  з витримкою 100 h зростає через утворення щільної окалини на поверхні матеріалу, а з підвищенням температури до  $1300^\circ\text{C}$  падає на 15%. Встановлено також [21], що міцність після окиснення при  $1400^\circ\text{C}$  з витримкою 100 h складає 40% від початкової. Це спричинено сильним окисненням матеріалу та формуванням неоднорідної окалини та тріщин на її поверхні. Тому актуально дослідити залежність міцності кераміки на основі бориду цирконію від окиснення, та чинники, що впливають на неї.

**Матеріали та методики.** Використовували порошки  $\text{ZrB}_2$  ( $d = 1 \mu\text{m}$ ),  $\text{SiC}$  – UF10 ( $d = 0,74\dots 1 \mu\text{m}$ ),  $\text{WC}$  ( $d = 0,5\dots 0,7 \mu\text{m}$ ),  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $d = 0,8\dots 1 \mu\text{m}$ ) виробництва H.C. Starck та  $\text{MoSi}_2$  ( $d = 1,8 \mu\text{m}$ ) виробництва EnoMaterial (Китай). Матеріали отримували методом гарячого пресування при  $1800\dots 2000^\circ\text{C}$ . Щільність кераміки визначали методом гідростатичного зважування. Її структуроутворення описано раніше [8, 16], а склад та властивості наведено в таблиці.

**Склад та властивості кераміки**

Позначення	Склад, vol.%	Щільність, %	Міцність на згин, МПа	Фазовий склад
ZS	$\text{ZrB}_2$ –15% SiC	97	$519\pm 42$	$\text{ZrB}_2$ , SiC, ZrC
ZSM	$\text{ZrB}_2$ –15% SiC–5% $\text{Mo}_2\text{C}$	99	$670\pm 38$	$\text{ZrB}_2$ , (Zr, Mo) $\text{B}_2$ , SiC, MoB, (Zr, Mo)C
ZSW	$\text{ZrB}_2$ –15% SiC–5% WC	98	$523\pm 42$	$\text{ZrB}_2$ , (Zr, W) $\text{B}_2$ , SiC, WB, (Zr, W)C
ZSWB	$\text{ZrB}_2$ –15% SiC–5% $\text{W}_2\text{B}_5$	99	$380\pm 40$	$\text{ZrB}_2$ , (Zr, W) $\text{B}_2$ , SiC, WB
ZM	$\text{ZrB}_2$ –15% $\text{MoSi}_2$	99	$484\pm 39$	$\text{ZrB}_2$ , (Zr, Mo) $\text{B}_2$ , $\text{MoSi}_2$ , SiC, MoB

Міцність на триточковий згин за кімнатної температури вивчали на зразках розмірами  $3,5\times 4,5\times 36 \text{ mm}$ , використовуючи сталеві опори, відстань між якими 20 mm. Залишкову міцність після окиснення визначали на 3–4 зразках для кожного із режимів. Окиснювали в печі LHT 01/17 D (Nabertherm, Німеччина) у повітрі в неізотермічних умовах при  $1400\dots 1600^\circ\text{C}$ , час витримки – від 0,5 до 50 h. Змочували оксид цирконію склом  $\text{SiO}_2$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  так: на поверхню спеченого до 90%  $\text{ZrO}_2$  наносили скло, нагрівали до  $1600^\circ\text{C}$  та витримували 30 min. Вміст  $\text{B}_2\text{O}_3$  у сплаві  $\text{SiO}_2$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  становив: 0, 25, 50, 75 та 100 mol%.

Для дослідження поверхні використовували мікроскоп MIM-10, а поперечного перетину окисненої кераміки – сканівний електронний MIRA 3 (Tescan Co., Чехія) з енергодисперсійним давачем X-Max (Oxford Instruments, Oxford, Великобританія). Середній розмір зерен фаз оцінювали методом еквівалентної площі еліпсів, виконуючи вимірювання не менше ніж на 100 зернах.

**Результати та їх обговорення.** Під час окиснення на поверхні кераміки утворюється тришарова окалина: верхній шар  $\text{SiO}_2$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ , проміжний – на основі  $\text{ZrO}_2$  з іншими оксидами, нижній збіднений бором та кремнієм. Товщина (від 50 до 200  $\mu\text{m}$ ) та склад окалини залежать від складу кераміки.

Встановили (рис. 1), що залишкова міцність може зменшуватися, залишатися незмінною чи збільшуватися залежно від температури окиснення. Причому час окиснення впливає менше, ніж температура процесу (рис. 1b, c). Це пов'язано

із тим, що з її підвищенням реакція окиснення пришвидшується, через що товщина окалини збільшується [8, 15].

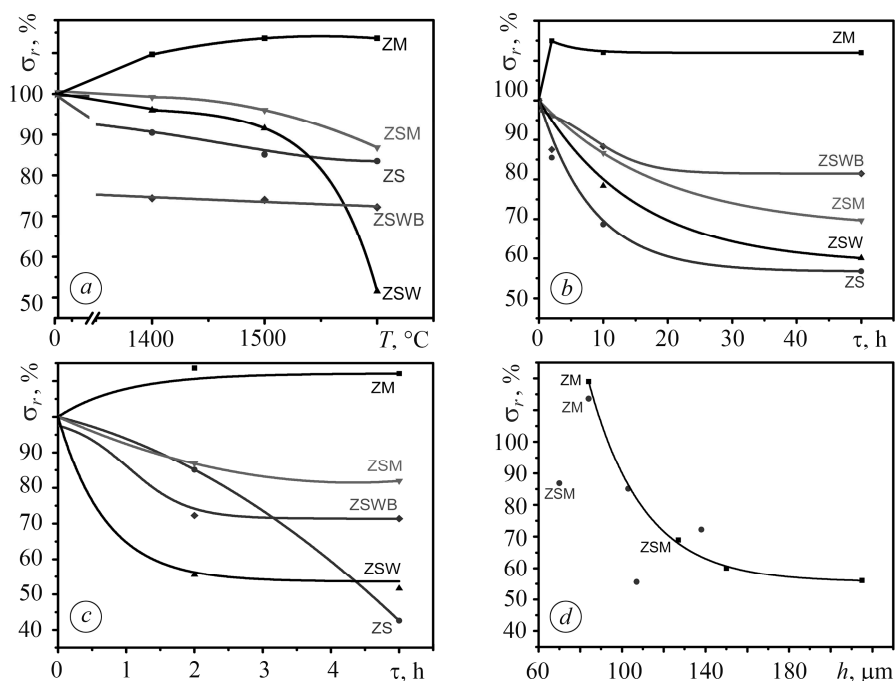


Рис. 1. Залежність залишкової міцності кераміки на основі  $ZrB_2$  від температур окиснення за витримки 2 h (a), часу витримки при  $1500^\circ C$  (b) та  $1600^\circ C$  (c) і від товщини окалини при  $1500^\circ C$  з витримкою 50 h та  $1600^\circ C$  з витримкою 2 h (d: ■ – 1500-50; ● – 1600-2).

Fig. 1. Dependence of residual strength of ceramics based on  $ZrB_2$  on the oxidation temperature for holding time 2 h (a), holding time at  $1500^\circ C$  (b) and  $1600^\circ C$  (c) and on the thickness of scale at a temperature of  $1500^\circ C$  with holding time 50 h and  $1600^\circ C$  with holding time 2 h (d: ■ – 1500-50; ● – 1600-2).

Для детальнішого аналізу причин знеміцнення композитів чи збільшення міцності виконали поперечний перетин (рис. 2 та 3). Окалина композиту ZM щільна без видимих пор та тріщин між шарами та в їх середині (рис. 2a–c). Водночас для композиту ZS зафіксували деякі неоднорідності (рис. 2d, e, f) у вигляді окремих зерен розміром  $20\ \mu m$  чи групи зерен оксиду цирконію, що знаходяться у боросилікатному склі. Тобто боросилікатне скло проникає між зернами оксиду цирконію та розклинає їх під час окиснення. Цікавим є те, що окалина на основі  $ZrO_2$  відривається із нижньої частини.

Після додавання до базової композиції  $ZrB_2$ –15% SiC карбїду молібдену товщина окалини суттєво зменшується. Однак неоднорідності, виявлені в композиті ZS, присутні і в композиті ZSM, що вказує на їх спадковість саме в системі ZS (рис. 2i, j). Як і в попередньому випадку, карбїд вольфраму зменшує товщину окалини, але сприяє формуванню системи перпендикулярних тріщин у шарі  $SiO_2$ – $B_2O_3$  та великих глобул ( $\sim 20\ \mu m$ )  $ZrO_2$  (рис. 2k, l). Подібна ситуація і після додавання бориду вольфраму, із тією відмінністю, що тріщини зосереджені вздовж окалини  $SiO_2$ – $B_2O_3$ , а товщина шару більша (рис. 2g, h). Тобто з додаванням карбїду молібдену, карбїду вольфраму чи бориду вольфраму до композиту ZS товщина окалини зменшується через підвищення стійкості до окиснення. Проте виявили спадковість зародження неоднорідностей, притаманних системі ZS.

Зі зниженням температури до  $1500^\circ C$  та збільшенням часу витримки тенденція залишається незмінною (рис. 1b), лише на поверхні утворюється товстіша

окалина  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . Найвищу залишкову міцність має матеріал ZM, а найнижчу – ZS (рис. 1b). Структура окалини композиту ZM однорідна, без пор та тріщин (рис. 3a, b). Особливістю є формування дрібних частинок ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) оксиду цирконію на межі поділу  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (рис. 3b). Тріщини у верхній частині окалини спричинені механічною обробкою під час приготування шліфів. У структурі окалини композиту ZS виявили прошарки на основі  $\text{SiO}_2$  (рис. 3c), які, однак, знаходяться нижче, ніж під час окиснення при  $1600^\circ\text{C}$ .

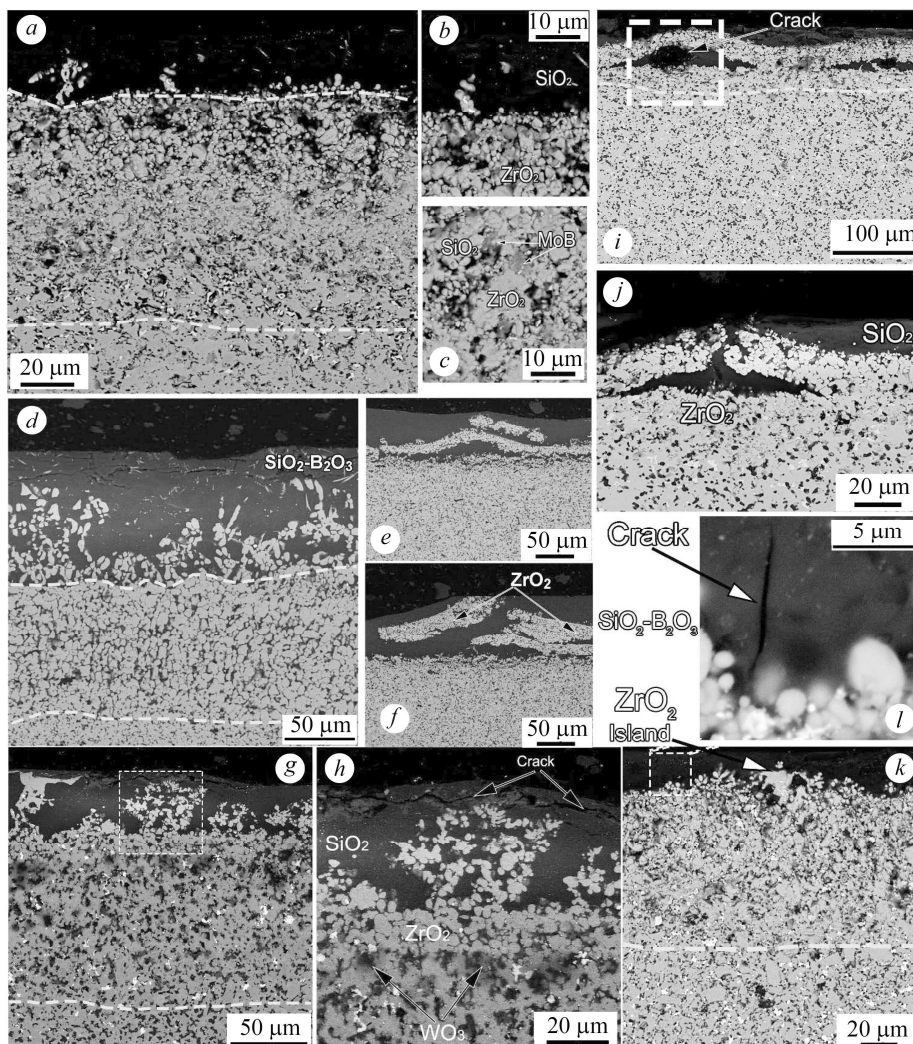


Рис. 2. Поперечний перетин окисненої кераміки при  $1600^\circ\text{C}$  з витримкою 2 h:  
a, b, c – ZM; d, e, f – ZS; g, h – ZSWB; i, j – ZSM; k, l – ZSW.

Fig. 2. Cross-section of oxidized ceramics at a temperature of  $1600^\circ\text{C}$  for holding time 2 h:  
a, b, c – ZM; d, e, f – ZS; g, h – ZSWB; i, j – ZSM; k, l – ZSW.

Структура окалини композиту ZSW однорідна (рис. 3d). Тріщин, присутніх у шарі  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , нема. Однак, детальніший аналіз виявив їх на межі між щільною керамікою та шаром на основі  $\text{ZrO}_2$  (рис. 3e), що спричинено, можливо, великою товщиною шару  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . Для кераміки ZSM відшарування, характерні при  $1600^\circ\text{C}$ , присутні і при  $1500^\circ\text{C}$ . Відмінність лише в тому, що верхня частина неоднорідності заповнена окалиною (рис. 3f). В середині неоднорідності знаходиться боросилікатне скло з тріщинами, розташованими вище та нижче прошарку із

ZrO<sub>2</sub> (рис. 3g). У композиті ZM за будь-яких температур формується щільна плівка без пор та тріщини (рис. 4a, c).

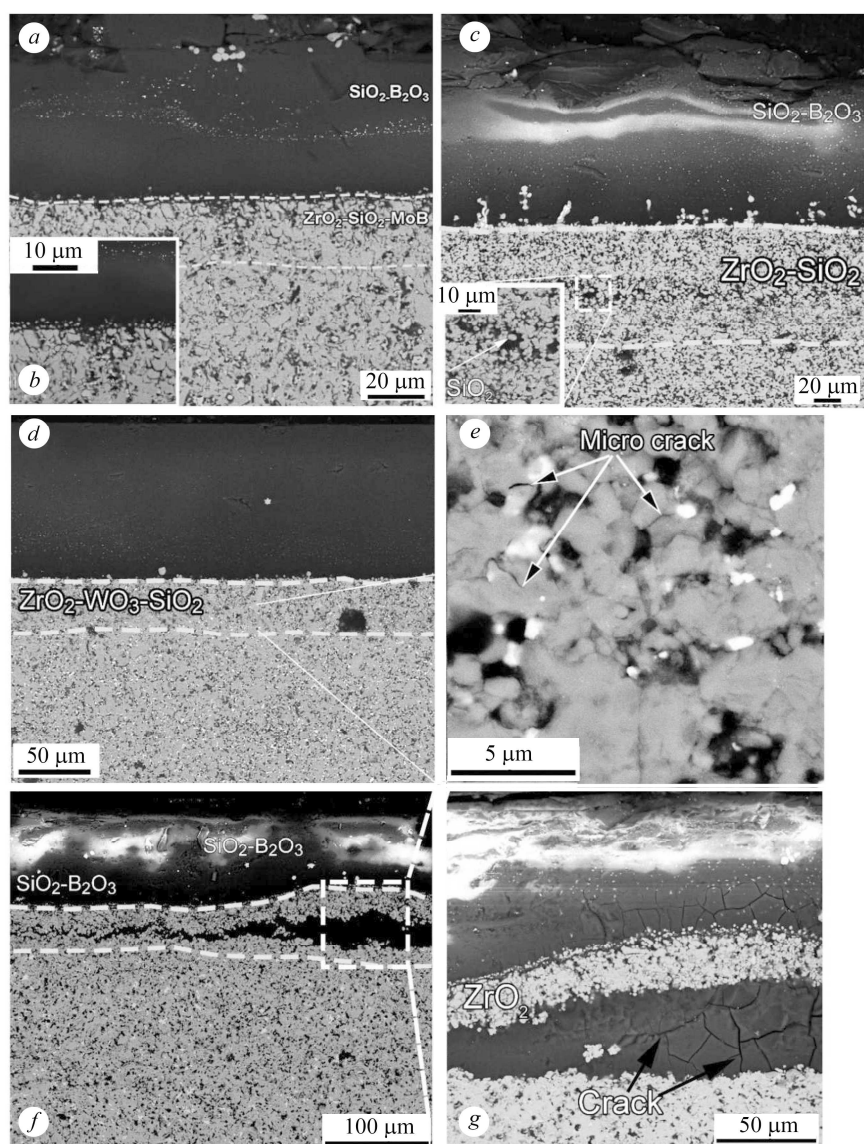


Рис. 3. Поперечний перетин окисненої кераміки при 1500°C з витримкою holding time 50 h: a, b – ZM; c – ZS; d, e – ZSW; f, g – ZSM.

Fig. 3. Cross-section of oxidized ceramics at a temperature of 1500°C for 50 h: a, b – ZM; c – ZS; d, e – ZSW; f, g – ZSM.

Поверхні композиту ZSW при 1600°C властиві неоднорідності розмірами від 10 до 63 μm (рис. 4d). Збільшуючи час витримки і знижуючи температуру, можна отримати щільну окалину без пор та тріщин. Таким чином, на залишкову міцність кераміки впливають товщина окалини, її однорідність та стан поверхні після окиснення.

Як відомо, під час механічної обробки на поверхні твердих керамічних матеріалів утворюються мікротріщини та дефекти, які і визначають їх механічні властивості [22]. Виявили [23–25], що окиснення кераміки за температур до 1200°C призводить до заліковування дефектів та підвищення міцності. Однак з ростом температури до 1400°C міцність різко знижується внаслідок падіння стійкості до

окиснення та формування на поверхні дефектної окалини. При 1500...1600°C на поверхні всіх досліджуваних матеріалів утворюється окалина різного виду та неоднакової товщини, тому залишкова міцність має різні значення. Композит ZM найстійкіший до високотемпературного окиснення та зберігає підвищену міцність внаслідок формування бездефектного окисненого шару товщиною до 90  $\mu\text{m}$  (рис. 1d; 2a–c; 4a, c). Водночас у композиті ZS та в кераміках на його основі утворюються пори, тріщини та неоднорідності в окалині за її товщини від 100 до 160  $\mu\text{m}$ , через що залишкова міцність падає на 10...50% (рис. 1; 2 d–f; 4b, c).

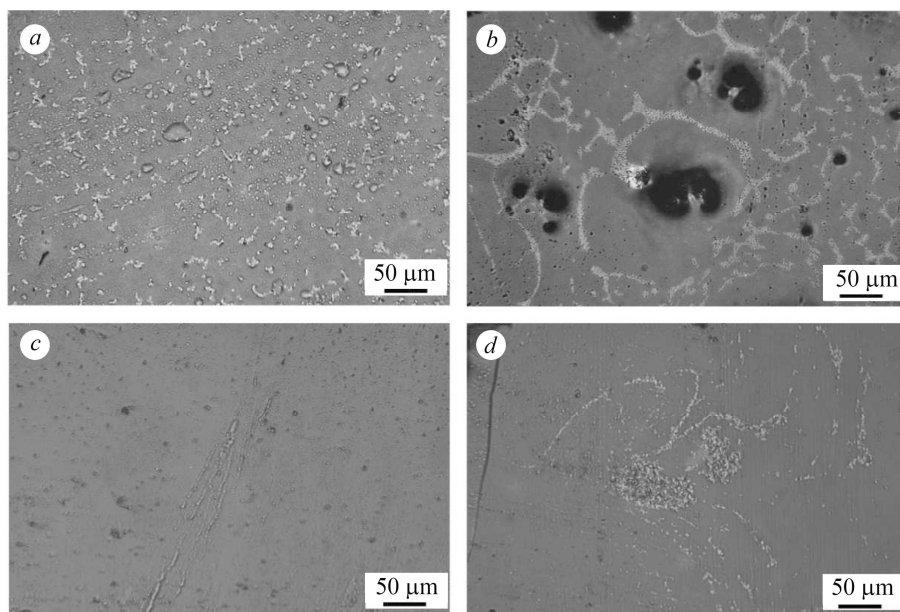


Рис. 4. Поверхня матеріалів ZM та ZSW після окиснення при 1600°C з витримкою 2 h (a, b) та при 1500°C з витримкою 50 h (c, d).

Fig. 4. The surface of materials after oxidation of ZM and ZSW at 1600°C for holding time 2 h (a, b) and at 1500°C for 50 h (c, d).

З одного боку, залежність залишкової міцності від товщини окалини (див. рис. 1d) вказує на відсутність такої закономірності при 1600°C з витримкою 2 h. З іншого, детальніший аналіз структури окалини (вимірювання розміру зерна оксиду цирконію) засвідчив чітку залежність (рис. 5a). Зі зменшенням розміру зерна  $\text{ZrO}_2$  в окалині залишкова міцність підвищується. Це пов'язано з тим, що для композиту ZM кількість зерен, які перебувають у рідкій фазі, менша, ніж у ZS та композитах на його основі. Це викликано тим, що в композиті ZS співвідношення між  $\text{SiO}_2$  та  $\text{B}_2\text{O}_3$  становить 0,35, а у ZM – 0,65. Під час змочування сплавом  $\text{SiO}_2$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  поверхні  $\text{ZrO}_2$  оксид кремнію при 1600°C контактено плавиться, утворюючи кут  $\sim 50^\circ$ , зі збільшенням вмісту  $\text{B}_2\text{O}_3$  він зменшується до  $\sim 10^\circ$ .

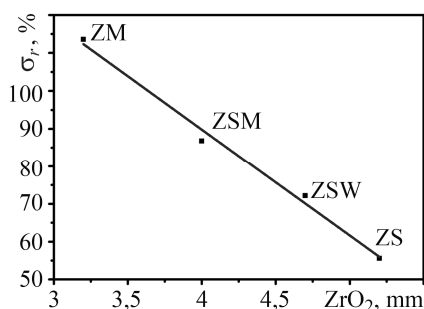


Рис. 5. Залежність залишкової міцності від розміру зерен оксиду цирконію при 1600°C з витримкою 2 h.

Fig. 5. Dependence of residual strength of grain size of zirconium oxide at a temperature of 1600°C with a holding time 2 h.

За вмісту 75 mol%  $B_2O_3$  у системі  $SiO_2-B_2O_3$  зафіксували характерне, як і в композиті ZS, проникання рідини в оксид цирконію та розклинювання його на окремі зерна чи їх групи. Тобто відбувається рекристалізація і, як наслідок, збільшується розмір зерна оксиду цирконію. За температури окислення  $1500^\circ C$  з витримкою 50 h вплив товщини окалини відчутніший, ніж інших параметрів (рис. 1d).

Неоднорідності у вигляді розшарування, бульбашок та великих глобул у шарі на основі оксиду цирконію, т. зв. convention cell, описані раніше [26–29]. Вони найчіткіші в композитах ZS і ZSM, а в ZSW і ZSWB виявили великі острівки із  $ZrO_2$ , спричинені ними. Вважають, що неоднорідність зумовила рідина  $B_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ , об'єм якої між окисненим шаром  $ZrO_2$  та щільною керамікою суттєво різний. В середині окалини зароджуються пустоти через активне газовиділення продуктів окиснення  $B_xO_{y(g)}$ ,  $CO_{(g)}$  (рис. 2g, h). Бульбашки, які виникають при цьому, утворюють convention cell. Виявили [30], що саме  $B_2O_3$  з найбільшою молекулою газу проти CO та  $SiO_2$ , формує бульбашки, які, руйнуючись, можуть спричинити ці неоднорідності. На утворення неоднорідної окалини на поверхні під час окиснення також вказує коефіцієнт Пілінга–Бедвордса (П–Б) [31]. Зокрема, формування щільної бездефектної окалини можливе, якщо коефіцієнт П–Б знаходиться в діапазоні від 1 до 2, з його зменшенням виникає неоднорідна окалина, а зі збільшенням – пори та тріщини. У нашому випадку в матеріалі виникають як рідкий складник у вигляді  $SiO_2-B_2O_3$ , так і тверда окалина на основі  $ZrO_2$ . Тому під час розрахунку цього коефіцієнта потрібно врахувати ці аспекти [26]. Зокрема, для твердої окалини  $ZrO_2/ZrB_2$  він становить  $1,34 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , для  $MoO_3/MoSi_2$  –  $1,26$ , для  $MoO_3/MoB$  –  $2,52$ , для  $WO_3/WB$  –  $2,66$ . Для рідкої окалини  $B_2O_3/ZrB_2$  –  $2,95 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , для  $SiO_2/SiC$  –  $2,2$ , для  $SiO_2/MoSi_2$  –  $1,01$ . Показник П–Б у композитах ZSW та ZSM перевищує оптимальне значення, що відповідає утворенню нещільної окалини (див. рис. 2).

Окалина на поверхні кераміки під час окиснення також спричиняє внутрішні напруги через різницю значень коефіцієнта термічного розширення між керамікою ( $ZrB_2$  –  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $SiC$  –  $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $MoSi_2$  –  $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [32, 33];  $MoB$  –  $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [34];  $ZrC$  –  $8,13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [35]) та окалиною ( $B_2O_3$  –  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [36];  $SiO_2$  –  $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [37];  $ZrO_2$  –  $8,3 \div 12,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [38];  $MoO_3$  –  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [39];  $WO_3$  –  $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [40]), що також може впливати на міцність кераміки.

Таким чином, при температурах окиснення  $1500 \dots 1600^\circ C$  найважливішим є утворення бездефектної окалини з малим розміром зерен  $ZrO_2$ , щоб зберегти початкову міцність. У результаті окиснення керамік ZS, ZSM, ZSW, ZSWB зерна  $ZrO_2$  збільшуються та утворюються глобули  $ZrO_2$  внаслідок високої змочуваності  $SiO_2-B_2O_3$  зерен  $ZrO_2$ . З іншого боку, через великий молярний об'єм продуктів окиснення виникають і відшаровуються неоднорідності в окалині, а отже, знижується міцність. Водночас у кераміці ZM під час окиснення утворюються дрібні зерна  $ZrO_2$ , і молярний об'єм продуктів окиснення сприяє формуванню щільної окалини та підвищенню міцності кераміки.

### ВИСНОВКИ

Виявлено, що залишкова міцність базової кераміки  $ZrB_2-15\% \text{ SiC}$  складає  $\sim 50\%$  від початкової. З додаванням до неї  $Mo_2C$ ,  $WC$ ,  $W_2B_5$  підвищується стійкість до окиснення, а отже, збільшується залишкова міцність. Зниження початкової міцності спричиняють неоднорідності, пустоти та тріщини в окалині, притаманні базовій системі  $ZrB_2-15\% \text{ SiC}$ . Матеріал  $ZrB_2-15\% \text{ MoSi}_2$ , окиснюючись, утворює на поверхні тонку окалину без пор та тріщин, яка заліковує поверхневі дефекти. Тобто цей керамічний матеріал можна повторно використовувати після високотемпературного окиснення при  $1500$  і  $1600^\circ C$ , оскільки він не втрачає міцності. Встановлено, що саме температура є визначальним чинником, який впливає на залишкову міцність суттєвіше, ніж час витримки.

1. *Pressureless sintering of zirconium diboride: Particle size and additive effects* / W. G. Fahrenheitoltz, G. E. Hilmas, S. C. Zhang, and S. Zhu // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – № 91. – P. 1398–1404. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02169.x>.
2. *Refractory diborides of zirconium and hafnium* / W. G. Fahrenheitoltz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – № 90. – P. 1347–1364. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>.
3. *McClane D. L* Thermal properties of zirconium diboride – transition metal boride solid solutions // *Masters Theses.* – 2014.
4. *McClane D. L., Fahrenheitoltz W. G., and Hilmas G. E.* Thermal properties of (Zr, TM)B<sub>2</sub> solid solutions with TM = Ta, Mo, Re, V, and Cr // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2015. – № 98. – P. 637–644. <https://doi.org/10.1111/jace.13341>.
5. *Fahrenheitoltz W. G.* The ZrB<sub>2</sub> volatility diagram // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – № 88. – P. 3509–3512. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00599.x>.
6. *Oxidation of ZrB<sub>2</sub>–SiC–ZrSi<sub>2</sub> ceramics in oxygen* / O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, V. A. Lavrenko, A. D. Panasyuk, S. M. Ivanov, A. V. Koroteev, and K. G. Nickel // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – № 30. – P. 2397–2405. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.016>.
7. *High-temperature (to 1600°C) oxidation of ZrB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> ceramics in air* / V. O. Lavrenko, A. D. Panasyuk, O. M. Grigorev, O. V. Koroteev, and V. A. Kotenko // *Powder Metall. and Met. Ceram.* – 2012. – № 51. – P. 102–107. <https://doi.org/10.1007/s11106-012-9403-8>.
8. *Behavior of ultrahigh-temperature ZrB<sub>2</sub>-based ceramics in oxidation* / O. N. Grigoriev, I. P. Neshpor, T. V. Mosina, V. B. Vinokurov, A. V. Koroteev, O. V. Buriachek, D. V. Vedel, A. N. Stepanchuk, and L. Silvestroni // *Powder Metall. and Met. Ceram.* – 2018. – № 56. – P. 573–580. <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9930-z>.
9. *Talmy I. G., Zaykoski J. A., and Opeka M. M.* High-temperature chemistry and oxidation of ZrB<sub>2</sub> ceramics containing SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, and TaSi<sub>2</sub> // *J. Am. Ceram. Soc.* // 2008. – № 91. – P. 2250–2257. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02420.x>.
10. *Super-strong materials for temperatures exceeding 2000°C* / L. Silvestroni, H. J. Kleebe, W. G. Fahrenheitoltz, and J. Watts // *Sci. Rep.* 7. – 2017. – № 1. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep40730>.
11. *Monteverde F. and Silvestroni L.* Combined effects of WC and SiC on densification and thermo-mechanical stability of ZrB<sub>2</sub> ceramics // *Mater. Des.* – 2016. № 109. – P. 396–407. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.114>.
12. *Guo S.* In situ synthesis, physical and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>–ZrC–WB composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2019. – № 39. – P. 3283–3291. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.040>.
13. *Silvestroni L., Meriggi G., and Sciti D.* Oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub> composites doped with various transition metal silicides // *Corr. Sci.* – 2014. – № 83. – P. 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.026>.
14. *Core-rim structure, bi-solubility and a hierarchical phase relationship in hot-pressed ZrB<sub>2</sub>–SiC–MC ceramics (M = Nb, Hf, Ta, W)* / D. L. Hu, H. Gu, J. Zou, Q. Zheng, and G. J. Zhang // *J. Mater.* – 2021. – № 7. – P. 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.07.005>.
15. *Властивості кераміки ZrB<sub>2</sub>–SiC–CrB<sub>2</sub>, отриманої вакуумним спіканням* / П. В. Мазур, О. М. Григор'єв, Д. В. Ведель, Л. М. Мелак // *Електронна мікроскопія та міцність матеріалів.* – 2019. – № 25. – С. 43–54. <http://www.materials.kiev.ua/publications/EMMM/2019/11.pdf>
16. *Influence of chromium diboride on the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>–SiC ceramics* / O. Grigoriev, I. Neshpor, D. Vedel, T. Mosina, and L. Silvestroni // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2021. – № 41. – P. 2207–2214. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.036>.
17. *Understanding the oxidation behavior of a ZrB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> composite at ultra-high temperatures* / L. Silvestroni, K. Stricker, D. Sciti, and H. J. Kleebe // *Acta Mater.* – 2018. – № 151. – P. 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.03.042>.
18. *Dehdashti M. K., Fahrenheitoltz W. G., and Hilmas G. E.* Effects of temperature and the incorporation of W on the oxidation of ZrB<sub>2</sub> ceramics // *Corr. Sci.* – 2014. – № 80. – P. 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.030>.
19. *Dehdashti M. K., Fahrenheitoltz W. G., and Hilmas G. E.* Oxidation of zirconium diboride with niobium additions // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – № 33. – P. 1591–1598. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.033>.
20. *Guo S.* Oxidation and its effect on flexural strength of hot-pressed ZrB<sub>2</sub>–SiC composites with VC additive // *J. Asian Ceram. Soc.* – 2020. – № 8. – P. 1239–1248. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1840701>.
21. *Sciti D., Brach M., and Bellosi A.* Long-term oxidation behavior and mechanical strength



- degradation of a pressurelessly sintered  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  ceramic // *Scr. Mater.* – 2005. – № 53. – P. 1297–1302. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.07.026>.
22. *Mechanical Behavior of Materials*. 2<sup>nd</sup> Edition / B. Maschinen, A. Investition, G. Beschaffungen, B. Ersatzbeschaffungen, and S. Mittelherkunft. – Cambridge: Cambridge University Press., 2008. – 882 p.
  23. *Influence of oxidation healing for cracks on the strength of hot-pressed  $ZrB_2$ -SiC-AlN ceramics* / J. Liang, Y. Wang, G. Fang, and G. Wang // *Int. J. Appl. Ceram. Techn.* – 2021. – № 9. – P. 441–446. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02660.x>.
  24. *Crack-healing behavior of zirconium diboride composite reinforced with silicon carbide whiskers* / X. Zhang, L. Xu, S. Du, W. Han, and J. Han // *Scr. Mater.* – 2008. – № 59. – P. 1222–1225. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.08.013>.
  25. *Preoxidation and crack-healing behavior of  $ZrB_2$ -SiC ceramic composite* / X. Zhang, L. Xu, S. Du, W. Han, and J. Han // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – № 91. – P. 4068–4073. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02760.x>.
  26. *Karlsdottir S. N., Halloran J. W., and Henderson C. E. Convection patterns in liquid oxide films on  $ZrB_2$ -SiC composites oxidized at a high temperature* // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – № 90. – P. 2863–2867. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01784.x>.
  27. *Karlsdottir S. N., Halloran J. W., and Grundy A. N. Zirconia transport by liquid convection during oxidation of zirconium diboride-silicon carbide* // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – № 91. – P. 272–277. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02142.x>.
  28. *Karlsdottir S. N. and Halloran J. W. Formation of oxide scales on zirconium diboride-silicon carbide composites during oxidation: Relation of subscale recession to liquid oxide flow* // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – № 91. – P. 3652–3658. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02639.x>.
  29. *Karlsdottir S. N. and Halloran J. W. Formation of oxide films on  $ZrB_2$ -15 vol.% SiC composites during oxidation: Evolution with time and temperature* // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – № 92. – P. 1328–1332. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03052.x>.
  30. *Bubble phenomenon of  $ZrB_2$  based composites at high temperatures* / C. Li, Y. Niu, T. Liu, X. Zhong, X. Pan, Y. Zeng, X. Zheng, and C. Ding // *Ceram. Int.* – 2019. – № 45. – P. 6648–6654. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.153>.
  31. *Xu C. and Gao W. Pilling-bedworth ratio for oxidation of alloys* // *Mater. Res. Innov.* – 2000. – № 3. – P. 231–235. <https://doi.org/10.1007/s100190050008>.
  32. *Thermophysical properties of  $ZrB_2$  and  $ZrB_2$ -SiC ceramics* / J. W. Zimmermann, G. E. Hillmas, W. G. Fahrenholtz, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, and H. Wang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – № 91. – P. 1405–1411. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02268.x>.
  33. *Thermal and mechanical properties of  $\alpha$ - $MoSi_2$  as a high-temperature material* / A. Mohamad, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2018. – № 255. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700448>.
  34. *Samsonov G. V. and Vinitkiy I. Handbook of Refractory Compounds.* – 1976. <https://doi.org/10.1038/2201153c0>.
  35. *Thermal expansion and atomic vibrations of zirconium carbide to 1600 K* / A. C. Lawson, D. P. Butt, J. W. Richardson, and J. Li // *Philos. Mag.* – 2007. – № 87. – P. 2507–2519. <https://doi.org/10.1080/14786430701227548>.
  36. *Glass transition, thermal expansion and relaxation in  $B_2O_3$  glass measured by time-resolved X-ray diffraction* / W. J. Botta, K. Ota, K. Hajlaoui, G. Vaughan, and A. R. Yavari // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2008. – № 354. – P. 325–327. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.043>.
  37. *Thermal expansion coefficient of polycrystalline silicon and silicon dioxide thin films at high temperatures* / H. Tada, A. E. Kumpel, R. E. Lathrop, J. B. Slanina, P. Nieva, P. Zavracky, I. N. Miaoulis, and P. Y. Wong // *J. Appl. Phys.* – 2008. – № 87. – P. 4189–4193. <https://doi.org/10.1063/1.373050>.
  38. *Thermal expansion of  $HfO_2$  and  $ZrO_2$*  / R. P. Haggerty, P. Sarin, Z. D. Apostolov, P. E. Driemeyer, and W. M. Kriven // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – № 97. – P. 2213–2222. <https://doi.org/10.1111/jace.12975>.
  39. *Samsonov G. V. The Oxide Handbook.* – Kiev: Institute of Problems in Materials Science Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1973.
  40. *Rosen C., Banks E., and Post B. The thermal expansion and phase transitions of  $WO_3$*  // *Acta Crystallogr.* – 1956. – № 9. – P. 475–476. <https://doi.org/10.1107/s0365110x56001303>.

Одержано 10.02.2021