

## Кераміка $ZrB_2$ з добавками $MoSi_2$ , $SiC$ і $B_4C$ : кінетика ущільнення, фазоутворення та опір повзучості

О. М. Григор'єв, В. Б. Винокуров, Л. І. Клименко, М. Д. Бега\*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Прицака, 3

\*E-mail: mykolabega@gmail.com

*Проведено порівняльне дослідження процесів ущільнення, структуроутворення та механічних властивостей кераміки на основі бориду цирконію з активуючими спікання добавками карбідів бору, кремнію та хрому, а також силіциду молібдену, отриманої гарячим пресуванням в атмосфері СО. У кераміці  $ZrB-SiC$  при гарячому пресуванні, а також при наступних випробуваннях високотемпературної повзучості формується бідисперсна структура із субмікрозеренною складовою, яка відповідає за високі швидкості деформації та пластичну повзучість без руйнування. У кераміці  $ZrB_2-B_4C-Cr_3C_2$  використання активуючих добавок знижує температуру гарячого пресування до  $1940\text{ }^\circ\text{C}$  та прискорює процес ущільнення кераміки. У цій кераміці субмікрозеренна компонента відсутня, що забезпечує високий опір повзучості до  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Фазовий склад кераміки  $ZrB_2-MoSi_2$  при гарячому пресуванні різко змінюється, утворюється твердий розчин  $ZrB_2$  із другими фазами  $SiC$  та  $B_4C$ , а по опору повзучості займає проміжне положення між двома іншими кераміками.*

**Ключові слова:** диборид цирконію, карбіди кремнію, бору та хрому, гаряче пресування в атмосфері СО, кінетика ущільнення, структура, міцність при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , супровід повзучості.

### Вступ

Борид цирконію як основна фаза ультрависокотемпературної кераміки (УВТК) зазвичай використовується в поєднанні з різними добавками, які активують спікання та сприяють формуванню кераміки з високими жароміцністю та стійкістю до окиснення, що забезпечує надійність і довговічність [1—6]. Ефективними виявилися кремнійвмісні добавки у вигляді частинок  $SiC$  в кількості до 15—20% (об.), що дають змогу очистити структуру від небажаної домішки кисню [7—9], поліпшити механічні властивості кераміки [10, 11] та стійкість до окиснення до температури  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  [12—16].

Перспективною є також система  $ZrB_2-MoSi_2$  [17—22], у якій кремнійвмісна добавка силіциду забезпечує не тільки високу стійкість до окиснення, а й підвищує опір повзучості та збільшує робочу температуру кераміки [22].

Структуроутворення, міцнісні властивості та стійкість до окиснення кераміки  $ZrB_2-15\%$  (об.)  $MoSi_2$ , отриманої гарячим пресуванням на установці для дослідно-промислового виробництва без захисної атмосфери, нещодавно були досліджені в роботі [12]. Під час гарячого пресування  $MoSi_2$  розкладається на  $Mo$  і  $Si$ , в результаті чого кінцевий фазовий склад включає  $ZrB_2$ ,  $(Zr, Mo)B_2$ ,  $SiC$ ,  $SiO_2$  і  $MoB$ . Контактне плавлення між  $ZrB_2$  і  $MoSi_2$  спостерігалось при  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ , що сприяло утворенню  $(Zr, Mo)B_2$ . У роботі [16] щодо спікання кераміки системи

ZrB<sub>2</sub> + 18% (об.) V<sub>4</sub>C + 2% (об.) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> було показано відмінність механізмів ущільнення залежно від умов спікання: а) в області низьких температур ущільнення контролюється фазовими взаємодіями з утворенням низки нових фаз — ZrC, ZrB<sub>12</sub>; б) за високих температур розвивається в'язка течія матриці пористого матеріалу в режимі стаціонарної повзучості. Додаткове введення в систему 2% (об.) карбіду хрому різко активувало спікання за рахунок утворення нових борокарбідних фаз і евтектики.

У розглянутих системах залишкова зерногранична склоподібна фаза знижує жароміцність одержуваної кераміки. Крім того, особливістю УВТК, зазвичай побудованої на евтектичних системах, є формування дифузійних зон (ДЗ) на ділянці меж зерен з тепловими коливаннями та коефіцієнтами дифузії в них суттєво вищими, ніж в об'ємі зерен основних фаз [14, 15]. Це зумовлює підвищену швидкість як процесів зернограничних фазових перетворень, так і твердофазного спікання або спікання зі зникаючою рідкою фазою. Визначальними характеристиками УВТК є високотемпературна міцність та опір повзучості [6]. На підвищення опору повзучості, крім якості вихідних порошків, впливають термодинамічна стабільність (розмір зерна), знижений вміст кисню, відсутність легкоплавких складових, кристалізація тугоплавких фаз на границях зерен, що загалом визначає температурний поріг початку повзучості [22].

У даній роботі ставиться завдання максимальною мірою виключити із зернограничних прошарків кисеньвмісні легкоплавкі зернограничні фази. Це завдання розв'язується на прикладі евтектичної системи ZrB<sub>2</sub>—V<sub>4</sub>C з температурою плавлення 2200 °С [13], в якій відновлення оксидів забезпечується введенням карбіду бору в кількості не звичайних ~2% [10], а за його вмісту до 18%. У цьому випадку залишковий карбід бору безпосередньо впливає на підвищення високотемпературного опору повзучості. По результатах дослідження проведено порівняння особливостей структури, кінетики ущільнення і швидкості високотемпературної повзучості кераміки систем на основі ZrB<sub>2</sub>—SiC, ZrB<sub>2</sub>—MoSi<sub>2</sub> і ZrB<sub>2</sub>—V<sub>4</sub>C.

### Вихідні матеріали та методики дослідження

Основні характеристики використовуваних порошків наведено в табл. 1. Експериментальні дослідження виконані на складах 80% (об.) ZrB<sub>2</sub> + 20% (об.) SiC (суміш ZS), 85% (об.) ZrB<sub>2</sub> + 15% (об.) MoSi<sub>2</sub> (суміш ZM), 80% (об.) ZrB<sub>2</sub> + 18% (об.) V<sub>4</sub>C + 2% (об.) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (суміш ZCB). Для сумішей ZS и ZM використовували в стані постачання порошки бориду цирконія, карбіду кремнія та дисиліциду молібдена фірм H.C. Starck и Enomaterial. Компоненти змішували в ацетоні в футерованому кульковому млині кульками WC—Co протягом 24 год. Для суміші ZCB брали порошки бориду цирконія та карбіду хрому виробництва ДЗХР, кожний з яких розмелювали в кульковому млині по 150 год кульками з гарячепресованого карбіду бору до розміру частинок 0,9 та 1,5 мкм відповідно. Намол через стирання розмельних тіл забезпечив додавання до суміші 18% (об.) карбіду бору в дрібнодисперсному стані. Змішування бориду цирконію з добавкою карбіду хрому виконували в кульковому млині протягом 24 год.

**Т а б л и ц я 1.** Вміст домішкових елементів (% (мас.)) і розмір частинок використовуваних порошків

Марка	O <sub>2</sub>	C <sub>общ</sub>	C <sub>св</sub>	Fe	B	D <sub>50</sub> , мкм
ZrB <sub>2</sub> (ДЗХР)	1,10	0,03	—	0,10	18,8	7,7
ZrB <sub>2</sub> (H.C. Starck, grade B)	0,78	0,08		0,09		2,0
α-SiC (H.C. Starck, grade BF 12)	0,75			0,60		0,6
B <sub>4</sub> C (Enomaterial, China)	1,10	0,03	—	0,10	18,8	0,3
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (тип Ч, ДЗХР)	1,10	12,70	0,10	0,11	—	9,1

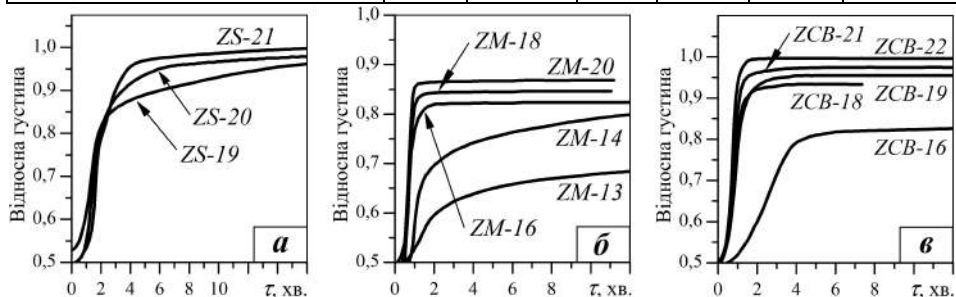


Рис. 1. Кінетика ущільнення керамік ZrB<sub>2</sub>—SiC (а), ZrB<sub>2</sub>—MoSi<sub>2</sub> (б) та ZrB<sub>2</sub>—B<sub>4</sub>C—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (в) при гарячому пресуванні (тиск 48 МПа, температуру отримання та щільність див. у табл. 2).

**Т а б л и ц я 2.** Склади, позначення, температура отримання і густина зразків

ZrB <sub>2</sub> —SiC			ZrB <sub>2</sub> —MoSi <sub>2</sub>			ZrB <sub>2</sub> —B <sub>4</sub> C—Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		
Зразок	T, °C	ρ	Зразок	T, °C	ρ*	Зразок	T, °C	ρ
ZS-19	1940	0,960	ZM-13	1370	0,720	ZCB-16	1550	0,825
ZS-20	2000	0,982	ZM-14	1490	0,815	ZCB-18	1870	0,955
ZS-21	2075	0,994	ZM-16	1610	0,829	ZCB-19	1940	0,996
			ZM-18	1870	0,862	ZCB-21	2075	0,974
			ZM-20	1810	0,882	ZCB-22	2150	0,934

\*Розрахунок щодо щільності вихідних компонентів шихти.

Отримували керамічні зразки для досліджень гарячим пресуванням (ГП), а також випробували повзучість при стисканні на вакуумній лабораторній установці гарячого пресування [16, 22].

Залишковий тиск атмосфери, що містить кисень, становив  $P \approx 100$  Па. Його взаємодія з вуглецем оснащення приводить до утворення атмосфери, в якій фактично і виконувався процес ГП. Атмосфера СО є додатковим джерелом вуглецю, за реакцією  $\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  доставляє відновлюючий оксиди вуглець однорідно по всьому об'єму кераміки, що спікається.

Застосовували графітові прес-форми, тиск гарячого пресування становив 48 МПа, температурний інтервал — 1500—2150 °С. Швидкість нагрівання — 1500 °С/хв, час охолодження до 1200 °С — 1—2 хв. Кінцеву густина гарячепресованих зразків визначали методом гідростатичного зважування.

Структуру, пористість, фазовий і домішковий склад керамік досліджували методами рентгенографії, растрової електронної мікроскопії (РЕМ) і мікрорентгеноспектрального аналізу (TescanVEGA3, Czech Republic) з датчиком Bruker (Germany). Рентгенівський аналіз проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні з використанням дифрактометра ДРОН-4 і пакета програм первинної обробки та фазового аналізу [19].

### Результати та обговорення

#### Кінетика ущільнення керамік $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ , $\text{ZrB}_2\text{—B}_4\text{C}$ , $\text{ZrB}_2\text{—B}_4\text{C—Cr}_3\text{C}_2$

Вивчення кінетики ущільнення керамік даних систем виконано за таких постійних умов: розміри гарячепресованих зразків —  $\text{Ø}8\text{—}10$  мм, швидкість підйому температури —  $1500$  °C/хв, зовнішній тиск —  $48$  МПа. Витримка при досягненні заданої температури визначалася після усадки. На рис. 1 наведено кінетичні криві ущільнення даних складів, а в табл. 2 — позначення зразків, режими ГП та значення відносної щільності.

Особливістю дослідження є висока швидкість нагріву зразків ( $1500$  °C/хв) до досягнення заданої температури, що дозволило значно скоротити етап ущільнення до  $1\text{—}2$  хв, а також загальну тривалість ГП до  $10$  хв. При інтенсивному ущільненні на початковій стадії процесу кінетичні криві мають характерний різкий перегин на  $1\text{—}2$  хв і горизонтальну ділянку завершальної стадії. Виняток становлять процеси ГП за низьких температур з недостатньою енергією активації, де швидкість усадки сповільнюється і характеризується параболічною кривою, що загасає, а відносна щільність досягає низьких значень за збільшеної тривалості процесу. Як відомо, швидкість ущільнення під час спікання пов'язана з інтенсивністю фазових взаємодій. Прикладами інтенсивного ущільнення за високих температур є системи  $\text{ZrB}_2\text{—MoSi}_2$  і  $\text{ZrB}_2\text{—B}_4\text{C—Cr}_3\text{C}_2$  (рис. 1, б, в). Тут за високих температур ГП протікають фазові перетворення зі швидкостями, близькими до процесу СВС, і ущільнення закінчується за  $1\text{—}2$  хв. Для системи  $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ , де практично відсутня взаємодія на межах зерен до температури евтектики, є характерними уповільнення усадки до  $4$  хв з досягненням відносної щільності  $0,85\text{—}0,90$  та тривала дифузійна стадія (рис. 1, а).

### Структура керамік

#### Структурні перетворення в $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ за ГП і повзучості

Як показав фазовий аналіз (рис. 2), шихти і кераміки після ГП ( $T_{\text{ГП}} = 2005$  °C) та випробувань повзучості містять фази  $\text{ZrB}_2$  і  $\text{SiC}$ . Лінії інших фаз, які близькі за інтенсивністю до рівня фону, присутні тільки по одній максимальній за інтенсивністю лінії, що знижує надійність аналізу. В інтервалі  $2\theta = 27^\circ$  може бути наявним слабкий пік-гало, пов'язаний з аморфною фазою, при  $2\theta \approx 29^\circ$ , ймовірно, — лінія оксиду кремнію (коесит), а при  $2\theta \approx 37^\circ$  — лінія, відповідна до рефлексу  $\text{B}_4\text{C}$ , присутність якого може бути зумовлена як внаслідок розмелювання-змішування порошків, так і через фазові перетворення в системі під час ГП в атмосфері  $\text{CO}$ .

Перед мікроскопічним дослідженням зразки після ГП піддавали алмазному поліруванню та газорозрядній обробці в  $\text{Ar}$ .

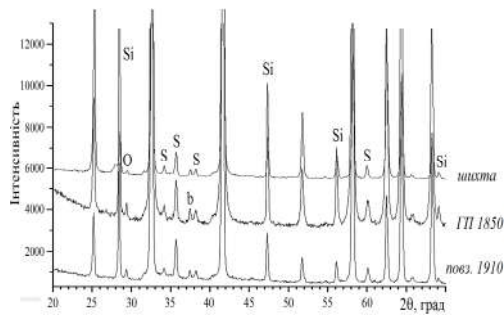
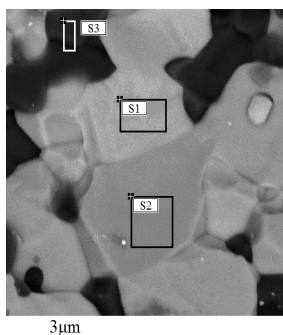


Рис. 2. Результати якісного фазового аналізу шихти  $ZrB_2-SiC$  і зразків після ГП і повзучості; фази:  $(ZrB_2)_{ss}$  (75—1050); s-SiC (29—1131); b-ZrC — близька до рефлексу  $B_4C$  (44—1206);  $SiO_2$ -coesite (83-1832). У дужках зазначено номери бази PDF-2.

Специфікою спікання в атмосфері CO є високий вміст вуглецю в кераміці. Загальні результати: C — до 59% (ат.) загалом у зонах поблизу поверхні і до 22—23% (ат.) в об'ємі кераміки, до 90% у чорних включеннях і в інтервалі 16—24% (ат.) в самих зернах первинного бориду. Усереднений розподіл елементів по зернах бориду цирконію з розмірами в інтервалі 5—10 мкм: Zr —  $23 \pm 1,7$ ; B —  $52,9 \pm 2-3$ ; C —  $20 \pm 4$ ; O —  $0,5-2,5\%$  (ат.). Аналогічні результати щодо присутності вуглецю виявляються і на кераміці інших складів з активуючими добавками  $B_4C$ ,  $MoSi_2$ . Сама наявність вуглецю забезпечує як відновлення оксидів, так і утворення твердого розчину на основі бориду цирконію з формуванням  $Zr(B, C)_2$ . Загальний вигляд структури кераміки  $ZrB_2-SiC$  представлено на рис. 3. Кількість чорної (сірої) фази (рис. 3) за різними знімками варіюється в межах 14,3—15,4% (об.) при середньому вмісті 15,2% (об.).

Як показав аналіз, у складі чорних ділянок перебувають включення SiC і  $SiO_2$  з розмірами зерен 2—5 мкм і саме в цих ділянках фіксується пористість у загальній кількості 1,2% (об.) з розміром пор  $\sim 1$  мкм і менше. Білі ділянки S2, S5 містять Zr—B—C у вигляді  $Zr(B, C)_2$  і кисень у кількості 1,47% (ат.), можливо, у складі твердого розчину в матриці  $Zr(B, C)_2$  або  $ZrO_2$ .

У разі експериментів з повзучості відбуваються різкі зміни структури кераміки  $ZrB_2-SiC$ . І хоча зберігаються зерна  $ZrB_2$  розмірами до 2—3 мкм, але багато зерен  $Zr(B, C)_2$  в процесі повзучості зазнали руйнування, містять тріщини і мають уламкову форму розмірами  $\approx 1$  мкм. Новим елементом структури є субмікронні зерна  $Zr(B, C)_2$  розміром 0,05—0,25 мкм у матриці сірої фази (Si—O—B) (рис. 4), і які утворилися в процесі повзучості



Спектр	B	C	O	Si	Zr	Фази
1	47,18	28,11	1,32		23,39	$Zr(B, C)_2$
2	37,65	29,70	1,57		31,09	$Zr(B, C)_2$
3		65,68	0,86	32,64	0,83	SiC

Рис. 3. Структура та хімічний (% (ат.)) і фазовий склад зерен кераміки на зламках зразків ( $T_{ГП} = 1500$  °C).

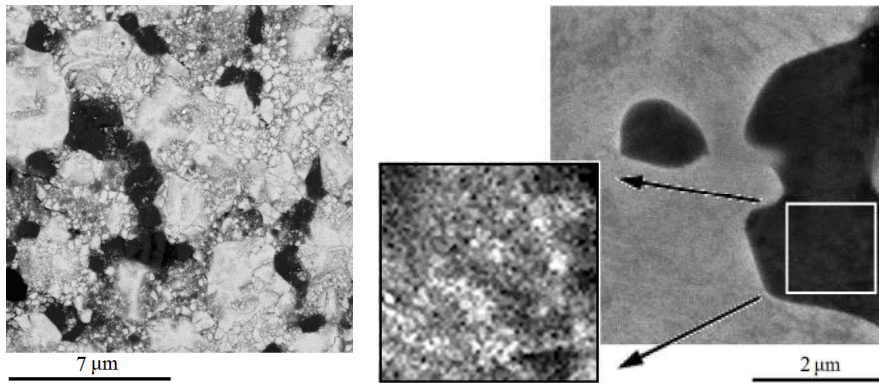


Рис. 4. Структура кераміки  $ZrB_2-SiC$  після повзучості при  $2160\text{ }^\circ\text{C}$  (а) та область диспергування  $SiC$  (б).

за рахунок розчинення в рідині на основі ( $Si-O-B$ ) та подальшої перекристалізації. Обсяги високодисперсних структур варіюються у межах від  $\sim 5-10\%$  (в приповерхневих зонах) до  $\sim 80\%$  у різних точках кераміки. У процесах повзучості фазовий склад кераміки суттєво не змінюється і відповідає спостережуваному після ДП.

В області зерен карбіду кремнію також виявляється диспергування їх до розмірів порядку  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  (рис. 4, б). Пористість у цих областях та в областях дроблення зерен бориду цирконію за всіх вивчених температур повзучості збільшується до  $3-6\%$ .

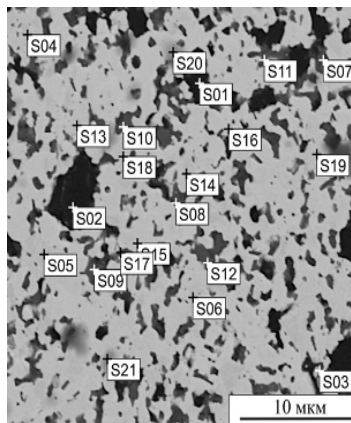
Субмікронна складова кераміки, що формується, зерна якої за температури повзучості знаходяться в розплавленій фазі, котра містить кремній-кисень, з низькою в'язкістю, аж до розплавленого стану, повинна призводити до високих швидкостей повзучості кераміки, що є небажаним фактором ультрависокотемпературного матеріалу.

#### Кераміка $ZrB_2-MoSi_2$

Якісно структури керамік  $ZrB_2-SiC$  та  $ZrB_2-MoSi_2$  подібні одна до одної. Структура кераміки  $ZrB_2-MoSi_2$  також побудована агломератами зерен фаз світлосірого та чорного кольорів, що містять переважно елементи з високими ( $Zr, Mo$ ) та низькими ( $C, B, O$ ) атомними номерами відповідно (рис. 5). З підвищенням температури ГП в інтервалі  $1600-2000\text{ }^\circ\text{C}$  розмір агломератів збільшувався від  $2$  до  $5\text{ }\mu\text{m}$  і більше. Пористість в інтервалі температур  $1870-2150\text{ }^\circ\text{C}$  виявлялася приблизно однаковою, на рівні  $3-5\%$ .

Для досліджуваних перерізів кераміки, отриманої за різних температур, вміст кисню перебуває в очікуваних межах  $1-2\%$  і порівняний з його вмістом у вихідних порошках. Головною відмінністю досліджуваної кераміки  $ZrB_2-MoSi_2$ , отриманої ГП за умов даної роботи, є високий вміст вуглецю — до  $25\%$  (ат.).

Вуглець входить до складу багатьох фаз, включаючи області візуально чорні — аморфна фаза з легкими елементами (рис. 5, а) та карбіди кремнію та бору (рис. 5, б) за низьких та високих температур отримання відповідно.



Спектр	Світлі області
S04	(Zr,Mo)(B,C) <sub>2</sub>
S05	Zr(C,B) <sub>2</sub>
S06	
S13	
S14	Zr(B,C) <sub>2</sub>
S15	(Zr,Mo)(B,C) <sub>2</sub>
S16	
S17	ZrC(Mo <sub>2</sub> O), SiC
S18	Zr(B,C) <sub>2</sub>
S19	(Zr,Mo)(C,B) <sub>2</sub>
S20	Zr(C,B) <sub>2</sub>
S21	(Zr,Mo)(C,B) <sub>2</sub>

Спектр	Темні області
S01	
S02	B-C + елементи (Si,Zr)
S03	
S07	SiC + (Si-O-B) з (Zr,Mo)
S08	SiC + (Si-O-B) з (Zr,Mo)
S09	SiC-SiO <sub>2</sub> + Zr(B,C) <sub>2</sub>
S10	SiC + (Si-O) з (Zr)
S11	SiC + (B-C) + (Zr,O)
S12	SiC + (Si-O) з (Zr)

Рис. 5. Результати EDS у межах виділених ділянок кераміки при  $T_{\text{тп}} = 1610 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

У цих областях за низьких температур фіксується широкий набір елементів (В, С, О, Si) поряд з малими кількостями Zr і Мо, які відображають склад рідкої фази, що формується при спіканні. Підкреслимо, що основним джерелом вуглецю є газова атмосфера при ГП, зумовлена згорянням графітової прес-форми в залишковому кисні з утворенням вільного вуглецю  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ , який бере участь у формуванні нових фаз, як легких, так і зі щільністю, близькою до щільності вихідних фаз. Області чорного кольору за температури ГП менше  $1800 \text{ } ^\circ\text{C}$  є зонами з переважним складом В—С ( $\text{B}_4\text{C}$ ) (рис. 5, б, околиці S01—S03), а також зі складом (В—С—О—Si) в кристалічному або аморфному станах, сформовані при охолодженні рідкої високотемпературної фази і побудовані на поєднаннях SiC і  $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$  з присутніми, зазвичай в невеликих кількостях, елементами — Zr, Мо (рис. 5, б, околиці S07—S12). Присутність цих областей (В—С—О—Si), що містять також важкі елементи, забезпечує режим рідкофазного спікання. В області світлосірого кольору з підвищенням ТГП в інтервалі  $1490\text{—}1870 \text{ } ^\circ\text{C}$  площа зерен вихідного  $\text{ZrB}_2$  суттєво скорочується починаючи з  $T_{\text{тп}} = 1610 \text{ } ^\circ\text{C}$  з появою в зростаючих обсягах різних твердих розчинів на основі бориду цирконію —  $\text{Zr(B, C)}_2$ ,  $(\text{Zr, Mo})\text{B}_2$  та  $(\text{Zr, Mo})(\text{B, C})_2$ , а також фаз на основі твердих розчинів бориду молібдену —  $(\text{Mo, Zr})(\text{B, C})_2$ . При температурі гарячого пресування  $1870 \text{ } ^\circ\text{C}$  в областях світлосірого кольору склади відповідають лише твердим розчинам на основі бориду цирконію  $\text{Zr(B, C)}_2$ ,  $(\text{Zr, Mo})\text{B}_2$ ,  $[(\text{Zr, Mo})(\text{B, C})_2]$ . В цілому, формується кераміка з матричними структурами з твердих розчинів на основі бориду-карбіду цирконію з включеннями вторинних карбідів бору та кремнію.

Аналіз рентгенограм (рис. 6) підтвердив та дозволив деталізувати результати РЕМ та EDS. З підвищенням ТГП кераміка, що формується, стає двофазною, включає борид цирконію (тверді розчини на його основі) і карбід кремнію. У кількості менше 3—5% (об.) можуть бути фази MoB, карбіду і силіциду бору і внаслідок високої швидкості охолодження аморфна фаза  $\text{MoSi}_2$  за умов ГП повністю зникає при  $T < 1800 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Початок утворення твердих розчинів має місце при температурах вище  $1400 \text{ } ^\circ\text{C}$  з формуванням твердого розчину SS1 (рис. 6, а) з повним зникненням первинного  $\text{ZrB}_2$  і максимальним вмістом розчинених елементів

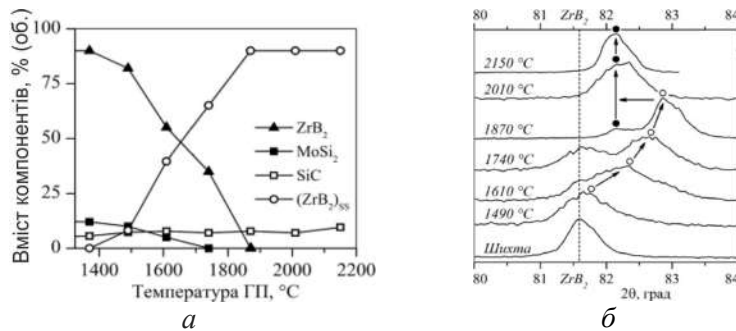


Рис. 6. Результати кількісного фазового аналізу (а); утворення твердих розчинів на основі  $ZrB_2$  (○ — SS1, ● — SS2) (б).

до температури 1870 °C (рис. 6). За цієї температури починається перехід до твердого розчину SS2, який і формує однорідний розчин до температури 2150 °C. У високо-температурній області 1870—1900 °C перехід від SS1 до SS2 відображає зменшення концентрації розчинених елементів в бориді цирконію, що зумовлено переходом від структури ядро—оболонка [17] до однорідного розподілу захоплених оболонками домішок у всьому обсязі зерен.

Вміст карбіду кремнію при ГП в температурному інтервалі 1490—2150 °C коливається в межах 7—9,6% (об.), кількість присутнього карбіду бору і залишкової аморфної фази з щільністю до 3 г/см<sup>3</sup> можна оцінити також у межах до 10%, кількість фаз, що утворюються, із щільністю, близької до щільності бориду цирконію, знаходиться на рівні декількох відсотків (тверді розчини на основі ZrC, MoB). Основний вплив на зниження щільності кераміки надають карбіди кремнію і бору та аморфна фаза. Для виявлених об'ємних співвідношень фаз розрахункова щільність безпористої кераміки буде лише на рівні 5,6 г/см<sup>3</sup>. Для інтервалу температур 1490—2150 °C середня щільність отриманої кераміки близька до 5,3 г/см<sup>3</sup>, що відповідає пористості до 5%.

Структура кераміки після повзучості представлена на рис. 7, її другі фази SiC і B<sub>4</sub>C однорідно розподілені в матриці зерен ZrB<sub>2</sub> розміром ~10 мкм. Присутні також зерна бориду розміром близько 1 мкм, які утворилися при перекристалізації через рідку фазу на основі Si—O—B. Однак у структурі відсутні поля субмікронних зерен, які мають місце в кераміці ZrB<sub>2</sub>—SiC, і можна очікувати більш високого опору повзучості кераміки ZrB<sub>2</sub>—MoSi<sub>2</sub>.

#### Система на основі $ZrB_2$ — $B_4C$

Розмелювання порошоків бориду цирконію протягом 150 год супроводжується намолотом до 20% (об.) карбіду бору та переходом від ZrB<sub>2</sub> до

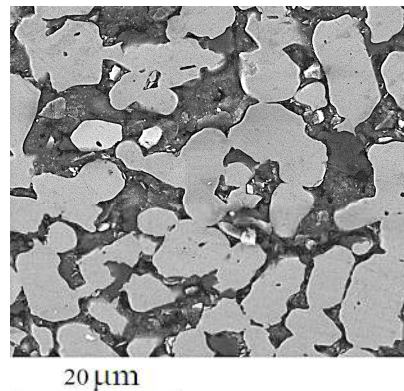


Рис. 7. Структура керамік  $ZrB_2$ — $MoSi_2$  після повзучості в інтервалі температур 1700—2000 °C.



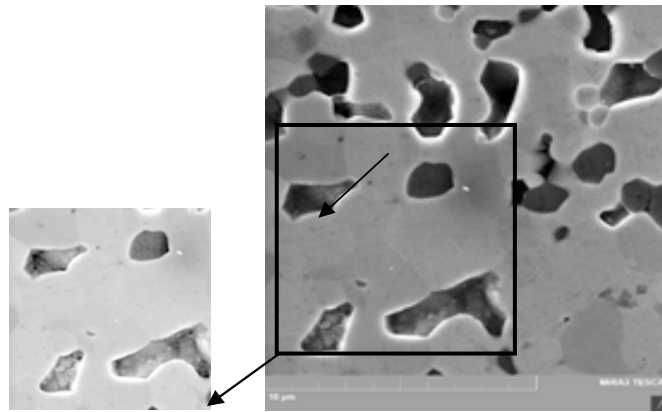


Рис. 8. Структура кераміки  $ZrB_2-B_4C-Cr_3C_2$  із областями чорного кольору, які містять карбід бору,  $T_{гн} = 1940\text{ }^\circ\text{C}$ .

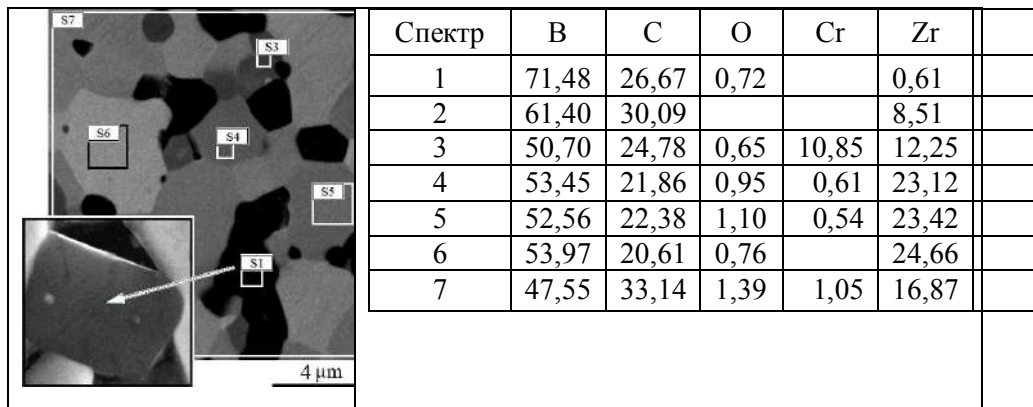


Рис. 9. Структура і мікроаналіз (% (ат.)) кераміки  $ZrB_2-B_4C-Cr_3C_2$ ,  $T_{гн} = 1940\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 48\text{ МПа}$ ; на вставці — виділення карбіду бору.

системи  $ZrB_2-B_4C$ . Виявляється розширення дифракційних кривих внаслідок формування мікрореформацій в ґратці порядку  $1,2 \cdot 10^{-3}$  при еквівалентних напругах в частинках порядку 1 ГПа. Мікрореформації частинок, що виникають при розмелі, надалі активують спікання кераміки. За даними XRD, фазовий склад представлений матрицею твердого розчину на основі  $ZrB_2$  і другою фазою  $B_4C$ . Рентгенографічно інші тугоплавкі сполуки не були виявлені. У дослідженій кераміці  $ZrB_2-B_4C-2\%$  (об.)  $Cr_3C_2$  карбід хрому використаний як додатковий активатор спікання аналогічно до роботи [22].

Як впливає з результатів мікроскопічного дослідження кераміки, отриманої в температурному інтервалі  $1550-2100\text{ }^\circ\text{C}$ , її структура побудована із зерен бориду цирконію у вигляді твердих розчинів  $Zr(B, C)_2$  (світлосірі зони) та карбіду бору (чорні зони) при малій пористості кераміки (порядку 1%) з порами лише в областях чорного кольору карбіду бору (рис. 8).

За результатами мікроаналізу зерен бориду цирконію, хром присутній у цих зернах з утворенням твердих розчинів  $[(Zr, Cr)(B, C)_2]$ . Зі збільшенням

вмісту хрому зерна набувають темнішого відтінку. Відзначається збільшення середніх розмірів зерен бориду цирконію від ~1 мкм (ГП при 1550 °С) до 2—4 мкм (1940 °С) та до 5—10 мкм (2050 °С). В областях чорного кольору присутні практично лише С і В, що відповідає їх заповненню карбідом бору (рис. 9).

#### Структура кераміки $ZrB_2—B_4C—Cr_3C_2$ у процесах повзучості

У структурі досліджуємої кераміки (рис. 10) повністю відсутні субмікронні складові, які були характерні для композицій  $ZrB_2—SiC$ . На відміну від кераміки  $ZrB_2—SiC$ , у цій кераміці практично відсутнє диспергування структури, зерна карбіду бору залишаються стабільними, з неруйнівними контактами з зернами бориду цирконію, дроблення зерен самого бориду цирконію практично відсутнє. Мікροаналіз показав, що боридна складова кераміки в усіх випадках представлена твердими розчинами на основі бориду цирконію з включеннями і хрому, і вуглецю в обох підгратках бориду. Виявлено прошарки бориду цирконію-хрому, які зміцнюють границі та перешкоджають зернограничному зсуву при повзучості. У ділянках структури, які представлені карбідом бору і вуглецем, як і раніше, присутні карбід бору і можливо карбід цирконію. У цілому сформовані структури, які в частині карбіду бору перебувають у стані ізольованих включень та які не утворюють безперервних каркасів, не мають легкоплавких компонентів та оксидних зернограничних прошарків. Такий структурний стан кераміки  $ZrB_2—B_4C$ , відмінний від системи  $ZrB_2—SiC$ , може приводити до підвищення опору повзучості за високих температур близько 2000 °С.

#### Дослідження високотемпературної повзучості

Випробування стиском під навантаженням 48 МПа показали суттєву відмінність в поведінці досліджуваних матеріалів. Якщо кераміка  $ZrB_2—B_4C (Cr_3C_2)$  зазнає деформації при повзучості тільки в інтервалі 1950—2000 °С з її руйнуванням при 2050 °С, то для двох інших — аж до режиму надпластичності без руйнування системи  $ZrB_2—SiC$  (рис. 11). Залежності

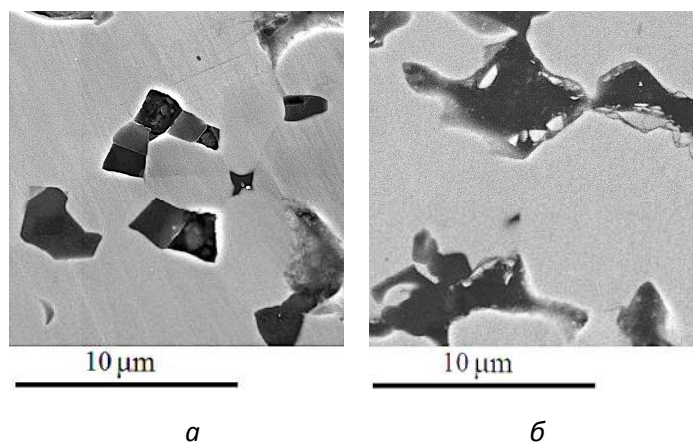


Рис. 10. Структура кераміки після повзучості при температурах гарячого пресування 1940 (а) та 2075 °С (б).

швидкості повзучості від температури для досліджених матеріалів (рис. 12) показують високі деформації для  $ZrB_2-SiC$  вже при  $T = 1800-1850$  °C, тоді як для  $ZrB_2-B_4C$  вони досяжні тільки при  $T = 2000-2050$  °C.

Встановлено вплив передісторії отримання зразків для високотемпературної повзучості, в результаті якої має місце або пластичний перебіг матеріалу в широкому температурному інтервалі, або високий температурний поріг текучості та крихке руйнування. Зокрема, підвищення температури гарячого пресування з частковим очищенням кераміки від кисню та з більш повним проходженням фазових взаємодій приводить до збільшення опору повзучості.

Розглядаючи структурну чутливість опору повзучості кераміки, в структурі якої можуть знаходитися легкоплавкі прошарки з низькою в'язкістю, зазвичай приймають моделі повзучості, де зернограничне прослизання зерен основних тугоплавких компонентів призводить до явищ кавітації в потрійних вузлах і подальшого зростання міжзеренних тріщин зі швидкістю, що визначається в'язкою течією рідини в міжзеренних каналах [23]. При цьому швидкості зростання окремих мікротріщин  $\dot{\epsilon}$ , дефектної зони в цілому і основної тріщини, яка утворюється, залежать від структурних факторів:

$$\dot{\epsilon} = \delta^3 E / d^2 \mu,$$

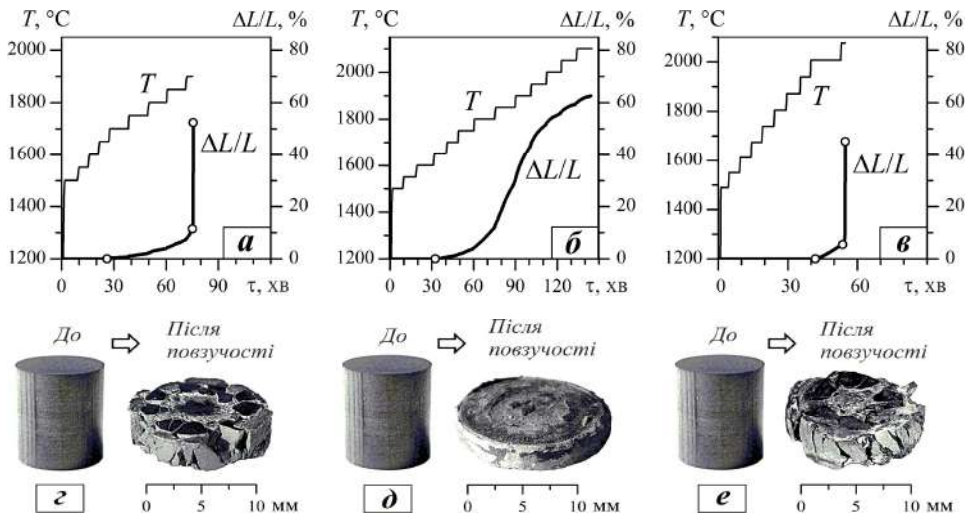


Рис. 11. Результати випробувань в координатах час—температура—деформація для досліджуваних керамік  $ZrB_2-MoSi_2$  (а),  $ZrB_2-SiC$  (б) і  $ZrB_2-B_4C$  ( $Cr_3C_2$ ) (в) та відповідно знімки зразків.

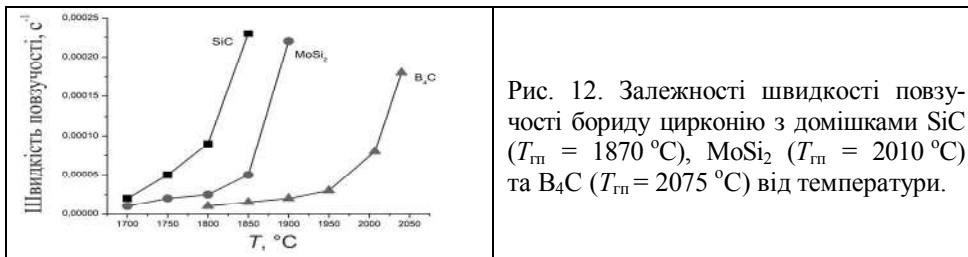


Рис. 12. Залежності швидкості повзучості бориду цирконію з домішками SiC ( $T_{гп} = 1870$  °C),  $MoSi_2$  ( $T_{гп} = 2010$  °C) та  $B_4C$  ( $T_{гп} = 2075$  °C) від температури.

де  $\delta$  — товщина зернограничних прошарків;  $d$  — розмір зерна;  $\mu$  — в'язкість прошарків. Це співвідношення безпосередньо якісно пояснює поведінку вивчаємих ультрависокотемпературних керамік.

У кераміці  $ZrB_2$ — $SiC$  висока швидкість деформації обумовлена субмікронною структурою, що розвивається за повзучості, а високий вміст оксидних компонентів на основі  $Si$ — $O$ — $V$  призводить до появи рідкої фази і в цілому до низької зернограничної в'язкості. Ці фактори відсутні у кераміки  $ZrB_2$ — $V_4C$ , що і максимізує опір повзучості. Фазовий склад кераміки  $ZrB_2$ — $MoSi_2$  при гарячому пресуванні різко змінюється, вона представляє композицію твердого розчину  $ZrB_2$  з іншими фазами  $SiC$  і  $V_4C$  і за опором повзучості займає проміжне положення між двома іншими кераміками.

### Висновки

Досліджено кінетику ущільнення  $ZrB_2$  з активуючими добавками  $SiC$ ,  $MoSi_2$ ,  $V_4C$  та  $Cr_3C_2$  в атмосфері  $CO$ , вивчено структурно-фазові перетворення та високотемпературну повзучість керамік  $ZrB_2$ — $SiC$ ,  $ZrB_2$ — $MoSi_2$  та  $ZrB_2$ — $V_4C$ .

При гарячому пресуванні керамік  $ZrB_2$ — $MoSi_2$  і  $ZrB_2$ — $V_4C$  з високою швидкістю нагріву ( $1500\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ ) протягом перших 2 хв процесу протікають і завершуються усадка та фазові взаємодії з досягненням практично компактного стану.

У кераміці  $ZrB_2$ — $SiC$  після випробувань на повзучість утворюються субмікронні зерна  $Zr(B, C)_2$  розміром  $0,05$ — $0,25$  мкм. У кераміці  $ZrB_2$ — $V_4C$  знаходяться зерна  $V_4C$  розміром до  $1$ — $2$  мкм, субмікронні зерна відсутні.

Найвищий опір повзучості — у кераміці  $ZrB_2$ — $V_4C$ , руйнація відбувається при  $2050\text{ }^\circ\text{C}$ . Кераміка  $ZrB_2$ — $SiC$  пластично деформується, не руйнуючись, в інтервалі  $1700$ — $2100\text{ }^\circ\text{C}$ . Кераміка  $ZrB_2$ — $MoSi_2$  по опору повзучості займає проміжне місце.

### Список літератури

1. Кузенкова М.А., Кислий П.С. Усадка диборида цирконія при спеканні. *Порошковая металлургия*. 1966. № 2. С. 46—55.
2. Кузенкова М.А., Кислий П.С. Рост зерен в дибориде цирконія при спеканні. *Порошковая металлургия*. 1966. № 10. С. 812—815.
3. Кислий П.С., Кузенкова М.А. Особенности спекания сплавов диборида цирконія с молибденом. *Порошковая металлургия*. 1976. № 6. С. 270—272.
4. Silvestroni L., Sciti D. Sintering behavior, microstructure, and mechanical properties: A comparison among pressureless sintered ultra-refractory carbides. *Adv. Mater. Sci. Engineering*. 2010. doi: 10.1155/2010/835018
5. Talmy I.G., Zaykoski J.A., Opeka M.M. High-temperature chemistry and oxidation of  $ZrB_2$  ceramics containing  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Ta_5Si_3$ , and  $TaSi_2$ . *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 2250—2257. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02420.x>
6. Opila E., Levine S., Lorincz J. Oxidation of  $ZrB_2$ - and  $HfB_2$ -based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions. *J. Mater. Sci.* 2004. No. 39. P. 5969—5977. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041693.32531.d1>
7. Grohsmeyer R.J., Silvestroni L., Hilmas G.E., Monteverde F., Fahrenholtz W.G., D'Angiò A., Sciti D.  $ZrB_2$ — $MoSi_2$  ceramics: a comprehensive overview of

- microstructure and properties relationships. Part I: Processing and microstructure. *J. European Ceramic Soc.* 2019. Vol. 39, No. 6. P. 1939—1947. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.022>
8. Sciti D., Silvestroni L., Nygren M. Spark plasma sintering of ultra-high temperature ceramics with decreasing amount of MoSi<sub>2</sub> as sintering aid. Zr- and Hf-borides. *J. European Ceramic Soc.* 2008. Vol. 28. P. 1287—1296.
  9. Silvestroni L., Kleebe H.J., Lauterbach S., Müller M., Sciti D. Transmission electron microscopy on Zr- and Hf-borides with MoSi<sub>2</sub> addition: Densification mechanisms. *J. Mater. Res.* 2010. Vol. 25. P. 828—834. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0126>
  10. Guo S.Q. Densification of ZrB<sub>2</sub>-based composites and their mechanical and physical properties: A review. *J. European Ceramic Soc.* 2009. Vol. 29. P. 995—1011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008>
  11. Gilli N., Watts J., Fahrenholtz W.G., Sciti D., Silvestroni L. Design of ultra-high temperature ceramic nano-composites from multi-scale length microstructure approach. *Composites B.* 2021. Vol. 226. P. 109—344. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109344>
  12. Vedel D., Osipov A., Melakh L., Brodnikovskiy M., Grigoriev O. Contact interaction and hot pressing of ZrB<sub>2</sub>—MoSi<sub>2</sub> in CO/CO<sub>2</sub> atmosphere. *J. European Ceramic Soc.* 2023. Vol. 43, is. 8. P. 3025—3033.
  13. Ordan'yan S.S., Dmitriev A., Bizhev K., Stepanenko E. Interaction in B<sub>4</sub>C—Me<sup>V</sup>B<sub>2</sub> systems. *Angewandte Chem. Int. Edition.* 2018. Vol. 6, No. 11. P. 951—952.
  14. Grigoriev O.N., Vinokurov V.B., Klimenko L.I., Bega N.D., Danilenko N.I. Sintering of zirconium diboride and phase transformations in the presence of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2016. Vol. 55. P. 185—194. <https://doi.org/10.1007/s11106-016-9793-0>
  15. Grigoriev O.N., Vinokurov V.B., Galanov B.A., Melakh L.M., Bystrenko A.V. Sintering of ultra-high-temperature ceramics: processes at grain boundaries and formation of properties. Science about materials: reaching that perspective. Vol. 1. Kiev: Akadempriodika, 2018. P. 121—152.
  16. Vinokurov V.B., Kovalchenko M.S., Klimenko L.I., Bega N.D., Mosina T.V. Kinetics of nonisothermal pressure sintering of zirconium diboride powder with additives of boron and chromium carbides in vacuum. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2018. Vol. 57. P. 27—37. <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9952-6>
  17. Silvestroni L., Failla S., Vinokurov V., Neshpor I., Grigoriev O. Core-shell structure: An effective feature for strengthening ZrB<sub>2</sub>. *Ceramics Scr. Mater.* 2019. Vol. 160. P. 1—4. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.024>
  18. Grigoriev O., Neshpor I., Vedel D., Mosina T., Silvestroni L. Influence of chromium diboride on the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>—MoSi<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>—SiC ceramics. *J. European Ceramic Soc.* 2021. Vol. 41. P. 2207—2214. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.036>
  19. Reshetniak M., Sobol O. Enhanced analysis of the structure and substructural characteristics of nanocrystalline condensed and bulk materials of the quasi-binary system W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>—TiB<sub>2</sub> using the X-ray diffraction data processing program “New\_profile”. *Phys. Surface Engineering.* 2008. Vol. 6. P. 180—188.
  20. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969. Vol. 2. P. 65—71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>
  21. Silvestroni L., Failla S., Neshpor I., Grigoriev O. Method to improve the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-based ceramics for reusable space systems. *J. European Ceramic Soc.* 2018. Vol. 38. P. 2467—2476.

22. Tsai R.L., Raj R. Creep fracture in ceramics containing small amounts of liquid phase. *Acta Metall.* 1982. Vol. 30, No. 6. P. 1043—1058

#### References

1. Kuzenkova, M. A., Kislyi, P. S. (1966). The shrinkage of zirconium diboride, Poroshkovaya metallurgiya, No. 2, pp. 46—55 [in Russian].
2. Kuzenkova, M. A., Kislyi, P. S. (1966). Grain growth in zirconium diboride sintering. Poroshkovaya metallurgiya, No. 10, pp. 812—815 [in Russian].
3. Kislyi, P. S., Kuzenkova, M. A. (1976). Regularities of sintering of zirconium diboride-molibdenum alloys. Poroshkovaya metallurgiya, Vol. 6, pp. 270—272 [in Russian].
4. Silvestroni, L., Sciti, D. (2010). Sintering behavior, microstructure, and mechanical properties: A comparison among pressureless sintered ultra-refractory carbides. *Adv. Mater. Sci. Engineering*. doi: 10.1155//835018
5. Talmy, I. G., Zaykoski, J. A., Opeka, M. M. (2008). 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. Amer. Ceramic Soc.*, Vol. 91, pp. 2250—2257. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02420.x>
6. Opila, E., Levine, S., Lorincz, J. (2004). Oxidation of ZrB<sub>2</sub>- and HfB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions. *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, pp. 5969—5977. <https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000041693.32531.d1>
7. Grohsmeyer, R. J., Silvestroni, L., Hilmas, G. E., Monteverde, F., Fahrenholtz, W. G., D'Angiò, A., Sciti, D. (2019). ZrB<sub>2</sub>—MoSi<sub>2</sub> ceramics: a comprehensive overview of microstructure and properties relationships. Part I: Processing and microstructure. *J. European Ceramic Soc.*, Vol. 39 [6], pp. 1939—1947. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.022>
8. Sciti, D., Silvestroni, L., Nygren, M. (2008). Spark plasma sintering of ultra-high temperature ceramics with decreasing amount of MoSi<sub>2</sub> as sintering aid. Zr- and Hf-borides. *J. European Ceramic Soc.*, Vol. 28, pp. 1287—1296.
9. Silvestroni, L., Kleebe, H. J., Lauterbach, S., Müller, M., Sciti, D. (2010). Transmission electron microscopy on Zr- and Hf-borides with MoSi<sub>2</sub> addition: Densification mechanisms. *J. Mater. Res.*, Vol. 25, pp. 828—834. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0126>
10. Guo, S. Q. (2009). Densification of ZrB<sub>2</sub>-based composites and their mechanical and physical properties: A review. *J. European Ceram. Soc.*, Vol. 29, pp. 995—1011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008>
11. Gilli, N., Watts, J., Fahrenholtz, W. G., Sciti, D., Silvestroni, L. (2021). Design of ultra-high temperature ceramic nanocomposites from multi-scale length microstructure approach. *Composites B*, Vol. 226, pp. 109—344. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109344>
12. Vedel, D., Osipov, A., Melakh, L., Brodnikovskiy, M., Grigoriev O. (2023). Contact interaction and hot pressing of ZrB<sub>2</sub>—MoSi<sub>2</sub> in CO/CO<sub>2</sub> atmosphere. *J. European Ceramic Soc.*, Vol. 43, is. 8, pp. 3025—3033.
13. Ordan'yan, S. S., Dmitriev, A., Bizhev, K., Stepanenko, E. (2018). Interaction in B<sub>4</sub>C—Me<sup>V</sup>B<sub>2</sub> systems. *Angewandte Chemie Int. Edition*, Vol. 6 (11), pp. 951—952.
14. Grigoriev, O. N., Vinokurov, V. B., Klimenko, L. I., Bega, N. D., Danilenko, N. I. (2016). Sintering of zirconium diboride and phase transformations in the presence of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 55, pp. 185—194. <https://doi.org/10.1007/s11106-016-9793-0>
15. Grigoriev, O. N., Vinokurov, V. B., Galanov, B. A., Melakh, L. M., Bystrenko, A. V. (2018). Sintering of ultra-high-temperature ceramics: processes at grain boundaries and formation of properties. *Science about materials: reaching that perspective*, Vol. 1, Kiev: Akadempriodika, pp. 121—152 [in Russian].

16. Vinokurov, V. B., Kovalchenko, M. S., Klimenko, L. I., Bega, N. D., Mosina T. V. (2018). Kinetics of nonisothermal pressure sintering of zirconium diboride powder with additives of boron and chromium carbides in vacuum. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 57, pp. 27—37. <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9952-6>
17. Silvestroni, L., Failla, S., Vinokurov, V., Neshpor, I., Grigoriev, O. (2019). Core-shell structure: An effective feature for strengthening  $ZrB_2$ . *Ceramics Scr. Mater.*, Vol. 160, pp. 1—4. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.024>
18. Grigoriev, O., Neshpor, I., Vedel, D., Mosina, T., Silvestroni, L. (2021). Influence of chromium diboride on the oxidation resistance of  $ZrB_2$ — $MoSi_2$  and  $ZrB_2$ — $SiC$  ceramics. *J. European Ceramic Soc.*, Vol. 41, pp. 2207—2214. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.036>
19. Reshetniak, M., Sobol, O. (2008). Enhanced analysis of the structure and substructural characteristics of nanocrystalline condensed and bulk materials of the quasi-binary system  $W_2B_5$ — $TiB_2$  using the X-ray diffraction data processing program “New\_profile”. *Phys. Surface Engineering*, Vol. 6, pp. 180—188.
20. Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 2, pp. 65—71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>
21. Silvestroni, L., Failla, S., Neshpor, I., Grigoriev, O. (2018). Method to improve the oxidation resistance of  $ZrB_2$ -based ceramics for reusable space systems. *J. European Ceramic Soc.*, Vol. 38, pp. 2467—2476.
22. Tsai, R. L., Raj, R. (1982). Creep fracture in ceramics containing small amounts of liquid phase. *Acta Metall.*, Vol. 30, No. 6, pp. 1043—1058.

### **$ZrB_2$ ceramics with $MoSi_2$ , $SiC$ and $B_4C$ additives: compaction kinetics, phase formation and creep resistance**

O. M. Grigoriev, V. B. Vinokurov, L. I. Klimenko, N. D. Bega\*

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv

\*E-mail: mykolabega@gmail.com

*A study was carried out of the processes of compaction, structure formation and mechanical properties of ceramics based on zirconium boride with sintering-activating additives of boron, silicon and chromium carbides, as well as molybdenum silicide, obtained under hot pressing conditions in a CO atmosphere. In  $ZrB_2$ —18% (vol.)  $B_4C$  ceramics, the use of the  $B_4C$  additive reduces the optimal hot pressing temperature to 1940 °C and accelerates the compaction process of the ceramics. The influence of the sample preparation background on high-temperature creep has been established, as a result of which either plastic flow of the material occurs over a wide temperature range, or a high temperature threshold for yield and brittle fracture. In  $ZrB_2$ — $SiC$  ceramics, during high-temperature plastic deformation both during sintering and in creep tests, a bidisperse structure with a submicrograined component is formed, which is responsible for high creep rates. In  $ZrB_2$ — $B_4C$  ceramics there is no submicrograin component, which provides high creep resistance up to 2000 °C. The phase composition of  $ZrB_2$ — $MoSi_2$  ceramics changes dramatically during hot pressing; it is represented by a composition of a  $ZrB_2$  solid solution with the second phases of  $SiC$  and  $B_4C$ , and in terms of creep resistance it occupies an intermediate position between two other ceramics.*

**Keywords:** ultra-high temperature ceramics, zirconium diboride, silicon, boron and chromium carbides, hot pressing in a CO atmosphere, compaction kinetics, structure, creep resistance.