

装备科技译著出版基金

新材料新能源学术专著译丛

Ultra-high Temperature Ceramics

Materials for Extreme
Environment Applications

超高温陶瓷

——应用于极端环境材料

[美]威廉·法伦霍尔茨(William G. Fahrenholtz) [美]艾瑞克·乌齐纳(Eric J. Wuchina)
[英]威廉·李(William E. Lee) [中国]周延春(Yanchun Zhou) 等著
周延春 冯志海 等译



国防工业出版社
National Defense Industry Press

WILEY



装备科技译著出版基金

新材料新能源学术专著译丛

超高温陶瓷 ——应用于极端环境的材料

Ultra-high Temperature Ceramics
Materials for Extreme Environment Applications

[美] 威廉·法伦霍尔茨 (William G. Fahrenholtz)

[美] 艾瑞克·乌齐纳 (Eric J. Wuchina)

[英] 威廉·李 (William E. Lee)

[中国] 周延春 (Yanchun Zhou) 等著

周延春 冯志海 等译

国防工业出版社

· 北京 ·

著作权合同登记 图字:军-2015-268 号

图书在版编目 (CIP) 数据

超高温陶瓷:应用于极端环境的材料/(美)法伦霍
尔茨(Fahrenheitz,W. G.)等著;周延春等译. —北京:
国防工业出版社,2016.4

书名原文:Ultra-High Temperature Ceramics:Materials
for Extreme Environment Applications

ISBN 978-7-118-10755-5

I. ①超… II. ①法… ②周… III. ①高温陶
瓷—介绍 IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 071234 号

Ultra-High Temperature Ceramics:Materials for Extreme Environment Applications(9781118700785/1118700783)
by William G. Fahrenheitz, Eric J. Wuchina, William E. Lee and Yanchun Zhou
Copyright© 2014 by The American Ceramic Society. All rights reserved

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 24 $\frac{3}{4}$ 字数 501 千字

2016 年 4 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 120.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

译者序

近些年,世界各主要军事强国均致力于大力发展高超声速飞行器及大气层再入航天器。这些新型航天器在高超声速飞行状态下,将面临极端服役条件的考验,尤其是飞行器的鼻锥和翼前缘部分。例如,急剧的气动加热、快速升降温、氧化、机械剥离等。因此,对相关材料的热学、力学及抗氧化性能提出了极其苛刻的要求。正所谓一代材料一代产品,如果没有性能优异的材料支撑,再好的设计也难以实现。超高温陶瓷材料具有高熔点、高热导率、高硬度、高化学稳定性及较好的高温强度等优异性能,使得其成为高超声速飞行器鼻锥和翼前缘潜在应用材料,甚至可能是唯一可用材料。超高温陶瓷的研究最初始于美国 20 世纪五六十年代提出的高超声速飞行器计划,其主要发展动机就是为发展高超声速飞行器提供材料支撑。十多年来,世界各主要军事强国也相继开始发展高超声速飞行器,这也使得超高温陶瓷的研究成为国际性的热点问题。因此,近些年对超高温陶瓷的合成、烧结、性能等各方面均进行了广泛的研究,并发表了大量的论文。然而,无论是在国际上还是在国内都缺乏有关超高温陶瓷研究方面的系统性专著。

由于相关专著的缺失,超高温陶瓷领域著名学者 W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee 和 Y. Zhou 于 2012 年 5 月 13—18 日在奥地利赫恩斯坦 (Hernstein) 组织了第二届超高温陶瓷会议“超高温陶瓷:在极端环境下应用的材料 II”,并于会后召集了超高温陶瓷各个研究方向的专家合作撰写了 *Ultra-high Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications* 一书。该书是二十多年来超高温陶瓷领域的第一本专著,系统并深入地介绍了硼化物和碳化物超高温陶瓷的发展历史,以及有关合成、制备、加工、性能、服役寿命全周期的发展状况及面临的问题,而不仅仅只是阐述一些近期研究成果的会议文集,对超高温陶瓷的研究具有重要的参考意义。书中每个章节的主要撰稿人都是相应研究方向的杰出科学家,具有很高的学术水平。此外,参与编撰该书的作者,不仅有学术界科研人员,还包括工业界和政府机关人员。这使得该书不仅适用于超高温陶瓷研究人员使用,同时也适合飞行器或其他超高温领域设计师及工程技术人员进行参考,具有广泛的参考价值。由于国内目前还缺乏有关超高温

陶瓷研究方面的系统性专著,该书于2014年出版之际,两位译者便商讨翻译事宜,以期为国内超高温陶瓷领域的研究尽绵薄之力。希望本书的翻译出版能够为国内广大的研究人员、设计人员及工程技术人员提供参考;促进超高温陶瓷研究的发展,并推动其他相关研制的发展。

参加翻译的主要人员:赵彦伟(第1章、第6章和第8章),周延春(第1章、第4章、第6章和第8章),胡继东(第2章),王晓艳(第3章),孙玮(第4章),葛海燕(第5章),孙新(第7章),李俊宁(第9章),冯志海(第9章、第11章、第16章),戴付志(第10章),向会敏(第11章),余立琼(第12章),徐林(第13章),樊楨(第14章),李炜(第15章),宋永忠(第16章)。周延春和戴付志对全书进行了校对。

由于译者水平有限,书中翻译难免一些不妥之处,还望广大读者批评指正。

译者

2015年10月

目 录

第 1 章 绪论

1.1 背景	1
1.2 超高温陶瓷	2
1.3 内容描述	4
参考文献	4

第 2 章 超高温陶瓷研究历史概述

2.1 超高温陶瓷	6
2.2 历史上的研究	8
2.3 NASA 初期研究	9
2.4 空军材料实验室资助的研究	10
2.4.1 热力学分析和氧化行为	11
2.4.2 加工、性质、氧化及测试	12
2.4.3 相平衡	21
2.5 总结	24
致谢	25
参考文献	25

第 3 章 二硼化物基超高温陶瓷的反应过程

3.1 引言	29
3.2 合成二硼化物粉体的反应过程	31
3.2.1 元素反应	31
3.2.2 还原过程	32
3.2.3 复合粉体的合成	35
3.3 烧结中的除氧反应过程	36
3.3.1 使用含 B/C 的化合物还原除氧	37
3.3.2 通过过渡金属碳化物除氧	38

3.4 反应烧结过程	41
3.4.1 过渡金属与含硼化合物的反应烧结	42
3.4.2 过渡金属和硼的反应烧结	46
3.5 总结	49
参考文献	49

第4章 过渡金属二硼化物 TMB_2 ($TM = Zr, Hf, Nb, Ta, Y$) 的化学成键和固有弹性性质的第一性原理研究

4.1 引言	53
4.2 计算方法	54
4.3 结果与讨论	55
4.3.1 晶格常数和键长	55
4.3.2 电子结构和成键性质	57
4.3.3 弹性性质	67
4.4 结论	70
致谢	70
参考文献	70

第5章 超高温陶瓷的近净成型技术

5.1 前言	73
5.2 了解胶体体系:颗粒间作用力	74
5.3 近净尺寸胶态成型技术	81
5.3.1 采用胶态成型技术成功制备超高温陶瓷	85
5.3.2 实例研究:超高温陶瓷的胶体制备及无压烧结	87
5.4 总结、建议和前进之路	93
致谢	93
参考文献	94

第6章 超高温陶瓷的烧结和致密化机理

6.1 引言	99
6.2 MB_2 中添加金属	101
6.3 MB_2 中添加氮化物	101
6.4 MB_2 中添加金属硅化物	103
6.5 MB_2 中添加碳或碳化物	106
6.6 MB_2 中添加 SiC	107

6.7 添加第三相的 $\text{MB}_2 - \text{SiC}$ 复相材料	111
6.8 烧结助剂对高温稳定性的影响	115
6.9 过渡金属碳化物	117
6.10 结论	120
致谢	121
参考文献	121

第7章 超高温陶瓷基复合材料在超声速飞行环境下的应用

7.1 引言	127
7.2 连续纤维增强超高温陶瓷基复合材料的制备	128
7.2.1 先驱体浸渍裂解法	128
7.2.2 化学气相沉积	129
7.2.3 反应熔渗法	130
7.2.4 浆料浸渗裂解法	132
7.2.5 组合制备方法	135
7.2.6 功能梯度超高温陶瓷复合材料	136
7.3 超高温陶瓷涂层	137
7.4 短纤维增强超高温陶瓷基复合材料	138
7.5 混杂基超高温陶瓷复合材料	139
7.6 总结与展望	140
参考文献	141

第8章 二硼化锆基超高温陶瓷的力学性能

8.1 引言	148
8.2 室温力学性能	148
8.2.1 ZrB_2	149
8.2.2 添加 SiC 的 ZrB_2	152
8.2.3 添加二硅化物的 ZrB_2	157
8.2.4 $\text{ZrB}_2 - \text{MeSi}_2 - \text{SiC}$	162
8.3 高温力学性能	163
8.3.1 ZrB_2 基陶瓷弹性模量	163
8.3.2 强度和断裂韧性	165
8.4 结束语	170
参考文献	171

第9章 ZrB_2 和 HfB_2 陶瓷的热导率

9.1 简介	176
9.2 ZrB_2 和 HfB_2 陶瓷的导热	176
9.2.1 纯 ZrB_2 陶瓷	176
9.2.2 添加固溶剂的 ZrB_2	183
9.2.3 纯 HfB_2 陶瓷	184
9.2.4 关于纯 ZrB_2 和 HfB_2 的结论	187
9.3 ZrB_2 和 HfB_2 复合材料	187
9.3.1 ZrB_2 复合材料的热导率	187
9.3.2 HfB_2 复合材料的热导率	197
9.3.3 关于复合材料的结论	202
9.4 电子和声子对热导率的贡献	202
9.4.1 ZrB_2 和 HfB_2	203
9.4.2 添加 SiC 的 ZrB_2 和 HfB_2 复合材料	204
9.4.3 关于 k_e 和 k_p 研究的结论	205
9.5 结论	205
参考文献	206

第10章 超高温陶瓷变形行为及硬度随温度的变化

10.1 引言	211
10.2 弹性性质	211
10.3 硬度	217
10.4 硬度和屈服强度	221
10.5 形变机制图	222
10.6 位错滑移的晶格阻力	223
10.7 由其他障碍物控制的位错滑移	226
10.8 蠕变变形	227
10.9 碳化物和硼化物变形的比较	228
10.10 总结	231
参考文献	231

第11章 超高温陶瓷材料在高超声速气流环境中氧化行为的模拟与评价

11.1 引言	236
11.2 氧化模型	238

11.3	超高温陶瓷在模拟高超声速飞行条件下的氧化行为·····	246
11.4	模型预测结果与尖锐前缘实验的对比·····	249
11.5	超高温陶瓷在其他测试方法中的氧化行为·····	251
11.5.1	电弧加热氧化测试方法·····	251
11.5.2	激光测试方法·····	252
11.5.3	氧乙炔焰测试方法·····	252
11.6	总结·····	252
	参考文献·····	253

第 12 章 钽的碳化物:组织结构与变形特性

12.1	钽的碳化物晶体学·····	257
12.2	钽的碳化物的微观结构·····	261
12.3	钽的碳化物的力学性质·····	265
12.3.1	弹性性质·····	265
12.3.2	TaC 的塑性性质·····	266
12.3.3	韧脆转变·····	268
12.3.4	蠕变·····	269
12.3.5	钽的碳化物的硬度·····	270
12.3.6	强度·····	271
12.3.7	断裂韧性·····	272
12.3.8	Ta ₂ C 的塑性·····	272
12.4	总结·····	273
	致谢·····	273
	参考文献·····	274

第 13 章 TiB₂

13.1	引言·····	279
13.2	相图、晶体结构和化学键·····	281
13.3	TiB ₂ 粉体的合成·····	282
13.4	过渡族金属硼化物的致密化行为·····	284
13.4.1	无压烧结·····	284
13.4.2	热压烧结·····	288
13.4.3	反应制备·····	290
13.4.4	放电等离子烧结·····	291
13.5	TiB ₂ 的室温和高温力学性能·····	294

13.5.1	硬度	294
13.5.2	弹性模量	296
13.5.3	弯曲强度	296
13.5.4	抗热震性能	298
13.6	TiB ₂ 的物理性能和抗氧化性能	298
13.6.1	热膨胀系数和热导率	298
13.6.2	物理性能对 TiB ₂ 抗热震性能的影响	301
13.7	TiB ₂ 的抗氧化性能	301
13.8	TiB ₂ 的摩擦学性能	304
13.8.1	TiB ₂ 基块体陶瓷的摩擦磨损性能	304
13.8.2	TiB ₂ 涂层的摩擦性能	308
13.9	TiB ₂ 陶瓷的应用	309
13.10	结论	309
	参考文献	309

第 14 章 第四副族的碳化物和氮化物

14.1	背景	318
14.2	第四副族碳化物	321
14.3	制备与工艺	322
14.4	力学和物理性能	323
14.5	超高温陶瓷碳化物及氮化物的氧化	324
14.6	超高温陶瓷碳化物的氧化	326
14.7	超高温陶瓷氮化物	330
14.8	制备、扩散和相形成	332
14.9	力学和物理性能	332
14.10	氮化物的氧化	333
14.11	结论与未来研究	337
	致谢	339
	参考文献	339

第 15 章 超高温陶瓷和 MAX 相的核应用

15.1	未来的核反应堆	345
15.2	核陶瓷的现状	347
15.3	未来的核陶瓷	350
15.4	非氧化物核燃料	352

15.4.1	复合燃料	354
15.4.2	惰性基体燃料	357
15.4.3	其他燃料包覆应用	358
15.5	其他可能的未来的裂变和聚变应用	359
15.6	核系统的热力学	360
15.7	结论	362
	参考文献	362

第 16 章 UHTC 热结构:表征、设计和地面/飞行试验

16.1	引言	366
16.2	热防护系统:原理样件和试验构件	367
16.3	鼻锥帽样件的等离子烧蚀试验	374
16.4	EXPERT 计划:计算流体力学软件模拟计算和等离子 风洞试验验证	375
16.5	“SHARK”验证器飞行试验	378
16.6	后续研究	380
	参考文献	380

第 1 章

绪 论

威廉·法伦霍尔茨¹, 艾瑞克·乌齐纳², 威廉·李³, 周延春⁴

1. 密苏里科技大学材料科学与工程系, 美国密苏里州罗拉
2. 美国海军卡德洛克水面作战中心, 美国马里兰州西贝塞斯达
3. 伦敦帝国理工学院材料系先进结构陶瓷中心, 英国伦敦
4. 航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术重点实验室, 中国北京

1.1 背 景

本书的撰写源于 2012 年 5 月 13—18 日在奥地利赫恩斯坦 (Hernstein) 举行的“超高温陶瓷: 在极端环境下应用的材料 II”会议。顾名思义, 这是由国际工程会议 (Engineering Conferences International, ECI) 组织举办的关于这一主题的第二次会议。四位作者为会议的共同组织者。美国海军全球研究办公室 (U. S. Navy Office of Naval Research Global) 和美国空军欧洲航空航天研究及发展办公室 (U. S. Air Force European Office of Aerospace Research and Development) 为会议提供了经费, 用于支持特邀演讲嘉宾和学生参与。本次会议聚集了约 60 名来自世界各地的研究人员来探讨此类值得关注材料的最新研究。该系列会议的第一次是由 Eric Wuchina 和 Alida Bellosi 组织, 2008 年 8 月在美国加利福尼亚塔霍湖 (Lake Tahoe) 召开。第三次会议计划于 2015 年 4 月在澳大利亚举办。

通过本书, 我们试图捕捉超高温陶瓷 (Ultra-high Temperature Ceramic, UHTC) 材料当前的最新动态。本书反映了会议上讨论的重点领域, 各章的作者是来自世界各地本领域的领军人物, 且所有主要作者均参加了会议。不同于同行评审期刊上发表的文章, 本书不局限于最新的科学进展, 而是广泛探讨了对这类材料理解的最新进展和报道。

1.2 超高温陶瓷

最近对超高温陶瓷的兴趣是由寻找能够承受极端环境的材料激发的。极端环境包括温度、化学反应、机械应力、辐射和磨损等一种或几种因素共同的影响。这类材料潜在的应用包括微电子、熔融金属容器、高温电极和耐磨表面等。然而,大多数研究是由高超声速飞行材料需求的挑战推动的。具体来说,先进的材料需要承受高超声速飞行器翼前缘和推进系统部件所面临的极端环境,以及大气层再入过程和火箭推进器中的极端条件。极端温度、化学侵蚀性环境和快速加热/冷却等条件的组合已经远远超出了当前工程陶瓷的性能范围。从许多期刊上讨论该专题的特刊^[1-3]和评论文章^[4-9]可见,超高温陶瓷材料最近的关注度很高。尽管如此,超高温陶瓷区别于其他结构陶瓷的明确标准还未建立。

广泛地说,陶瓷材料可定义为无机非金属固体^[10]。这个定义包含了通常认为的陶瓷,如黏土基传统陶瓷、氧化铝、压电材料和碳化硅等材料。然而,这个定义仍然留有“模糊区域”,如玻璃、碳和金属间化合物。在某些情况下,定义扩展到包括其他特性。例如,Barsoum 定义陶瓷为“通过加热或有时通过加热和加压形成的固体化合物,此化合物至少由一种金属和一种非金属元素,或至少两种非金属元素,或至少两种非金属元素的固体和一个非金属组合”^[11]。在其他情况下,陶瓷的定义包括如熔点、化学键类型或电性能等特征^[12]。同样地,几种不同的定义一直应用于超高温陶瓷。三个主要的分类是根据熔点、极限使用温度和化学成分。

超高温陶瓷最常见的定义是熔点在 3000℃ 以上的材料。如图 1.1 所示,极少数材料满足这一标准。例如,仅有三个熔点超过 3000℃ 的元素, W, Re 和 Ta, 它们都是金属。值得注意的是,由于碳行为的复杂性,其不包括在本体系内,这在其他地方已经详述^[13,14]。有趣的是, ThO₂ 是唯一的熔点在 3000℃ 以上的氧化物陶瓷。大多数熔点高于 3000℃ 的材料是过渡金属的硼化物、碳化物和氮化物。因此,大多数对超高温陶瓷(UHTC)的研究集中在如 ZrB₂, HfB₂, TaC, TaB₂, ZrC 和 HfC 等化合物。虽然这个定义是最常见的,但是这些化合物的熔点存在重大不确定性。例如,基于 Rudy^[15] 和 Portnoi 等人^[16] 报道的相图, ZrB₂ 的熔点通常为 3250℃,但也有不同的报道,包括 Glaser 和 Post^[17] 报道的 3040℃ 以及 Rogl 和 Potter^[18] 报道的 3517℃。差异表明,不仅超高温温度范围内温度值难以精确测量,而且这些化合物在熔融之前可能会分解或解离,这可能也难以在这些研究所使用的试验装置中检测出。因此,虽然熔点是一个确定数值,但是试验评价中包含不确定性。此外,选择 3000℃ 作为标准是任意的,也可以设定为其他温度。

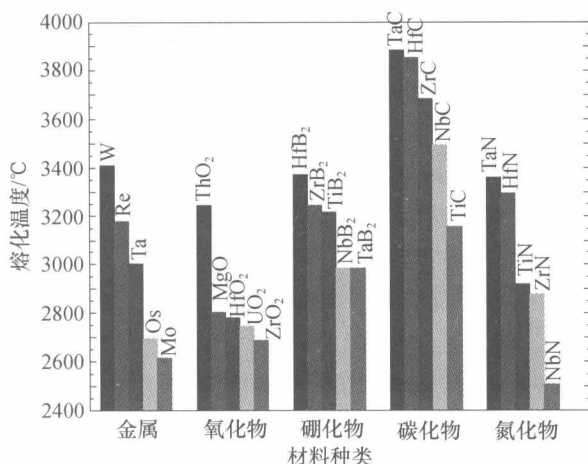


图 1.1 报道的最高熔点材料家族的分类^[6]

定义超高温陶瓷材料的第二种方法是依据材料在空气中使用的最高温度。这种实用的定义非常符合工程材料的本性,但也引入了额外问题。与熔点一样,定义超高温体系的温度选择也有些武断。至本章发表时,在空气中使用温度高达约 1600℃ 的备选材料有许多,包括氧化铝 (Al_2O_3)、氧化镁 (MgO)、碳化硅 (SiC) 和氮化硅 (Si_3N_4)。因此,超高温体系的最低使用温度应高于那个温度。在高超声速的许多应用中涉及到更高的温度,所以 2000℃ 已列为超高温体系的界线^[5-19]。尽管定义看似清晰,但使用温度 and 时间的界限模糊。对定义工程材料而言,根据应用需求准则定义超高温陶瓷具有明显的吸引力,但该标准也存在缺陷。

定义超高温陶瓷材料的最后一个方法是化学法。该方法是最不定量的,但可能是使用最广泛的。大多数超高温陶瓷化合物是过渡金属的硼化物、碳化物或氮化物。因此,任何含有过渡金属如 Zr, Hf, Ta, W 或 Nb 连同 B, C 或 N 的化合物都有潜力成为超高温陶瓷。

没有一个定义能够作为辨别超高温陶瓷材料的方法。为阐述前面三种定义的缺点,将以 $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ 这一最常引用的超高温陶瓷复合材料为例。当熔点高于 3000℃ 的化合物,如 ZrB_2 中故意掺入其他相(如烧结助剂、用于钉扎晶粒的添加剂、氧化-增强添加剂等)或者存在杂质时,材料中形成液相或熔融时的温度可能低于 3000℃。对于 $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ 来说,由于共晶反应^[20],固相线温度约为 2300℃。因此,可以说,一个最广泛研究的超高温陶瓷复合材料并不满足之前定义的任何标准:①液相形成温度低于 3000℃;②其中一种组分 (SiC) 不能长时应用于 1600℃ 以上;③ SiC 不是过渡金属的硼化物、碳化物或氮化物。

尽管超高温陶瓷的定义具有不确定性,但是在过去的 10 年左右时间内已经出现了专注于此类材料的研究人员的紧密结合的国际组织。来自美国、意大利、

中国、澳大利亚、俄罗斯和英国的研究小组通过互相竞争和合作,推进了我们对于能够用于极端环境的材料基本行为的理解。本书传承 ECI 系列会议的精神,以务实的态度来定义超高温陶瓷,作者包括专注于研究那些可用于极端环境(如高超声速飞行器、再入大气层和火箭推进系统)材料的研究人员。自从 2008 年该系列的第一次会议以来,研究团体发展吸纳了致力于核应用领域材料研究的人员和从事极端环境(模拟使用条件)下材料的表征和测试技术的开发人员。

1.3 内 容 描 述

本书章节的排序依据典型的试验研究顺序。本绪论之后,第 1 章提供了前人研究的背景资料。该章的重点主要集中在美国 20 世纪 50 年代、60 年代、70 年代对超高温陶瓷材料的研究历史。这些研究伴随着制定关于下一代的发射和再入飞行器的设计决策。第 2 章介绍了合成与制备。第 3 章介绍了硼化物的合成,而第 4 章则关注基本成键性质的计算。第 5 章描述了水基浆料制备和表面化学。第 6 章是合成和制备部分的最后一章,它阐述了超高温陶瓷材料的致密化和微观结构。本书的中间部分描述超高温陶瓷材料的性能,主要集中在热性能、高温力学性能和变形以及氧化性能。最后一部分重点介绍超高温陶瓷材料的服役行为,该部分主要包括超高温陶瓷基复合材料的综述。其他章节着重介绍 TaC、氮化物超高温陶瓷、 TiB_2 和核领域应用的超高温陶瓷材料。第 16 章基于会议特邀报告,介绍了相关环境下超高温陶瓷材料的测试。

参 考 文 献

1. Joan Fuller and Michael Sacks, issue editors. Special Issue of the Journal of Materials Science, 39(19), October 2004, 5885 – 6066.
2. Joan Fuller, Yigal Blum, and Jochen Marschall, guest editors. Special Issue of the Journal of the American Ceramic Society, 91(5), May 2008, 1397 – 1502.
3. Joan Fuller, Greg Hilmas, Erica Corral, Laura Riegel, and William Fahrenholtz, guest editors. Special Issue of the Journal of the European Ceramic Society, 30(11), August 2010, 2145 – 2418.
4. Telle R, Sigl L S, Takagi K. Boride – based hard materials. In: Riedel R, editor. Handbook of Ceramic Hard Materials. Weinheim: Wiley – VCH; 2000. p 802 – 949.
5. Gasch M J, Ellerby D T, Johnson S M. Ultra – High temperature ceramics. In: Bansal N, editor. Handbook of Composites. Boston (MA): Kluwer Academic Publishers; 2004. p 197 – 224.
6. Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G, Zaykoski J A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. J Am Ceram Soc 2007; 90(5): 1347 – 1364.
7. Guo S – Q. Densification of ZrB – based composites and their mechanical and physical properties; a review. J Eur Ceram Soc 2009; 29(6): 995 – 1011.
8. Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Oxidation of Ultra – High temperature transition metal diboride ceramics. Int

- Mater Rev 2012;57(1):61–72.
9. Eakins E, Jayaseelan D D, Lee W E. Toward Oxidation – Resistant ZrB – SiC Ultra – High Temperature Ceramics. Met and Mat Trans A 2011;42A:878–887.
 10. Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to Ceramics. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1976.
 11. Barsoum M W. Fundamentals of Ceramics. New York; McGraw – Hill; 1997.
 12. Richerson D W. Modern Ceramic Engineering, 2nd ed. New York; Marcel – Dekker; 1992. 3.
 13. Bundy F P. Pressure – temperature phase diagram of elemental carbon. Phys A 1989;156(1):169–178.
 14. Bundy F P, Bassett W A, Weathers M S, Hemley R J, Mao H K, Goncharov A F. The pressure – temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. Carbon 1996;34(2):141–153.
 15. Rudy E. Ternary phase equilibria in transition metal – boron – carbon systems; part V, compendium of phase diagram data. Technical Report AFML – TR – 65 – 2. Wright Patterson Air Force Base(OH); Air Force Materials Laboratory; 1969.
 16. Portnoi K I, Romashov V M, Vyroshina L I. Phase diagram of the zirconium – boron system. Poroshkoviaia Metallurgia 1970;10(7):68–71.
 17. Glaser F W, Post B. System zirconium – boron. Trans Metallurgical Soc AIME 1953;197:1117–1118.
 18. Rogl P, Potter P E. A critical review and thermodynamic calculation of the binary system; zirconium – boron. Calphad 1988;12(2):191–204.
 19. Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation – based materials selection for 2000°C + hypersonic aero surfaces; theoretical considerations and historical experience. J Mater Sci 2004;39(13):5887–5904.
 20. McHale A E, editor. Phase Diagrams for Ceramists Volume X; Borides, Carbides, and Nitrides. Westerville (OH); The American Ceramic Society; 1994. Figure 8672.