

7. Разработка методов получения композиционных порошков и ультравысоко-температурных материалов HfB_2/xSiC ($x = 10 \div 65$ об. %) на основе систем $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$, полученных золь-гель технологией

7.1. Введение

В настоящее время существует общий консенсус о том, что для увеличения окислительной стойкости (как и оптимальных механических свойств) ультравысокотемпературных керамических материалов $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)/\text{SiC}$ следует добиваться максимально равномерного распределения компонентов друг в друге, причем они должны иметь минимальный размер зерна. Поэтому проводятся исследования, направленные на выявление наиболее мягких температурных условий изготовления УНТС, разработки методов введения ингибирующих значительный рост зерна $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)$ добавок и высказываются предложения использовать наноразмерные компоненты. С нашей точки зрения, осуществление химического модифицирования с применением подходов золь-гель технологии поверхности порошка HfB_2 наноразмерным химически активным для окисления карбидом кремния (рис. 250) позволит увеличить равномерность взаимного распределения компонентов в керамике и может внести изменения в механизм окисления.

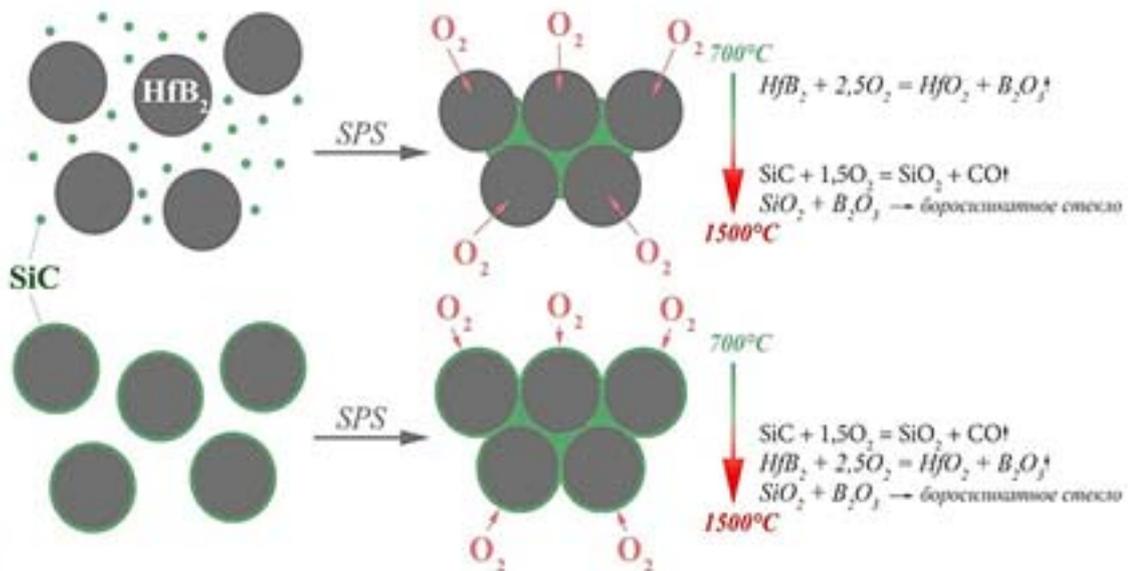


Рисунок 250 – Схема взаимодействия керамических материалов HfB_2/SiC с кислородом для материалов, изготовленных на основе индивидуальных порошков HfB_2 и SiC и на основе композиционных порошков HfB_2/SiC

Обычно окисление композиционной керамики $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)/\text{SiC}$ начинается с боридного компонента, образующийся B_2O_3 активно испаряется с поверхности, очищая поверхность неокисленного материала и способствуя дальнейшему взаимодействию HfB_2 с кислородом. Этот процесс замедляется лишь после начала (при более высоких температурах) окисления второго компонента – SiC благодаря образованию боросиликатного стекла. В случае же нанесения на поверхность (или часть поверхности) частиц HfB_2 слоя нанокристаллического карбида кремния, который является гораздо более реакционно способным (для высокодисперсных порошков окисление начинается уже при $\sim 700\text{-}1000^\circ\text{C}$ в зависимости от дисперсности), и боросиликатное стекло, препятствующее быстрому окислению, должно образовываться при более низких температурах.

Помимо этого, из-за слоя SiC на поверхности для взаимодействия кислорода с частицами HfB_2 создаются дополнительные диффузионные ограничения.

Синтез композиционных порошков нами предложено осуществлять путем контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии диспергированного микропорошка HfB_2 и фенолформальдегидной смолы (источника углерода), с последующей

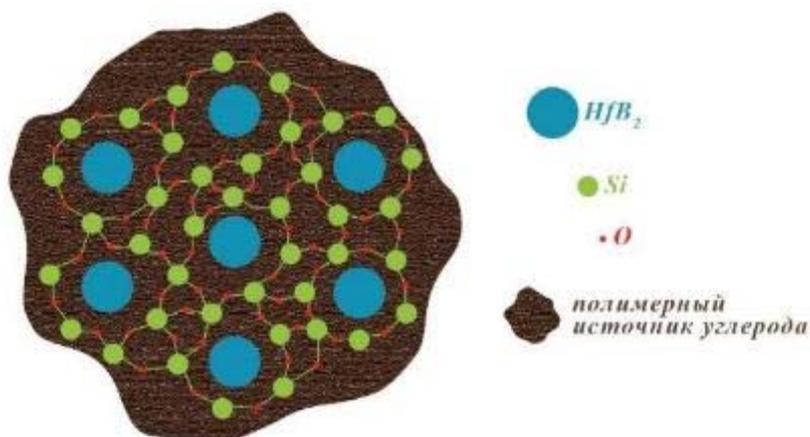


Рисунок 251 – Схема структуры геля, содержащего помимо кремнеземного каркаса и полимерного источника углерода частицы диборида гафния

сушкой образовавшегося геля (рис. 251) и карбонизацией, в результате чего (в том числе и на поверхности HfB_2 -частиц) будет происходить пиролиз органических компонентов ксерогеля и образовываться химически активная система $\text{SiO}_2\text{-C}$, что обеспечит максимально равномерное распределение

компонентов друг в друге. Предполагается, что на основе полученных составов $\text{HfB}_2/x(\text{SiO}_2\text{-C})$ осуществление синтеза композиционного порошка $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ будет происходить при минимальных температурах.

Таким образом, помимо классического подхода к изготовлению ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB_2/SiC , который предполагает на первых стадиях смешение и помол индивидуальных порошков HfB_2 и SiC (рис. 252, справа), нами предлагается применять композиционные порошки заданного состава, где карбид кремния является наноразмерным, распределен максимально равномерно между частицами HfB_2 и модифицирует их поверхность, способствуя повышению окислительной стойкости – рис. 252, слева.



Рисунок 252 – Принципиальная схема предлагаемых подходов к изготовлению ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB_2/SiC (в центре и слева) и классического подхода (справа)

Кроме того, мы полагаем, что повышенная химическая активность получаемой золь-гель методом системы $\text{SiO}_2\text{-C}$ (что показано в разделе 4.3) в составе композиционной стартовой системы $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ позволит осуществить карботермический синтез SiC в составе УНТС HfB_2/SiC непосредственно в процессе изготовления керамических материалов методом горячего прессования или искрового плазменного спекания. То есть смешение на молекулярном уровне кремний- и углеродсодержащих прекурсоров и мягкие условия карбонизации – термической обработки ксерогеля в инертной среде или вакууме – позволят на этапе горячего прессования или искрового плазменного спекания керамики синтезировать нанокристаллический карбид кремния в ее составе при

минимальных температурах (от 1500-1900°C). Это дает возможность объединить стадии получения высокодисперсного порошка карбида кремния, смешения/помолакомпонентов (HfB_2 и SiC) и формирования материала (рис. 252, в центре). Присутствующий в исходном составе SiO_2 будет дополнительно играть роль спекающей добавки и улучшать процессы уплотнения при относительно низких температурах по сравнению с применяемой обычно для изготовления керамики указанного состава (1900-2200°C).

Целями данного раздела работы являются:

1) осуществление химического модифицирования поверхности порошка HfB_2 высокодисперсным SiC с использованием золь-гель метода синтеза реакционно способной системы $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$, изучение влияния режима карботермического восстановления на микроструктуру продуктов состава $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x = 10\div 65$ об. %) и их термическое поведение в токе воздуха (для композиционных порошков, полученных карботермическим восстановлением в условиях динамического вакуума);

2) разработка метода изготовления ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов состава $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x = 10\div 65$ об. %) путем горячего прессования систем $\text{HfB}_2/x(\text{SiO}_2\text{-C})$.

7.2. Разработка метода получения композиционных порошков состава $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x = 10\div 65$ об. %) путем химического модифицирования порошка HfB_2

Получение стартовых систем $\text{HfB}_2/x(\text{SiO}_2\text{-C})$ осуществлялось с применением золь-гель технологии при диспергировании порошка диборида гафния в коллоидной системе, образовавшейся при контролируемом гидролизе тетраэтоксисилана в присутствии фенолформальдегидной смолы [493, 495, 570]. При этом, поскольку предыдущие работы по моделированию и изучению процесса взаимодействия $\text{SiO}_2\text{-C}$ показали [482, 496], что в случае некоторого избытка углерода по отношению к $n(\text{C}):n(\text{SiO}_2)=3$ удается подавить протекание побочной реакции образования монооксида кремния, в настоящей работе использовалось соотношение $n(\text{C}):n(\text{SiO}_2)=3,05$. Гелеобразование реализовывалось в течение 45-65 мин в зависимости от содержания HfB_2 в коллоидном растворе.

После многоступенчатой сушки полученных гелей, в объеме которых порошок

диборида гафния распределен максимально равномерно (не допускалось осаждение), ксерогели подвергались термической обработке в условиях динамического вакуума ($P \sim 1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-5}$ МПа) при 400°C с выдержкой при данной температуре в течение 2 ч. При этом, как показано в [570] и разделе 4.3.4, в указанных условиях происходит термическая деструкция органических компонентов кремний-полимерсодержащего ксерогеля (хоть и процесс протекает не в полной мере – при более высоких температурах происходит дальнейшая деструкция, в частности, разрушаются ароматические кольца), формируя на поверхности частиц HfB_2 высокодисперсную химически активную систему $\text{SiO}_2\text{-C}$, в которой компоненты распределены друг относительно друга наиболее равномерно. Таким образом, при минимальных температурах реализуется наиболее полное протекание процесса синтеза нанокристаллического карбида кремния.

Стадию карботермического восстановления осуществляли с применением двух режимов:

- 1) при нагреве полученных систем $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ в токе аргона (100 мл/мин) до температуры 1500°C без выдержки в режиме термического анализа;
- 2) в условиях динамического вакуума ($P \sim 1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-6}$ МПа) при температуре 1400°C с выдержкой в течение 4 ч.

7.2.1. Синтез композиционных порошков $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x = 10 \div 65$ об. %) путем нагрева в токе аргона до 1500°C без выдержки

Данные термического анализа о протекании карботермии в токе аргона для образцов, содержащих 10 и 65 % SiC, приведены на рис. 253. Как видно, при температурах до $200\text{-}250^\circ\text{C}$ наблюдается потеря массы, связанная с десорбционными процессами поверхности высокопористых составов $\text{SiO}_2\text{-C}$. Далее вплоть до температуры $600\text{-}800^\circ\text{C}$ происходит уменьшение массы навески образцов, что вызвано продолжающимся процессом деструкции (дегидрирования) ароматических фрагментов остатков фенолформальдегидной смолы (чему соответствует малоинтенсивный и уширенный экзотермический эффект), а при более высоких температурах происходит карботермический синтез SiC.

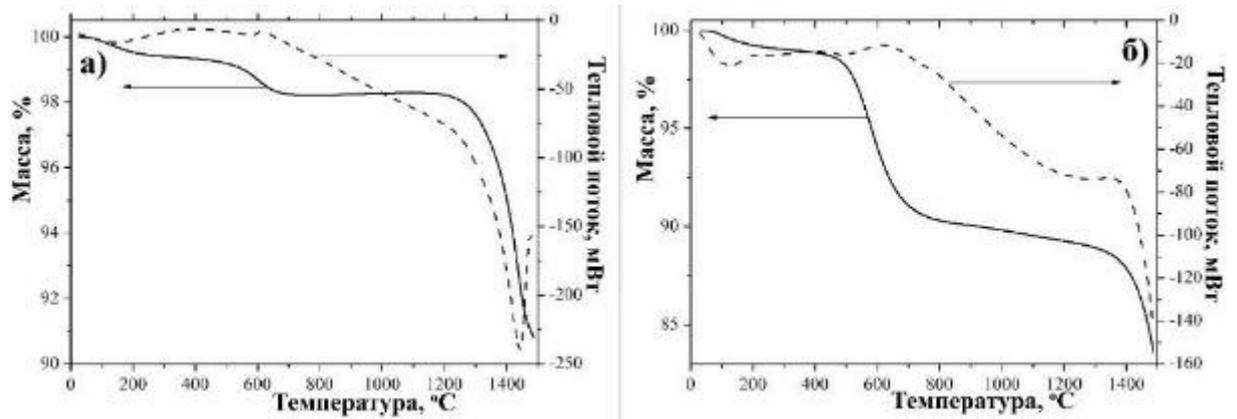


Рисунок 253 – Термическое поведение образцов состава $HfB_2/(SiO_2-C)$, содержащих 10 (а) и 65 об. % (б) в пересчете на карбид кремния, при нагреве до $1500^\circ C$ в токе аргона

При этом, для образцов порошков $HfB_2/(SiO_2-C)$, содержащих 10 и 15 об. % в пересчете на карбид кремния, при температурах $>1150^\circ C$ наблюдается оформленный эндотермический эффект, что может свидетельствовать о близости к завершению синтеза SiC , в то время как для образцов, содержащих большее количество карбида кремния (20-65 об. %), вероятно, процесс карботермии произошел не в полной мере.

Поскольку для образца с минимальным содержанием SiO_2-C начало синтеза SiC зафиксировано при температуре $\sim 1150^\circ C$, можно считать, что и для других образцов это процесс начинается примерно при указанных условиях, а продолжающаяся небольшая потеря массы связана с деструкцией фрагментов фенолформальдегидной смолы, оставшихся при относительно низкотемпературной карбонизации. Поэтому для анализа степени полноты протекания карботермической реакции данные термогравиметрического анализа пересчитывались от $1000^\circ C$. Результаты расчета показывают, что для образцов, содержащих от 10 до 20 об. %, что потери массы в данном интервале температур существенно превышают теоретические, что свидетельствует об активном протекании побочных реакций, продуктом которых является летучий в этих условиях монооксид кремния SiO . Для образцов с большим расчетным содержанием карбида кремния отмечается, что полученные потери массы существенно занижены по сравнению с теоретическими. Вероятно, осуществление процесса без выдержки при максимальных температурах не позволяет произойти полному превращению SiO_2 и SiC .

К аналогичному выводу приводят данные ИК-спектроскопии, т.к. в спектрах

присутствует интенсивная широкая полоса поглощения в интервале $1000-1200\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний Si-O-групп, однако в спектрах наблюдается и слабая полоса поглощения, связанная с колебаниями $\nu(\text{Si-C})$, что свидетельствует все же об образовании карбида кремния.

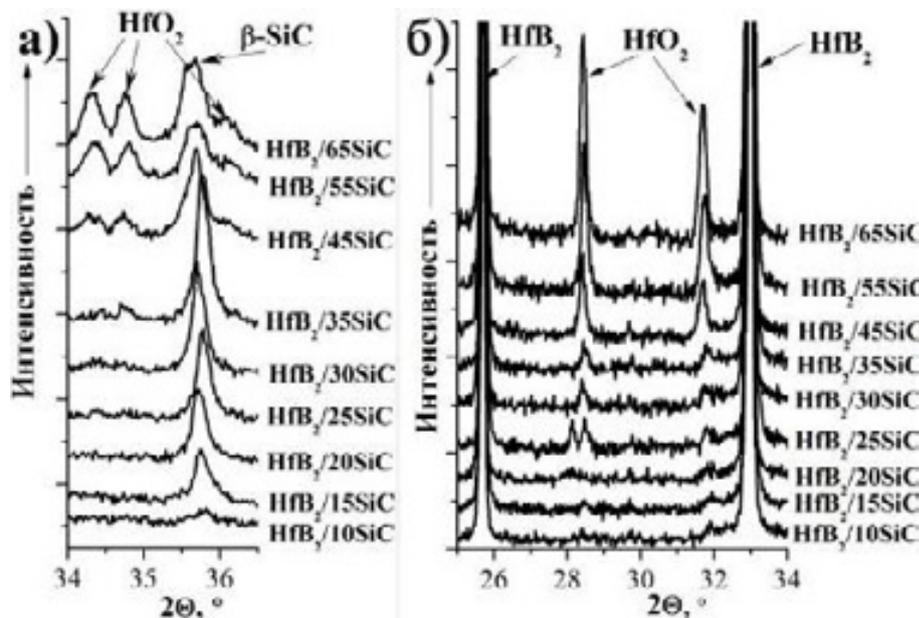


Рисунок 254 – Рентгенограммы продуктов, полученных при нагреве стартовых составов $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ в токе аргона до 1500°C без выдержки: участок $2\theta 34-37^\circ$ (а) и $25-34^\circ$ (б)

SiO_2 , SiO или оксидами углерода; интенсивность отражений данной примесной фазы повышается при увеличении количества $\text{SiO}_2\text{-C}$. Расчет размера кристаллитов SiC по формуле Шерера показал, что по мере повышения содержания состава $\text{SiO}_2\text{-C}$ в композиционном порошке происходит его увеличение от 37 (10 об. % в пересчете на SiC) до 49 нм (30 об. % в пересчете на SiC), а при дальнейшем повышении содержания системы $\text{SiO}_2\text{-C}$ происходит монотонное снижение среднего размера ОКР с 46 (35 об. %) до 27 нм (65 об. %).

Микроструктура полученных при нагреве до 1500°C в токе аргона продуктов, содержащих HfB_2 , синтезированный SiC и непрореагировавшую стартовую высокодисперсную систему $\text{SiO}_2\text{-C}$, исследовалась методом СЭМ. Показано, что независимо от соотношения $\text{HfB}_2:(\text{SiO}_2\text{-C})$ их взаимное распределение достаточно равномерное, синтезированный карбид кремния и непрореагировавший $\text{SiO}_2\text{-C}$ обволакивает отдельные частицы и агрегаты HfB_2 . При этом для состава с минимальным содержанием $\text{SiO}_2\text{-C}$

РФА (рис. 254а) свидетельствует о том, что образуется $\beta\text{-SiC}$. При этом в интервалах $2\theta 28-32$ и $34-35^\circ$ для образцов с высоким содержанием $\text{SiO}_2\text{-C}$ ($\geq 25-35$ об. % в пересчете на SiC) характерны рефлексы моноклинного диоксида гафния, вероятно, появившегося при взаимодействии HfB_2 с

можно видеть (рис. 255), что образующийся SiC формирует на поверхности отдельные наночастицы, а их агломераты с вытянутой формы вдоль поверхности HfB₂.

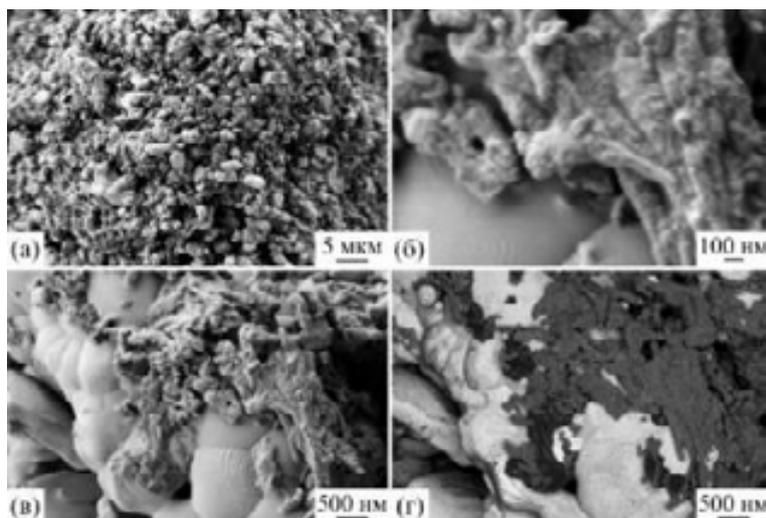


Рисунок 255 – Микроструктура продукта, полученного при нагреве в токе аргона до 1500°С без выдержки состава HfB₂/(SiO₂-C) (10 об. % в пересчете на SiC): по данным детектора вторичных электронов (а, б, в), в режиме контраста по среднему атомному номеру (г)

Уже для содержания 15 об. % в пересчете на SiC образуется вырастающие из поверхности частиц HfB₂ продолговатые пряди длиной до 1-2 мкм, которые перевиваясь между собой создают своеобразный каркас. При этом появляется незначительное количество карбидокремниевых усов длиной до 4-5 мкм и диаметром 100-200 нм. Особенностью микроструктуры составов с количеством SiO₂-C

≥15 об. % (в пересчете на SiC) является то, что поверхность частиц HfB₂ существенно изменяется – на ней появляются наноразмерные выступающие вытянутые образования, не контрастирующие с фазой HfB₂ при исследовании в режиме фазового контраста – рис. 256. В данном случае можно предположить, что поскольку максимально данный эффект реализуется для образцов, содержащих ≥30 об. % (в пересчете на SiC), где создается впечатление оплетки частиц HfB₂ волокнами близкого по составу компонента, эти образования могут иметь состав HfO₂. Дополнительно эта мысль подтверждается увеличением на рентгенограммах продуктов интенсивности рефлексов фазы моноклинного диоксида гафния.

По мере увеличения в стартовых системах HfB₂/(SiO₂-C) количества высокодисперсного состава SiO₂-C в полученных после нагрева в токе аргона до 1500°С образцах растет количество остаточной высокопористой матрицы, очевидно, с повышенным содержанием углерода, которые в ряде случаев имеет сетчатую форму (рис. 257) с различным размером ячейки и в которой распределены частицы HfB₂, обросшие прядями SiC.

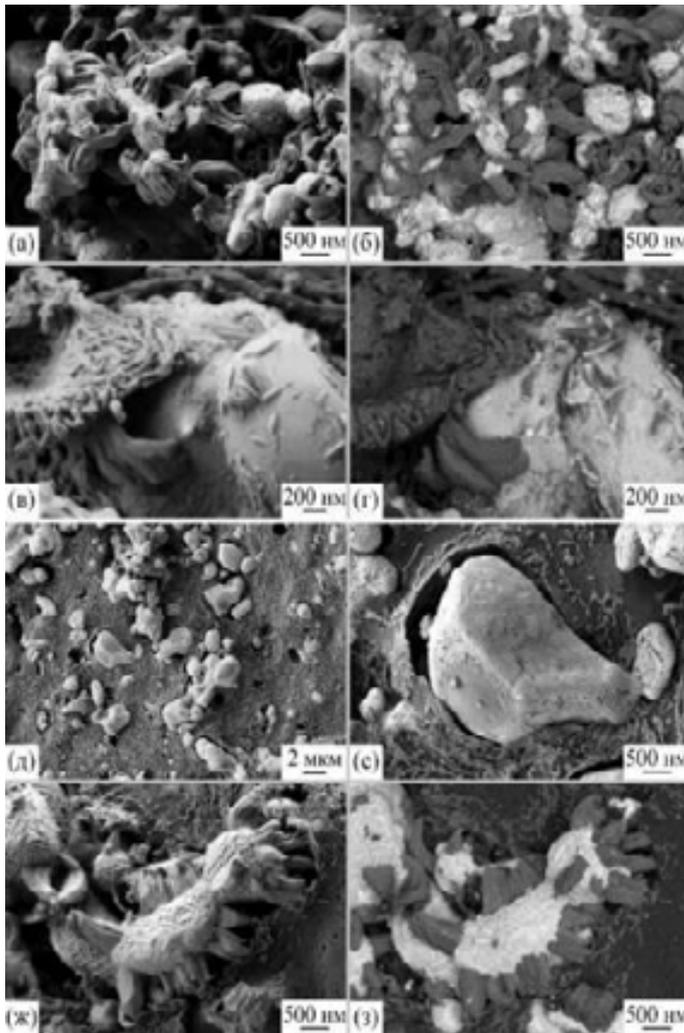


Рисунок 256 - Микроструктура продуктов, полученных при нагреве в токе аргона до 1500°C без выдержки состава $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ (15 (а-г) и 30 об. % (д-з) в пересчете на SiC): по данным детектора вторичных электронов (а, в, д, е, ж), в режиме контраста по среднему атомному номеру (б, г, з)

образования HfO_2) свидетельствует о том, что в протекающих процессах большую роль играют реакции с участием монооксида кремния, образующегося при данных условиях при взаимодействии диоксида кремния и углерода.

Таким образом, при нагреве стартовой системы $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ в токе аргона до температуры 1500°C (без выдержки) следует отметить не только не полное протекание конверсии диоксида кремния в карбид (вероятно, из-за недостаточно длительного воздействия температур выше 1150°C – как видно на кривых ДСК/ТГА), но и протекание

Установлено, что для составов $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$, содержащих максимальное количество $\text{SiO}_2\text{-C}$ (55 и 65 об. % в пересчете на SiC) на поверхности макрочастиц (морфология и размер которых определялись данными характеристиками частиц ксерогеля и в которых в матрице непрореагировавшей системы $\text{SiO}_2\text{-C}$ распределены частицы HfB_2 с модифицированной поверхностью), присутствует очень заметное количество монокристаллических волокон SiC – рис. 258.

В целом, микроморфология образующихся на поверхности частиц HfB_2 микрочастиц карбида кремния в виде прядей, а также изменение микроструктуры поверхности HfB_2 (вероятно, в результате окисления и

в значительной мере побочных реакций образования SiO (что обеспечивает рост выпянутых прядей SiC на поверхности частиц HfB₂ и SiC-«усов») и его взаимодействие с HfB₂, приводящее к образованию моноклинного HfO₂.

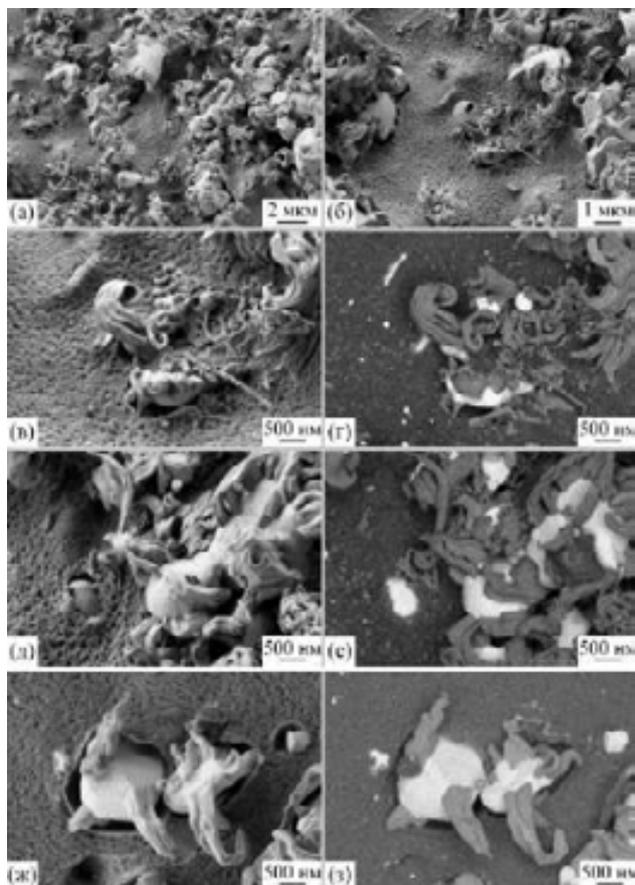


Рисунок 257 – Микроструктура продуктов, полученных при нагреве в токе аргона до 1500°С без выдержки состава HfB₂/(SiO₂-C) (25 (а-г) и 35 об. % (д-з) в пересчете на SiC): по данным детектора вторичных электронов (а, б, в, д, ж), в режиме контраста по среднему атомному номеру (г, е, з)

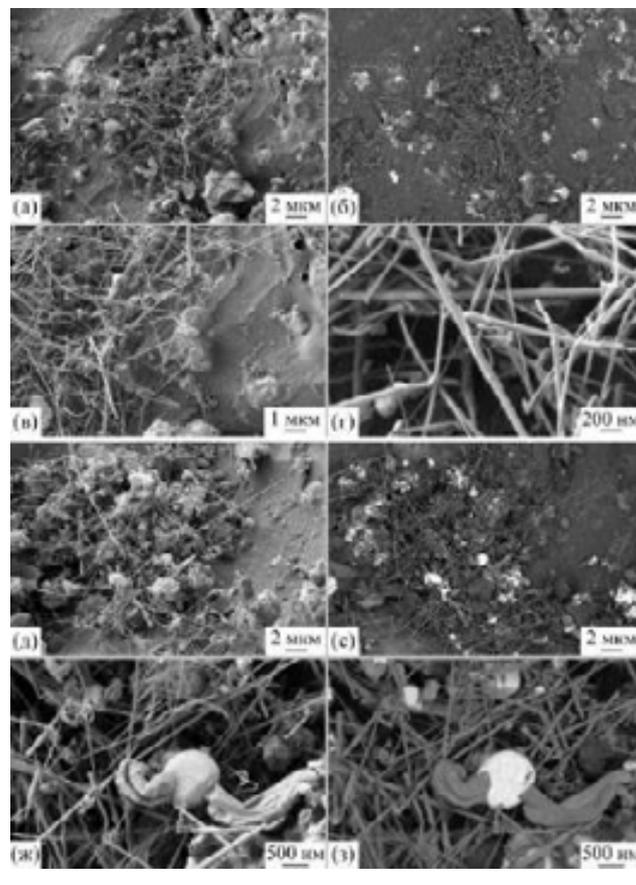


Рисунок 258 – Микроструктура продуктов, полученных при нагреве в токе аргона до 1500°С без выдержки состава HfB₂/(SiO₂-C) (55 (а-г) и 65 об. % (д-з) в пересчете на SiC): по данным детектора вторичных электронов (а, в, г, д, ж), в режиме контраста по среднему атомному номеру (б, е, з)

Резюмируя, можно сказать, что данная методика не является оптимальной для получения композиционных порошков HfB₂/xSiC, а лишь иллюстрирует высокую реакционную способность полученных золь-гель методом порошков состава HfB₂/(SiO₂-C).

7.2.2. Синтез композиционных порошков $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x = 10 \div 65$ об. %) в условиях динамического вакуума ($P \sim 1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-6}$ МПа) при температуре 1400°C с выдержкой в течение 4 ч

Температурно-временной режим второго метода синтеза обусловлен данными предыдущих экспериментальных исследований [492, 495, 570], в которых показано, что карботермический синтез нанокристаллического карбида кремния на основе полученных золь-гель методом высокодисперсных химических активных систем $\text{SiO}_2\text{-C}$ при данных условиях протекает в полной мере.

Продукты, полученные при выдержке (4 ч) при температуре 1400°C и при пониженном давлении, исследовались методом ИК-спектроскопии и РФА. Об образовании карбида кремния свидетельствует имеющаяся интенсивная полоса поглощения характерной формы с максимумом при $820\text{-}840\text{ см}^{-1}$. На рентгенограммах полученных композиционных порошков помимо интенсивных рефлексов фазы HfB_2 присутствуют малоинтенсивные рефлекссы карбида кремния – рис. 259.

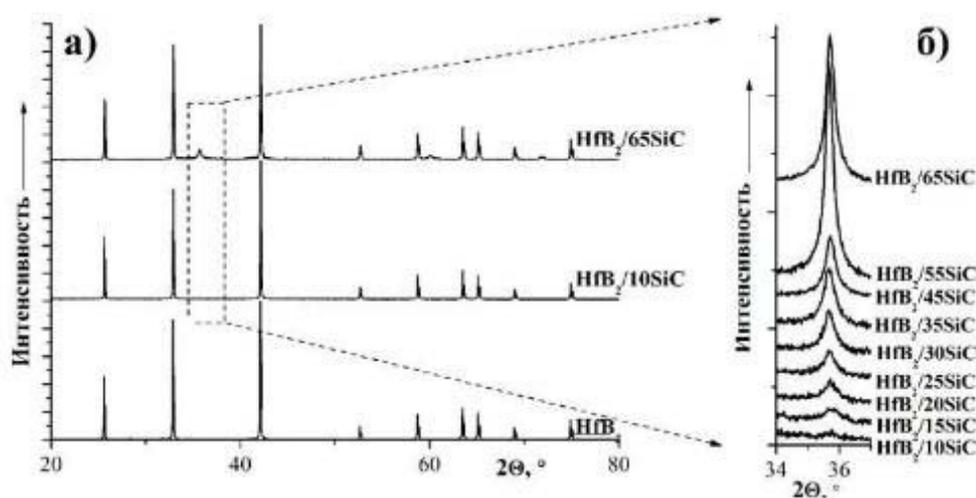


Рисунок 259 – Рентгенограммы продуктов, полученных при термической обработке стартовых составов $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ в условиях динамического вакуума при температуре 1400°C : рентгенограммы в интервале $2\Theta 20\text{-}80^\circ$ исходного порошка HfB_2 и синтезированных систем $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x = 10$ и 65 об. %) (а) и на участке $2\Theta = 34\text{-}37^\circ$ (б) для всех синтезированных систем

композиционных порошков помимо интенсивных рефлексов фазы HfB_2 присутствуют малоинтенсивные рефлекссы карбида кремния – рис. 259. Примесная фаза диоксида гафния, по данным РФА, в полученных продуктах отсутствует. Как видно, по мере увеличения заданного соотношения $(\text{SiO}_2\text{-C})\text{:HfB}_2$ интенсивность рефлекса увеличивается. Необходимо отметить, что в данном случае (в отличие от описанного выше нагрева состава $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ до 1500°C в токе аргона) независимо от состава образуется исключительно $\beta\text{-SiC}$. Средний размер кристаллитов этой фазы находится в интервале $16\text{-}32\text{ нм}$ и, в целом, имеет тенденцию

к увеличению по мере роста его содержания, однако нужно отметить большие отклонения от монотонной зависимости.

Микроструктура полученных в условиях динамического вакуума композиционных порошков также значительно отличается от таковой для продуктов, полученных при нагреве до 1500°C в токе аргона без выдержки. Как видно из рис. 260, взаимное распределение компонентов в объеме микрочастиц максимально равномерное.

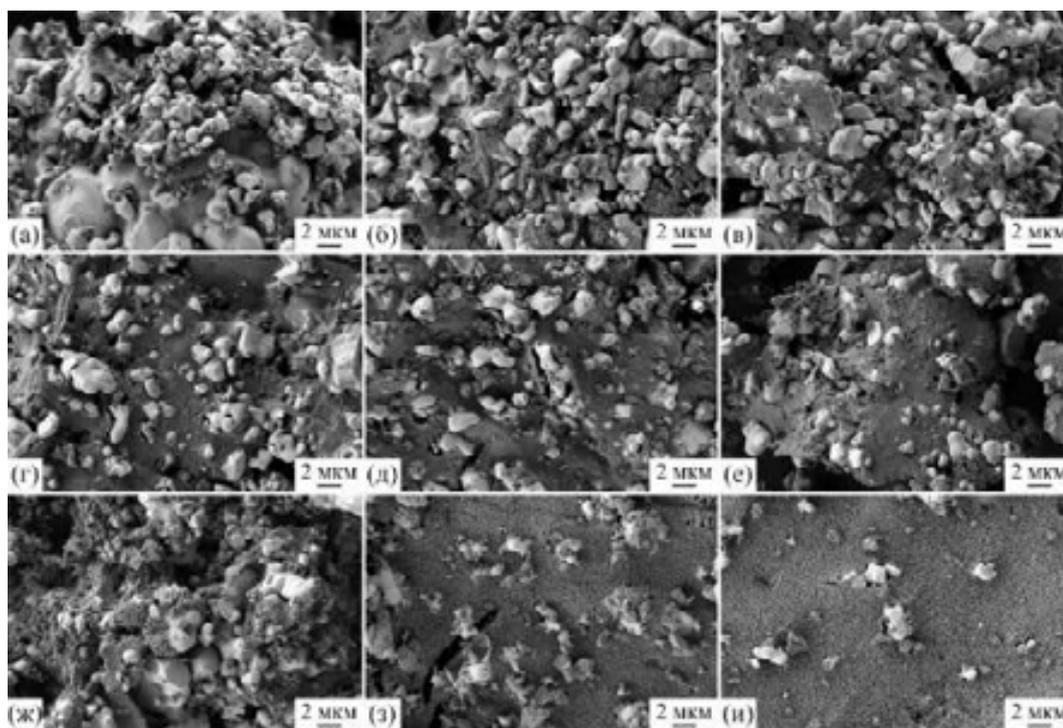


Рисунок 260 – Взаимное распределение компонентов (HfB_2 и SiC) в продуктах $HfB_2/xSiC$, синтезированных в условиях динамического вакуума при температуре 1400°C, составов: x – 10 (а), 15 (б), 20 (в), 25 (г), 30 (д), 35 (е), 45 (ж), 55 (з) и 65 об. % (и)

При этом для образцов с низким содержанием SiC (10-15 об. % - рис. 261) образующийся нанодисперсный карбид кремния (размер частиц – 15÷40 нм) расположен преимущественно на поверхности в виде вытянутых агрегатов длиной до 120-160 нм и шириной до 20-60 нм. А для композиционных порошков, содержащих ≥ 25 об. % SiC , микрочастицы HfB_2 расположены в объеме высокодисперсной и высокопористой карбидокремниевой матрицы.

Начиная с количества ≥ 30 об. % SiC помимо нанодисперсных частиц (диаметром 30-60 нм) на поверхности микрочастиц HfB_2 появляются хорошо ограниченные наросты

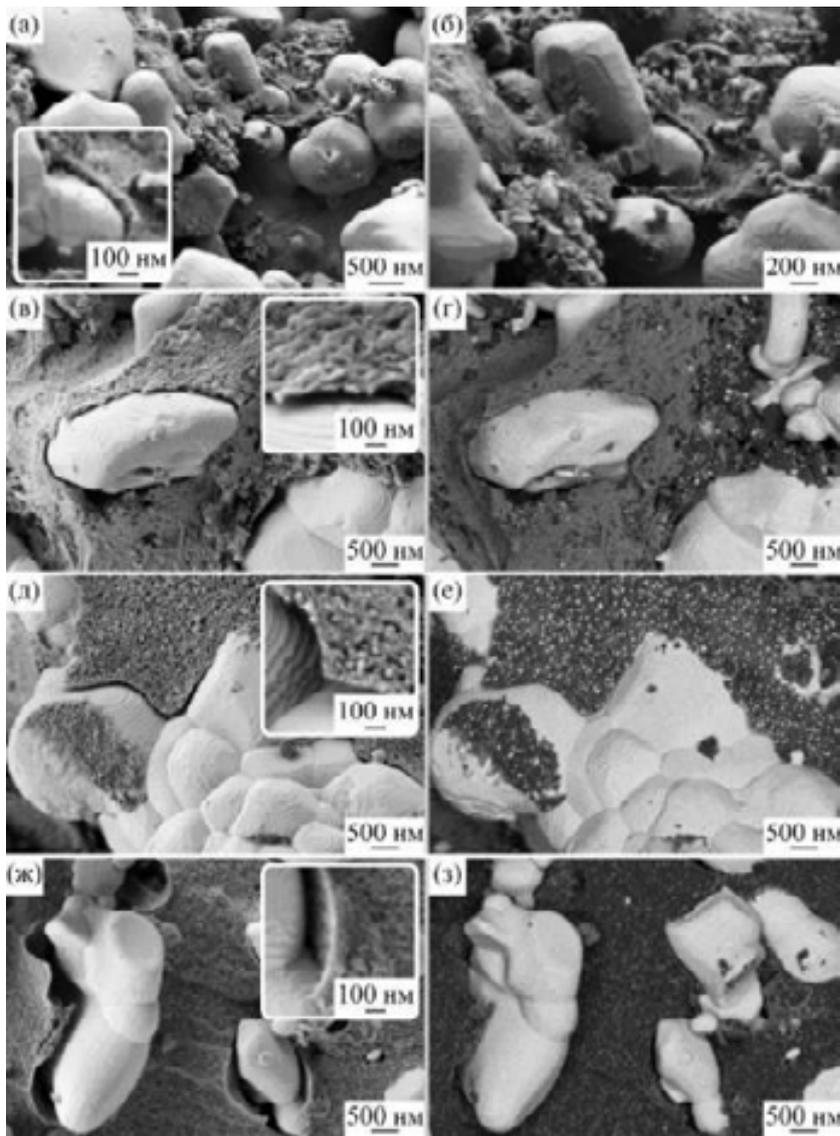


Рисунок 261 – Микроструктура продуктов $HfB_2/xSiC$, синтезированных в условиях динамического вакуума при температуре $1400^\circ C$, составов: $x = 10$ (а, б), 15 (в, г), 20 (д, е) и 25 об. % (ж, з); по данным детектора вторичных электронов (а, в, д, ж), в режиме контраста по среднему атомному номеру (б, г, е, з)

карбида кремния длиной 200-500 нм – рис. 262. Для образцов, содержащих максимальное количество SiC (55 и 65 об. %), длина этих образований достигает 1-2 мкм рис. 263.

Термическое поведение в токе воздуха в интервале температур $20-1400^\circ C$ синтезированных композиционных порошков $HfB_2/xSiC$ исследовалось методом совмещенного ДСК/ТГА/ДТА (табл. 41); на рис. 264 в качестве примера приведены полные кривые ДСК и ТГА для исходного порошка HfB_2 и для химически модифицированных нанокристаллическим карбидом кремния ($x = 10, 30$ и 65 об. %).

Установлено, что окисление диборида гафния происходит в два этапа – наблюдаются два экзотермических эффекта с максимумами при 726 и $1066^\circ C$. Вероятно, начиная с температуры $\sim 550^\circ C$ инициируется окисление наиболее дисперсной фракции HfB_2 и поверхностное окисление микрочастиц HfB_2 , а далее скорость окисления существенно снижается из-за защитной роли образующегося жидкого при этих условиях оксида бора; прирост массы составил 33,81 %.

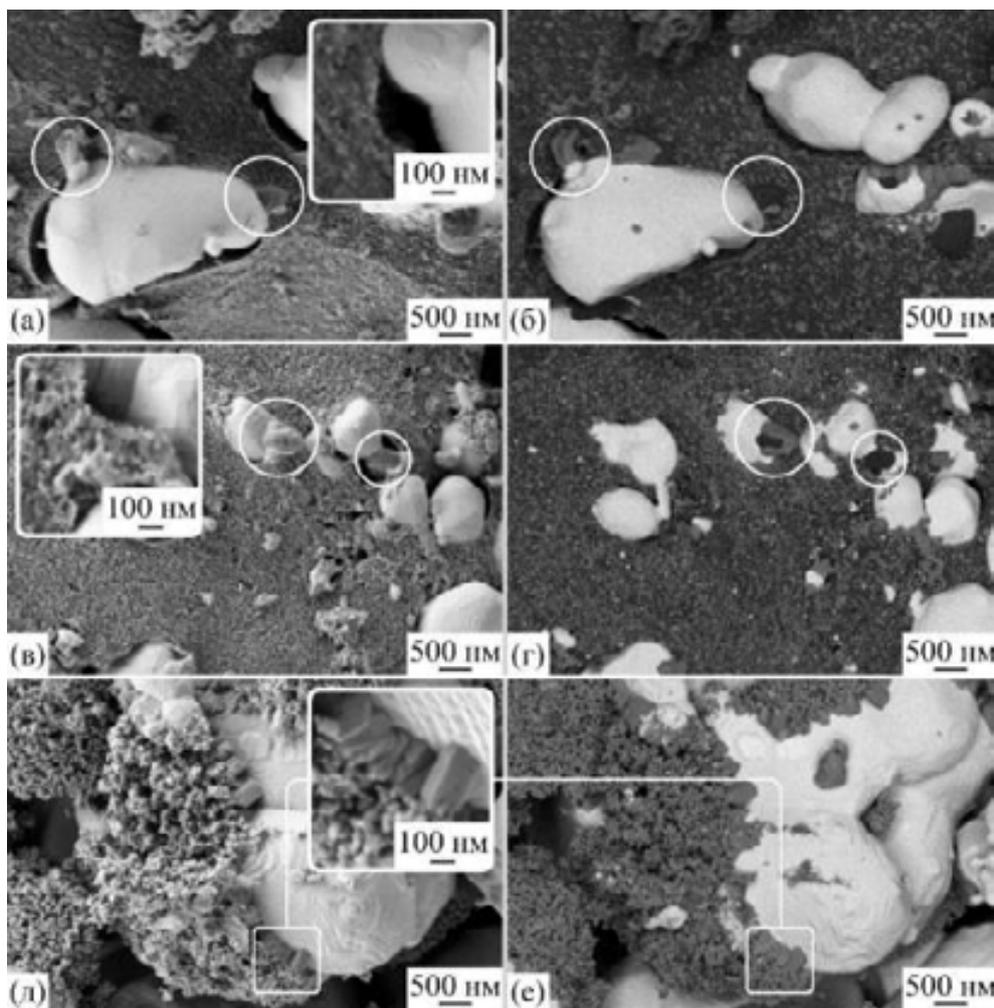


Рисунок 262. Микроструктура продуктов HfB_2/xSiC , синтезированных в условиях динамического вакуума при температуре 1400°C , составов: x - 30 (а, б), 35 (в, г) и 45 об. % (д, е); по данным детектора вторичных электронов (а, в, д), в режиме контраста по среднему атомному номеру (б, г, е)

Для композиционных порошков состава HfB_2/xSiC , где $x = 10$ и 15 об. %, наблюдалось очень близкое термическое поведение, но необходимо отметить некоторое смещение положения экзоэффектов, связанных с окислением, и снижение соответствующего прироста массы до 32,65 и 31,19 %, соответственно – табл. 41.

Начиная с содержания карбида кремния ≥ 20 об. %, в интервале температур $\sim 580 \div 700^\circ\text{C}$ наблюдается потеря массы, связанная с выгоранием остаточного углерода (т.к. исходное количество углерода в системе $\text{SiO}_2\text{-C}$ превышало стехиометрическое соотношение) – рис. 264в. При этом температура начала окисления HfB_2 в данных образцах смещается к $700\text{-}740^\circ\text{C}$.

Необходимо отметить, что по мере увеличения количества нанокристаллического карбида кремния наблюдается до содержания 30 об. % снижение прироста массы в данном интервале температур в результате окисления диборида гафния и карбида кремния, а при более высоких количествах SiC – несколько повышается (табл. 41, рис.

265). Тем не менее, наблюдаемый прирост массы не достиг значения, зафиксированного для порошка HfB_2 ($\Delta m = 31.28\%$ для состава $\text{HfB}_2/65$ об.% SiC).

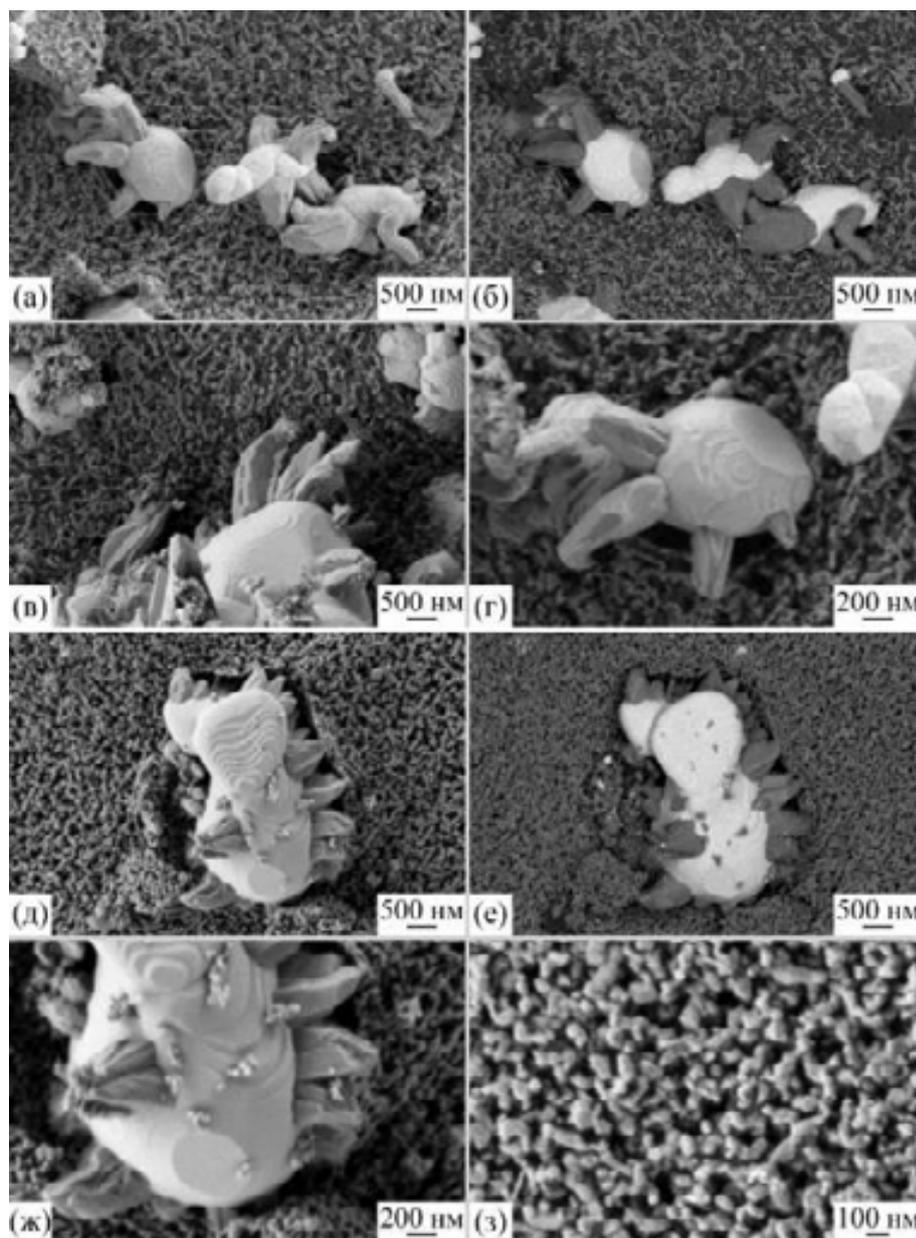


Рисунок 263 – Микроструктура продуктов $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$, синтезированных в условиях динамического вакуума при температуре 1400°C , составов: $x=45$ (а-г) и 45 об. % (д-з); по данным детектора вторичных электронов (а, в, г, д, ж, з), в режиме контраста по среднему атомному номеру (б, е)

массы при полном окислении должен увеличиваться.

Поскольку в предыдущих работах [492, 570] показано, что окисление нанокристаллического карбида кремния, полученного золь-гель методом, в токе воздуха в температурном интервале $700\text{--}1400^\circ\text{C}$ протекает чрезвычайно активно, для анализа изменения окислительной стойкости HfB_2 путем химического модифицирования его поверхности рассчитан теоретический прирост массы для различных соотношений $\text{HfB}_2:\text{SiC}$ в приближении полного окисления обоих компонентов – табл. 41, т.е. по мере увеличения содержания SiC прирост

Таблица 41 – Данные ДСК/ТГА/ДТА в токе воздуха продуктов HfB_2/xSiC , синтезированных в условиях динамического вакуума при температуре 1400°C

Содержание SiC, об. %	Максимум первого экзо-эффекта, °C	Максимум второго экзо-эффекта, °C	Прирост массы, %	Расчетный прирост массы для заданных составов*, %	Доля окисления, %
0	726	1066	33,81	39,98	78,2
10	736	1077	32,65	40,30	83,9
15	742	1092	31,19	40,48	80,7
20	746	1079	25,96	40,68	76,7
25	750	1087	24,71	40,89	63,7
30	755	1078	23,99	41,12	60,1
35	753	1082	25,54	41,37	58,0
45	765	1092	25,21	41,95	60,1
55	754	1090	30,38	42,66	59,1
65	770	1116	31,28	43,55	69,8

*В приближении полного окисления как HfB_2 , так и SiC

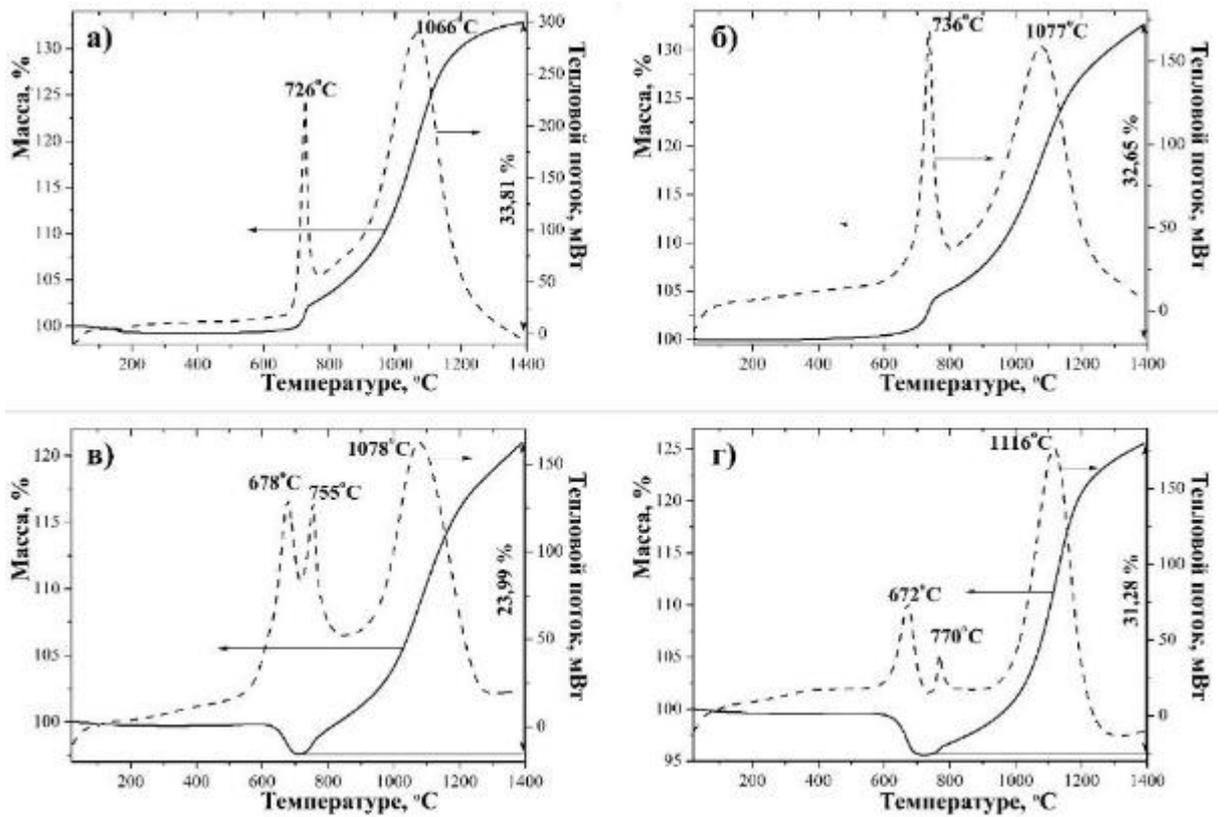


Рисунок 264 – Данные термического анализа в токе воздуха полученных композиционных порошков $HfB_2/xSiC$, где $x = 0$ (а), 10 (б), 30 (в) и 65 об. % (г)

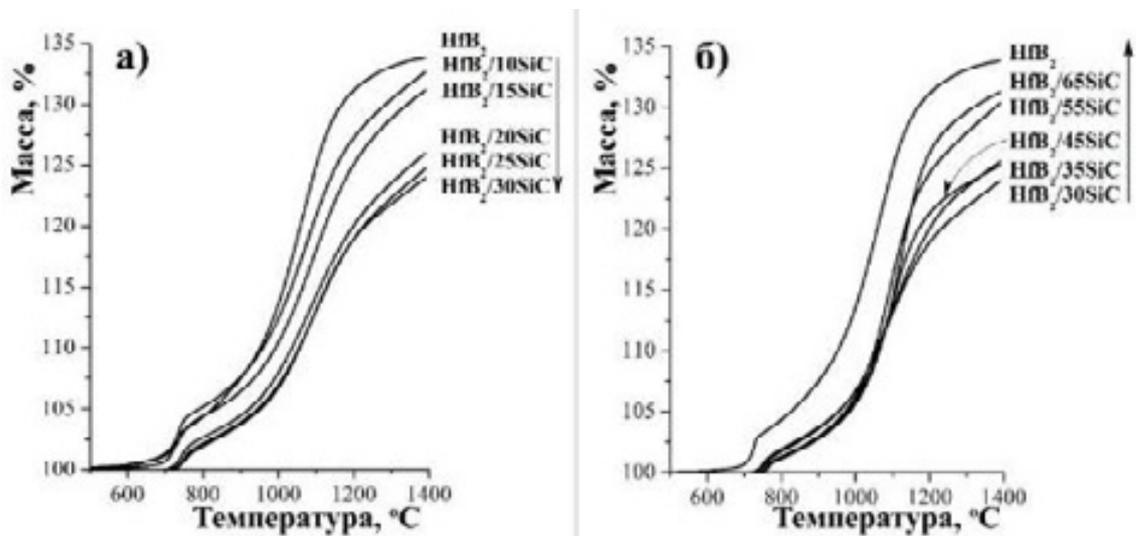


Рисунок 265 – Кривые ТГА в токе воздуха для полученных композиционных порошков $HfB_2/xSiC$ ($x=10-65$ об. %)

При сравнении экспериментальных и расчетных приростов массы видно, что для композиционных порошков, содержащих наименьшее количество нанокристаллического карбида кремния – 10 и 15 об. % – доля окисленного материала по сравнению с чистым HfB_2 несколько увеличивается до 83,9 и 80,7 %, соответственно. Вероятно, это

связано с тем, что из-за незначительного количества введенного компонента его защитное действие по отношению к окислению HfB_2 изменяется незначительно, но происходит дополнительный прирост массы за счет окисления высокодисперсного SiC . Тем не

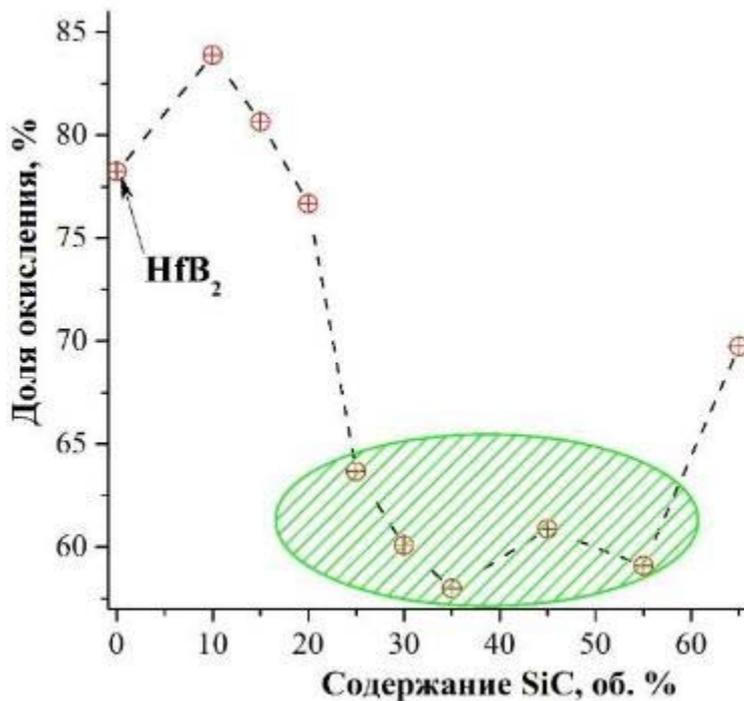


Рисунок 266 – Доля окисления композиционных порошков HfB_2/xSiC ($x=0\div 65$ об. %) при их нагреве в токе воздуха в интервале температур $20\div 1400^\circ\text{C}$ по сравнению с полным окислением обоих компонентов

263, отмечалось помимо нанесения на микрочастицы HfB_2 нанокристаллического SiC (диаметром 30-60 нм) также появление более крупных наростов, занимающих значительную часть поверхности и в некоторой мере защищающих ее от взаимодействия с кислородом.

В целом, можно констатировать, что при модифицировании порошка HfB_2 нанокристаллическим карбидом кремния, синтезированным в условиях динамического вакуума при температуре 1400°C с выдержкой в течении 4 ч, наблюдается явный эффект повышения его окислительной стойкости.

менее, при увеличении количества карбида кремния наблюдается тенденция к повышению его защитной роли и, соответственно, уменьшению доли окисленного материала – рис. 266. Уже для состава $\text{HfB}_2/20$ об. % SiC она составила 76,7 %, что ниже, чем в аналогичных условиях для индивидуального HfB_2 , а для $x=30\div 55$ об. % доля окисленного материала снизилась до 58÷60 %. Необходимо отметить, что для данных составов, как показал СЭМ – рис. 262-

7.3. Разработка метода изготовления ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов состава HfB_2/xSiC ($\text{x} = 10\div 65$ об. %) путем горячего прессования систем $\text{HfB}_2/\text{x}(\text{SiO}_2\text{-C})$

Для изготовления ультравысокотемпературных материалов состава HfB_2/xSiC ($\text{x} = 10\div 65$ об. %) предложен метод, позволяющий совместить карботермический синтез одного из компонентов в нанокристаллическом состоянии и стадию компактирования керамики. Так, в пресс-форму загружалась не смесь (после совместного помола) индивидуальных компонентов HfB_2 и нанодисперсного SiC , а система $\text{HfB}_2/\text{x}(\text{SiO}_2\text{-C})$, где высокодисперсный и химически активный состав $\text{SiO}_2\text{-C}$ получен золь-гель методом при контролируемом гидролизе тетраэтоксисилана в присутствии диспергированного порошка HfB_2 и полимерного источника углерода с последующими стадиями сушки и пиролиза органических компонентов ксерогеля.

Разработка данного метода выполнялась в два этапа: 1) определение условий горячего прессования, позволяющих максимально полно осуществить процесс синтеза карбида кремния и получить достаточно плотные образцы; 2) выявление влияния состава $\text{HfB}_2/\text{x}(\text{SiO}_2\text{-C})$ в заданных условиях горячего прессования на некоторые характеристики получаемых композиционных материалов, в первую очередь, плотность и пористость, фазовый состав, дисперсность образующихся зерен SiC и термического поведения образцов в токе воздуха.

Горячее прессование проводилось при давлении 30 МПа в атмосфере аргона (после вакуумирования камеры в ходе предварительного уплотнения порошков в пресс-форме), скорость нагрева 10°мин , с выдержкой при заданной температуре в течение 15 мин. При этом в качестве смазки использовалось небольшое количество нитрида бора.

7.3.1. Изучение влияния условий горячего прессования состава $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ на характеристики получаемых керамических материалов HfB_2/SiC

Для выбора оптимальных с точки зрения полного протекания карботермического синтеза SiC и получения максимально плотных образцов УНТС выбран состав $\text{HfB}_2/\text{x}(\text{SiO}_2\text{-C})$, где $\text{x} = 30$ об. % в пересчете на карбид кремния. При фиксации давления

30 МПа, времени выдержки 15 мин в атмосфере аргона применялись температуры 1600, 1700, 1800 и 1900°C.

В ходе прессования записывались кривые усадки, типичные для различных температур кривые приведены на рис. 267. Как видно, даже для низкотемпературного режима с выдержкой при температуре 1600°C еще без наложения базового давления, т.е. при давлении 5 МПа, рост усадки начинается при температуре около 1500°C (что близко к расчетной температуре карботермического синтеза SiC при атмосферном давлении) – рис. 267а, а при температуре $\geq 1600^\circ\text{C}$ процесс компактирования резко ускоряется. При этом в случае выдержки при температуре 1600°C (рис. 267а, 30 МПа) в течение 15 мин происходит активное уплотнение (почти на 30 %), что, вероятно, в первую очередь, связано с продолжающимся карботермическим синтезом SiC и спеканием при участии жидкого SiO₂.

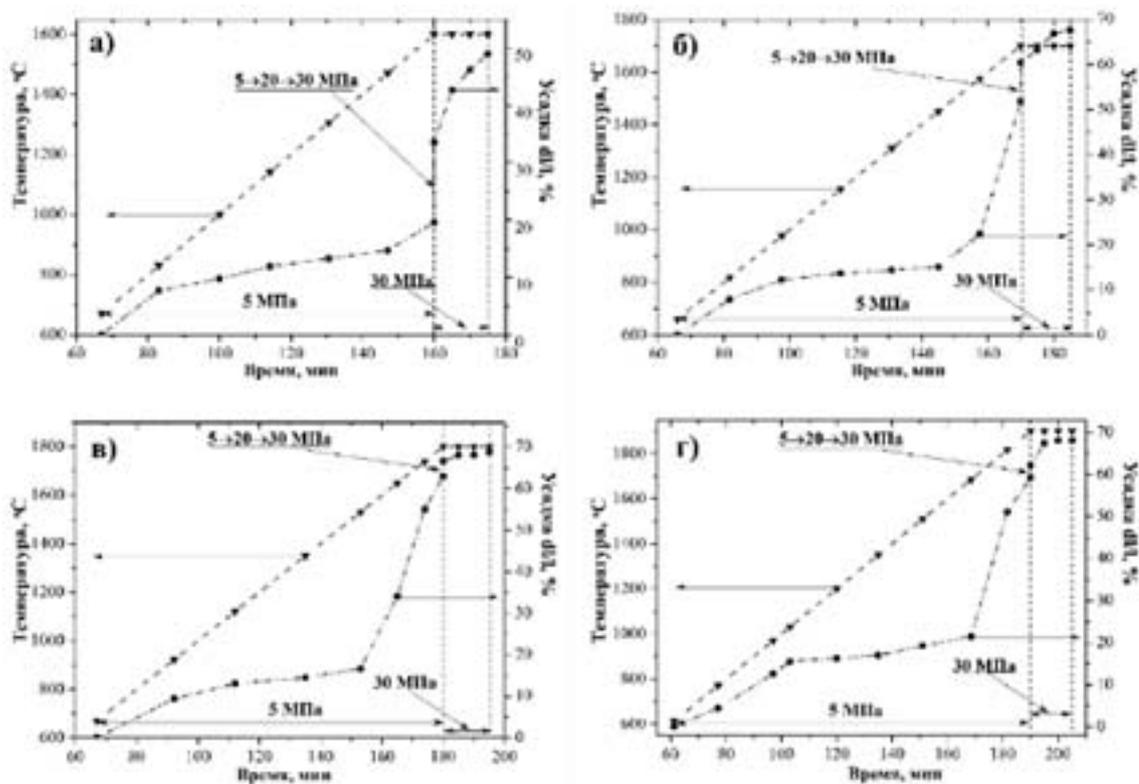


Рисунок 67 – Изменение во времени температуры, давления и соответствующей усадки в ходе горячего прессования

Для более высоких температур спекания/синтеза 1700, 1800 и 1900°C следует отметить, что наибольшая усадка наблюдается еще до наложения давления 30 МПа, на финальных же стадиях воздействия, особенно при максимальной температуре 1900°C,

в ходе выдержки происходит насыщение по усадке, что может говорить о завершении протекания карботермии.

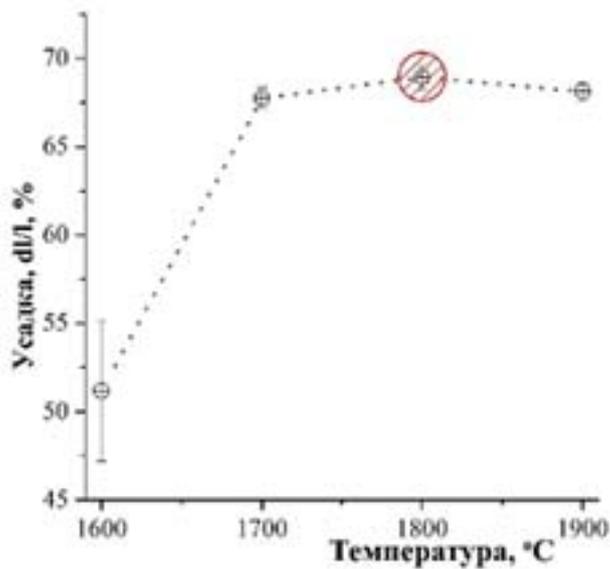


Рисунок 268 – Средние значения усадки образца при формировании ультравысокотемпературной керамики $HfB_2/30$ об. % SiC горячим прессованием системы $HfB_2/(SiO_2-C)$ при различных температурах



Рисунок 269 – Внешний вид образцов ультравысокотемпературной керамики $HfB_2/30$ об. % SiC , полученных при различных температурах

стихи приведены в таблице 42. Для всех образцов, полученных при минимальной температуре процесса 1600°C, отмечается неравномерность окраски на периферийных областях и в центре, где отмечается затемненная область. Вероятно, это связано с присутствующим температурным градиентом по объему материала, который приводит к неполному протеканию карботермического синтеза SiC .

Этот вывод подтверждается и данными рентгенофазового анализа (рис. 270). Так, для продуктов, полученных при температуре горячего прессования 1600°C, на рентгенограммах всех образцов УНТС имеется интенсивное диффузное гало, связанное с

Статистический анализ данных по усадке (рис. 268) показал, что средние значения по этому параметру, начиная с температуры синтеза 1700°C, изменяются незначительно. Максимальные значения наблюдаются для температуры 1800°C, что, видимо, вызвано оптимальной последовательностью спекания при помощи жидкого в данных условиях SiO_2 и карботермическим синтезом SiC .

Внешний вид типичных образцов, полученных при горячем прессовании при различных температурах состава $HfB_2/(SiO_2-C)$, показан на рис. 269, некоторые характеристики

непрореагировавшим оксидом кремния стартового состава $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$.

Рассчитанный по формуле Шерера средний размер кристаллитов карбида кремния для материалов, синтезированных при наиболее мягких условиях – при температуре 1600°C (для которых отмечено неполное протекание карботермического синтеза), составляет $47,6 \pm 2,6$ нм, а для более продуктов, полученных при более высоких температурах $1700\text{-}1900^\circ\text{C}$, находится в интервале $35 \div 38$ нм.

Таблица 42 – Значения плотности ρ , расчетной пористости, линейной усадки d/l_0 при горячем прессовании и средний размер кристаллитов для образцов ультравысокотемпературной керамики $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC, полученных при различных температурах

Температура, $^\circ\text{C}$	ρ , г/см^3	ρ , %	Расчетная пористость*, %	Линейная усадка, d/l_0 , %	Средний размер кристаллитов, нм
1600	$5,35 \pm 0,50$	64,4	$35,6 \pm 6,0$	$51,2 \pm 4,0$	$47,6 \pm 2,6$
1700	$7,55 \pm 0,08$	90,8	$9,2 \pm 1,0$	$67,7 \pm 0,6$	$37,0 \pm 2,3$
1800	$7,86 \pm 0,20$	94,5	$5,5 \pm 2,4$	$68,9 \pm 0,7$	$35,7 \pm 1,7$
1900	$7,83 \pm 0,15$	94,2	$5,8 \pm 1,8$	$68,1 \pm 0,5$	$37,7 \pm 3,8$

*Определено по сравнению с расчетными значениями плотности, полученными по аддитивному методу (плотность HfB_2 принята равной $10,5 \text{ г/см}^3$ [407], SiC – $3,2 \text{ г/см}^3$ [408]).

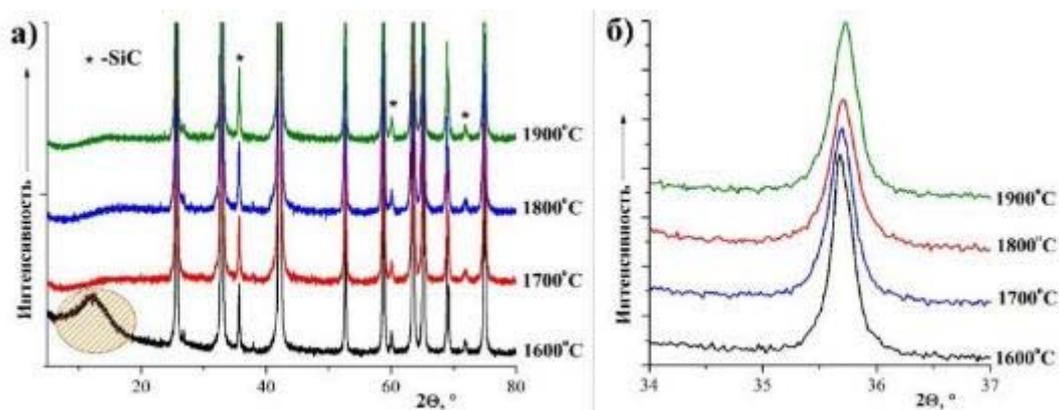


Рисунок 270 – Рентгенограммы образцов ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC, полученных при различных температурах

Данные СЭМ свидетельствуют, что для образцов $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC, полученных при минимальной температуре 1600°C , различается не только цвет центральной области и периферии, но и их микроструктура (сколы образцов, рис. 271). Так, для края образцов, для которых степень протекания карботермического процесса выше,

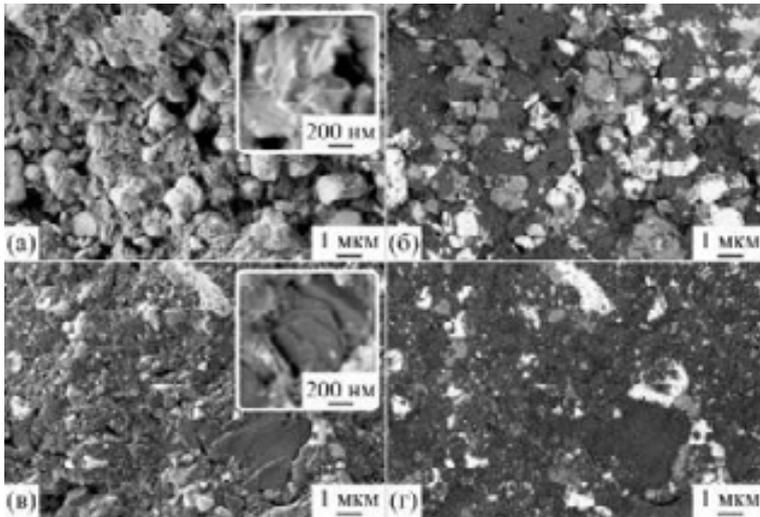


Рисунок 271 – Микроструктура скола образца $\text{HfB}_2/30 \text{ об. } \% \text{ SiC}$, полученного при температуре 1600°C : центральная часть (а, б) и на периферии образца (в, г); по данным детектора вторичных электронов (а, в), в режиме контраста по среднему атомному номеру (б, г)

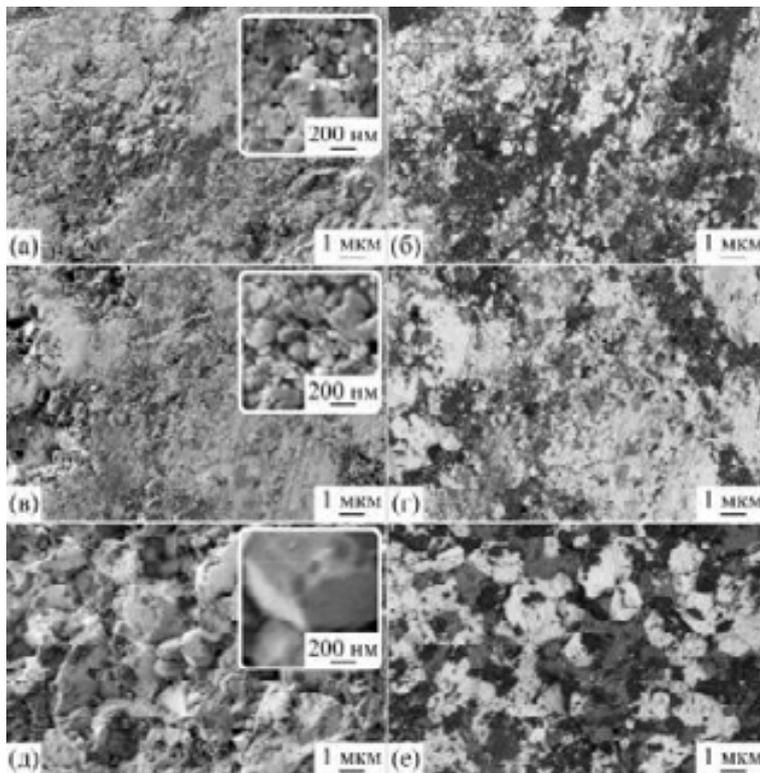


Рисунок 272 – Микроструктура скола образцов $\text{HfB}_2/30 \text{ об. } \% \text{ SiC}$, полученных при температурах $1700-1900^\circ\text{C}$: по данным детектора вторичных электронов (а, в, д), в режиме контраста по среднему атомному номеру (б, г, е)

системы, так и образованного на его основе карбида кремния.

Для образцов же, полученных при температурах горячего прессования $1700-1900^\circ\text{C}$, образуется гораздо более плотная керамика (рис. 272), в которой компоненты

свойственно образование менее пористой микроструктуры, чем в центральной области, компоненты достаточно равномерно распределены друг в друге, размер зерен HfB_2 близок к таковому для исходных порошков и варьируется в интервале от 1-2 мкм; для карбида кремния эта величина изменяется в значительно более широком интервале – от 100 нм до ~1 мкм. В то же время в центре образцов, как показала съемка в режиме фазового контраста, присутствует большое количество третьего компонента – углерода от непрореагировавшей стартовой системы $\text{SiO}_2\text{-C}$. Отмечается пластинчатая морфология как углеродсодержащей си-

распределены между собой достаточно равномерно (что подтверждается и картированием – рис. 273), причем размер зерен SiC меньше – до 500-600 нм.

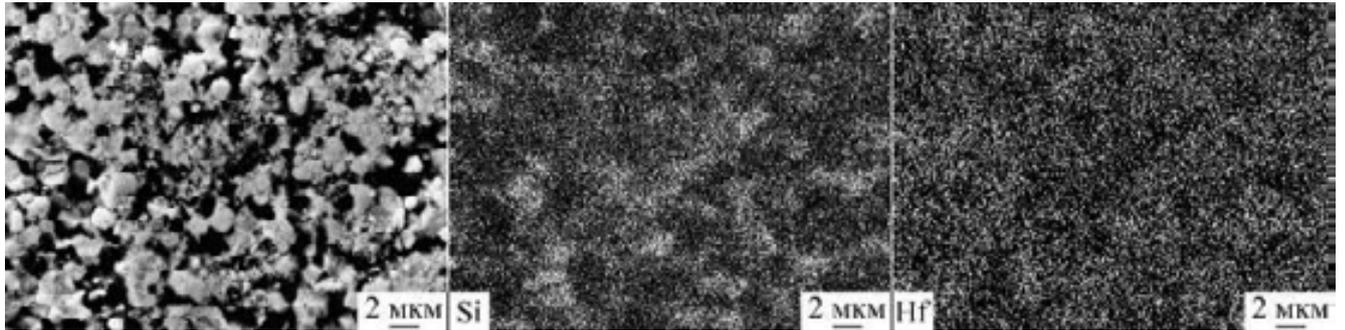


Рисунок 273 – Микроструктура скела образца $HfV_2/30$ об. % SiC, полученного при температуре $1800^\circ C$, (а) и картирование по элементам – кремнию и гафнию

Для изучения термического поведения полученных материалов из образцов вырезаны пробы примерно одинакового объема – цилиндры диаметром ~ 3 мм и высотой ~ 1 мм. Необходимо отметить, что форма полученных образцов для ДСК не являлась идентичной, поэтому полученные данные позволяют говорить лишь о тенденциях изменения окислительной стойкости УНТС на низкотемпературных этапах нагрева. Эксперименты осуществлялись в токе воздуха (250 мл/мин) в интервале 20-1400 $^\circ C$, скорость нагрева 20 $^\circ$ /мин.

Полные кривые ДСК и ТГА для образцов $HfV_2/30$ об. % SiC, полученных при температурах 1600 и 1800 $^\circ C$, представлены на рис. 274; данные по приросту массы в результате окисления суммированы в табл. 43.

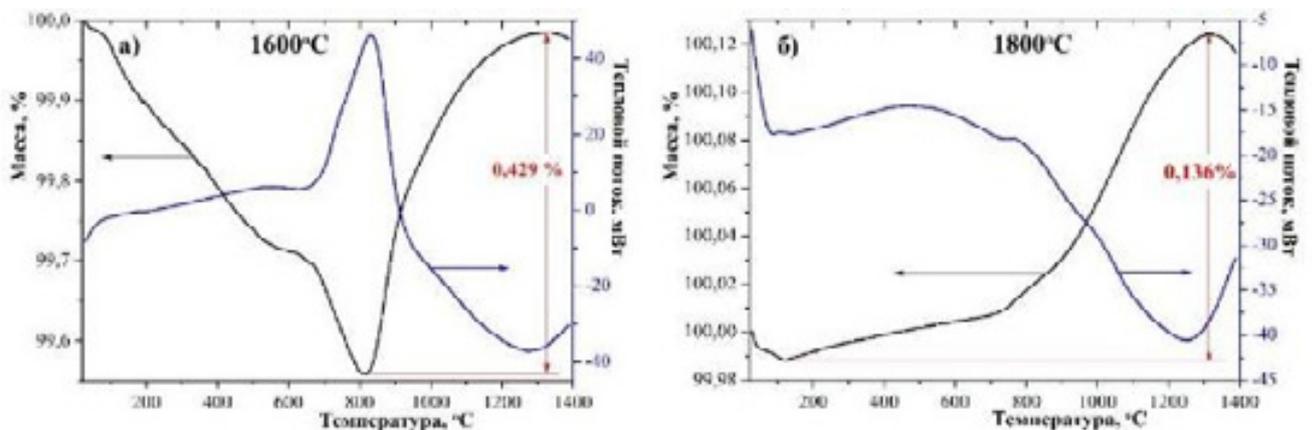


Рисунок 274 – Термическое поведение в токе воздуха образцов $HfV_2/30$ об. % SiC, полученных при температурах 1600 (а) и 1800 $^\circ C$ (б)

Таблица 43 – Прирост массы в результате окисления в токе воздуха образцов $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC, полученных при температурах 1600-1900°C, при нагреве до температуры 1400°C

Температура горячего прессования, °C	Δm , %	Пористость, %
1600	0,43	35,4
1700	0,20	8,4
1800	0,14	4,2
1900	0,17	5,4

Как видно, для образца, полученного при минимальной температуре 1600°C, на начальном этапе воздействия происходит потеря массы – сначала в результате десорбции, а далее после 400-600°C начинается выгорание непрореагировавшего углерода. При температурах 600-800°C на этот процесс налагается начинающееся окисление компонентов, в первую очередь, HfB_2 , о чем свидетельствует форма экзотермического теплового эффекта. После 800°C преобладает уже последний процесс, что сопровождается приростом массы 0,43 %.

Однако уже для образца, изготовленного при температуре 1700°C, потеря массы за счет выгорания углерода становится меньше 0,07 %, а при более высоких температурах спекания/карботермии данный процесс не наблюдается – рис. 274б.

Как видно на суммирующем данные по приросту массы рисунке 275 и таблицы 43, при фиксации состава материала (30 об. % SiC) на окислительную стойкость большое влияние оказывает пористость полученных образцов. Так, для наиболее пористого образца, полученного при температуре 1600°C, прирост массы – максимальный, причем на это оказал влияние и тот факт, что в данном случае карботермический синтез прошел не полностью, а после выгорания непрореагировавшего углерода образовалась дополнительная пористость, способствующая окислению.

Для образцов, полученных при других температурах, обеспечивших полное протекание синтеза, прирост массы был тем больший, чем большая пористость была присуща образцам, и варьировался в достаточно узком интервале 0,14-0,20 %.

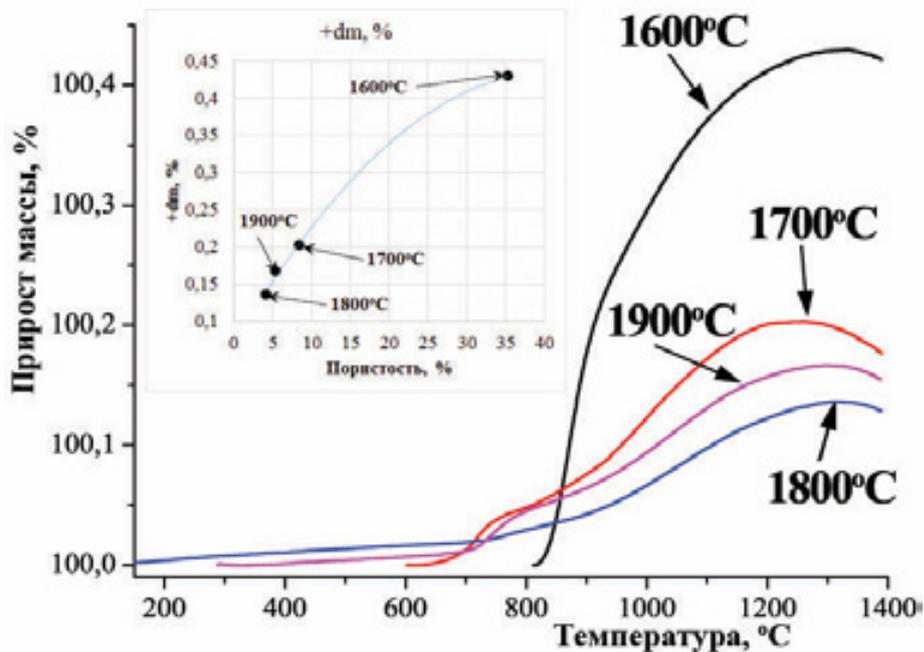


Рисунок 275 – Кривые ТГА для образцов $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC , полученных при температурах 1600-1900°C, на врезке – зависимость прироста массы образцов от их пористости

Однако, несмотря даже на большую пористость одного из образцов, для данного состава прирост массы за счет окисления не превышал достаточно низкого значения 0,43 %.

Таким образом, анализируя совокупные данные по плотности получаемых ультравысокотемпературных керамических материалов

HfB_2/SiC (30 об. % SiC) и линейной усадке в ходе горячего прессования, данные рентгенофазового анализа, анализа микроструктуры и термического поведения в токе воздуха с учетом необходимости максимального снижения температуры процесса (чтобы предотвратить рост зерна изготавливаемой керамики) оптимальной температурой синтеза/спекания выбрана 1800°C.

7.3.2. Изучение влияния состава $\text{HfB}_2/x(\text{SiO}_2-\text{C})$ на характеристики получаемых керамических материалов $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x=10-65$ об. %)

В ходе горячего прессования систем $\text{HfB}_2/x(\text{SiO}_2-\text{C})$ с одновременным осуществлением карботермического синтеза нанокристаллического SiC при температуре 1800°C для различных составов стартовых порошков активное уплотнение (рис. 276), как это было отмечено и для предварительных экспериментов на примере керамики $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC , начинается уже при наложении давления 5 МПа и относительно низких температурах >900-1000°C, а значительное увеличение скорости происходит при температуре $\geq 1600^\circ\text{C}$.

Выход на режим по давлению 30 МПа и по температуре (выдержка – 15 мин)

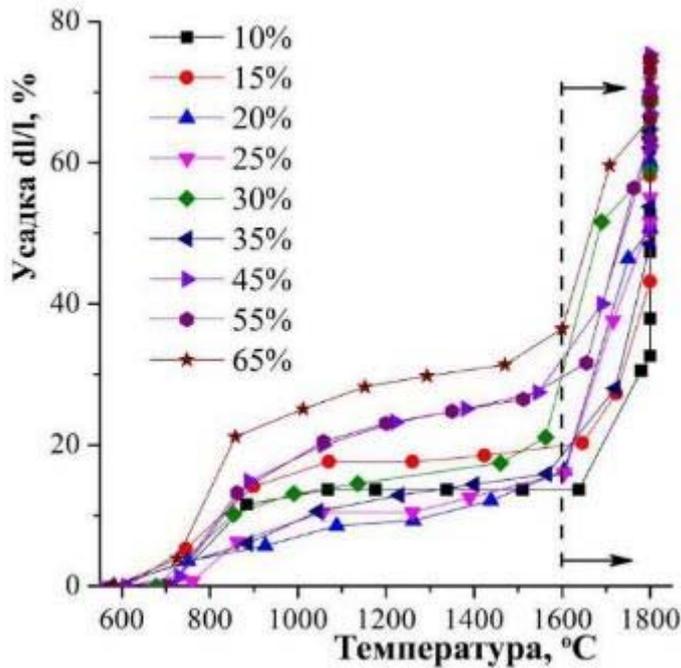


Рисунок 276 – Изменение линейной усадки образцов в ходе горячего прессования составов $HfB_2/x(SiO_2-C)$ в зависимости от температуры

тезе SiC образуется дополнительная пористость, которая может использоваться при компактировании образующейся системы HfB_2/SiC .

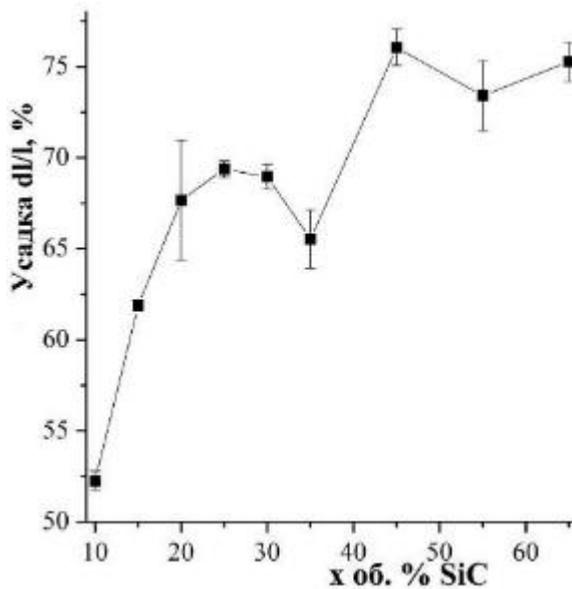


Рисунок 277 – Средние значения линейной усадки dL/l_0 для образцов $HfB_2/xSiC$ ($x=10\div65$ об. %), полученных при горячем прессовании стартовых систем $HfB_2/x(SiO_2-C)$

приводит к дополнительному уплотнению: в интервале от $10\div15$ ($10\div25$ об. % SiC), 6 ± 3 (30 об. % SiC) и до $7\div9$ % ($35\div65$ об. % SiC). Как можно видеть на рис. 277 и по данным таблицы 44, в целом, значения линейной усадки по мере увеличения содержания в исходных порошках $HfB_2/x(SiO_2-C)$ количества высокодисперсной компоненты SiO_2-C растет (за исключением резкого выпадения для состава $HfB_2/35$ об. % SiC), соответствует представлениям об том, что при карботермическом синтезе

SiC образуется дополнительная пористость, которая может использоваться при компактировании образующейся системы HfB_2/SiC . Об этом же свидетельствует изменение плотности и расчетной пористости полученных керамических материалов – табл. 44 и рис. 278. Как видно, для ряда составов – от 20 до 30 об. % - наблюдается минимум пористости, которая в среднем составляет в данном случае около 5-6 %, а для составов, содержащих большее количество карбида кремния (≥ 35 об. % SiC), происходит систематическое увеличение пористости вплоть до ~ 34 %.

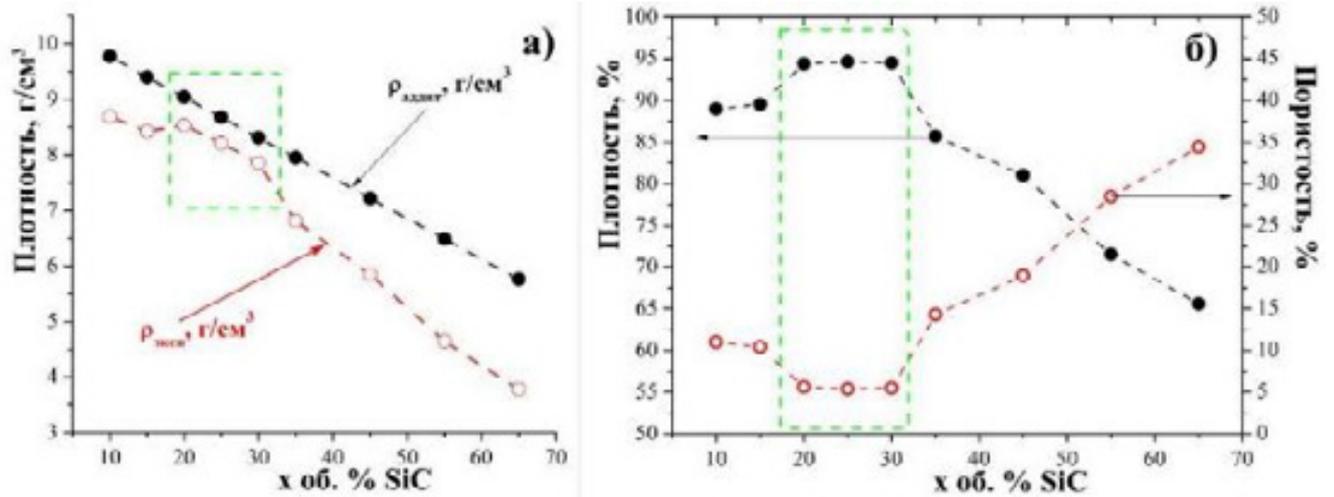


Рисунок 278 – Экспериментальные и рассчитанные (по аддитивной схеме) значения плотности (а), а также относительная плотность и пористость полученных образцов $HfB_2/xSiC$ ($x=10 \div 65$ об. %)

Таблица 44 – Значения плотности ρ , расчетной пористости, линейной усадки при горячем прессовании и средний размер кристаллитов для образцов ультравысокотемпературной керамики $HfB_2/xSiC$ ($x=10 \div 65$ об. %), полученных при температуре $1800^\circ C$

x, об. % SiC	ρ , г/см ³	ρ , %	Расчетная пористость*, %	Линейная усадка, dl/l ₀ , %	Средний размер кристаллитов, нм
10	8,69±0,08	89,0	11,0±0,9	52,3±0,5	42,4±2,6
15	8,42±0,04	89,5	10,5±0,4	61,9±0,3	41,0±2,8
20	8,54±0,18	94,4	5,6±2,0	67,7±3,3	38,3±2,1
25	8,21±0,20	94,6	5,4±2,3	69,4±0,4	38,3±1,3
30	7,86±0,20	94,5	5,5±2,4	68,9±0,7	35,7±1,7
35	6,81±0,15	85,7	14,3±1,8	65,5±1,6	40,7±1,7
45	5,85±0,16	81,0	19,0±2,3	76,0±1,0	50,8±1,2
55	4,64±0,19	71,5	28,5±3,0	73,4±1,9	54,5±2,8
65	3,78±0,13	65,6	34,4±2,2	75,3±1,1	60,3±1,5

*Определено по сравнению с расчетными значениями плотности, полученными по аддитивному методу (плотность HfB_2 принята равной $10,5 \text{ г/см}^3$ [407], $SiC - 3,2 \text{ г/см}^3$ [408]).

Внешний вид полученных типичных образцов представлен на рис. 279. В целом, все они представляют собой плотные образцы серого цвета с металлическим блеском на сколе. Установлено, что по мере повышения содержания карбида кремния в составе изготовленных образцов ультравысокотемпературных керамических композитов

HfB₂/x об.%SiC_{nano} (1800°C)



Рисунок 279 – Внешний вид образцов ультравысокотемпературной керамики HfB₂/xSiC (x=10÷65 об. %), полученных путем горячего прессования систем HfB₂/x(SiO₂-C)

выбранные условия горячего прессования (температура 1800°C, скорость нагрева 10°/мин, выдержка 15 мин, давление 30 МПа, среда – аргон) для всех составов позволяют осуществить полную конверсию диоксида кремния в карбид – рис. 280; что подтверждает и ИК-спектроскопия отражения. Рассчитанные по формуле Шерера средние размеры кристаллитов SiC для всех систем находятся в интервале от 36 до 60 нм. При этом необходимо выделить три наименее пористых образца с содержанием SiC 20, 25 и 30 об. %, для которых размеры ОКР минимальны – 36÷38 нм. В то же время для образцов, содержащих ≥35 об. % SiC, по мере увеличения их пористости наблюдается значительный рост среднего размера кристаллитов с ~41 (35 об. % SiC) до ~60 нм (65 об. % SiC).

Отдельно следует отметить, что для всех полученных образцов, независимо от соотношения компонентов HfB₂:SiC и пористости, отсутствует примесная фаза HfO₂, возникновение которого возможно в результате взаимодействия исходного порошка HfB₂ с SiO₂, SiO или оксидами углерода, а также фазы карбида гафния, что свидетель-

(≥45 об. % SiC) заметно повышается пористость материалов, встречаются включения избыточного углерода, оставшегося после осуществления карботермического синтеза (поскольку в стартовых порошках устанавливалось соотношение n(C):n(SiO₂)=1:3.05). Эти включения не должны существенно ухудшать окислительную стойкость образцов, т.к. имеются сведения об успешных испытаниях образцов со специально введенными углеродными упрочняющими компонентами – графита, сажи, углеродных волокон, нанотрубок и графена.

РФА свидетельствует о том, что

стует о том, что выбранные условия горячего прессования/синтеза способствуют протеканию необходимой реакции между высокодисперсными компонентами состава $\text{SiO}_2\text{-C}$, синтезированного золь-гель методом.

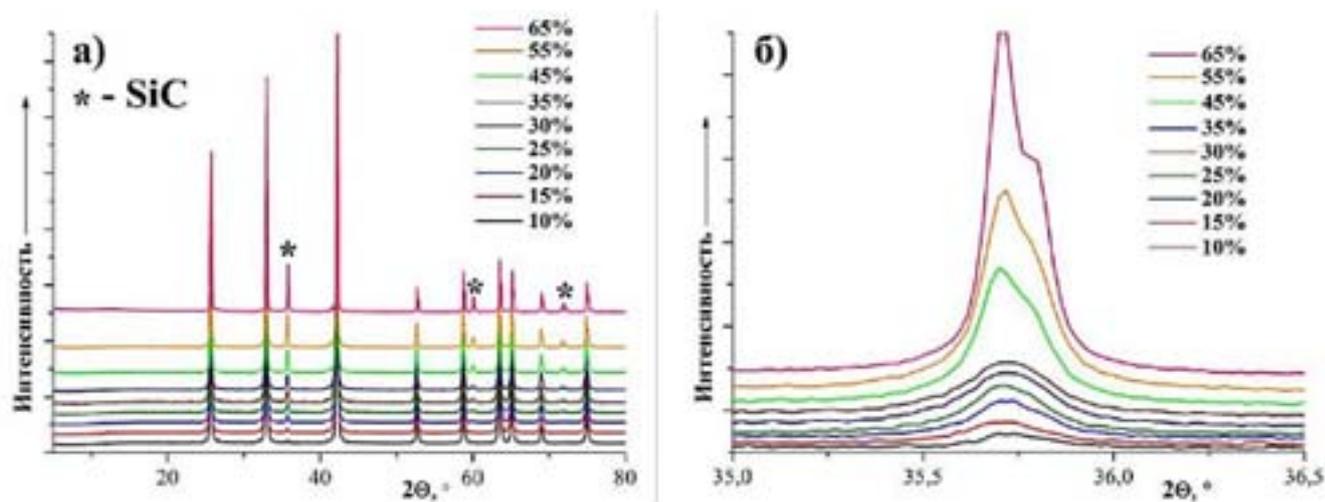


Рисунок 280 – Рентгенограммы образцов ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x=10\div 65$ об. %), полученных путем горячего прессования систем $\text{HfB}_2/x(\text{SiO}_2\text{-C})$

Микроструктура сколов полученных образцов принципиально не отличается от таковой для исследованных ранее образцов $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC , полученных в ходе горячего прессования/синтеза при температуре 1800°C (раздел 7.3.1): синтезированный SiC располагается между частицами HfB_2 , образуя агрегаты с диаметром 200-1000 нм – рис. 281.

Для изучения термического поведения полученных материалов подготовка проб осуществлялась аналогично описанной для образцов состава $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC – изготавливались цилиндрические образцы с ориентировочно одинаковым объемом. В качестве примера на рис. 282 приведены данные для образцов, содержащих 10, 20, 35 и 65 об. % SiC , данные по приросту массы за счет окисления суммированы в таблице 45 и на рис. 283. Как можно видеть на рис. 282, для наименьшего содержания карбида кремния 10 об. % и пористости 12 % даже при температуре 1400°C имеется тенденция к дальнейшему увеличению массы в результате окисления, что может говорить о том, что такого количества SiC недостаточно для формирования защитного слоя боросиликатного стекла. Уже при содержании 15 об. % SiC при температуре $\sim 1330^\circ\text{C}$ наблюдается выход Δm на плато и его почти двукратное снижение с 0,50 (10 об. % SiC) до 0,27

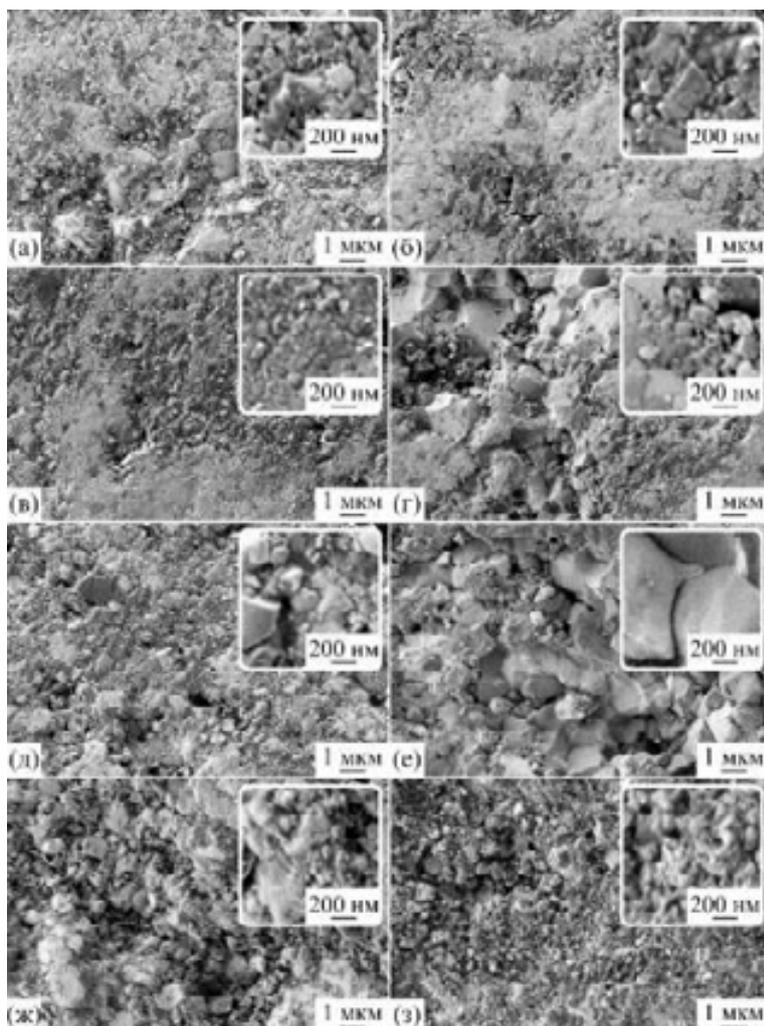


Рисунок 281 – Микроструктура сколов образцов HfB_2/x об. % SiC , полученных при температуре 1800°C : $x = 10$ (а), 15 (б), 20 (в), 25 (г), 35 (д), 45 (е), 55 (ж) и 65 об. % (з)

Повышение содержания SiC до 35 об. % приводит к повышению пористости до $\sim 17\%$, а прирост массы составил $1,20\%$. На кривых ТГА наблюдается двухступенчатый выход на плато (как и для образца, содержащего 45 об. % SiC): первый этап при температуре $870-900^\circ\text{C}$ и второй – при $1190-1240^\circ\text{C}$.

Для образцов состава HfB_2/x об. % SiC ($x=55-65$), обладающих близкой и высокой пористостью $33-34\%$, прирост массы существенно увеличивается до $5-6\%$, начало окисления происходит при больших температурах, а выход массы навески на плато происходит в одну ступень и при меньшей температуре $1070-1125^\circ\text{C}$. Это может быть связано с присутствием большого количества нанодисперсного реакционно способного

% (15 об. % SiC). При дальнейшем увеличении количества карбида кремния до 20 об. % при резком снижении пористости до $\sim 4\%$ кардинального уменьшения $+\Delta m$ не происходит и это значение составляет $0,20\%$.

Для составов HfB_2/x об. % SiC ($x=25-30$) при минимальной пористости около 4% прирост массы составляет $0,14-0,18\%$, однако на кривых ТГА при температурах выше 800°C наблюдается не плато, а формируется уширенный максимум небольшой интенсивности; вероятно, при столь незначительных приростах масс становится значимой потеря массы в результате испарения B_2O_3 при температурах $>1200-1300^\circ\text{C}$.

карбида кремния, который обычно начинает окисляться при температурах выше 750-800°C. Помимо этого для данных образцов отмечается небольшая потеря массы (0,1-0,2 %) при температурах ~650-720°C, связанная с выгоранием части избыточно введенного углерода, что может привести к некоторой погрешности в расчете прироста массы при окислении образцов, т.к. процессы окисления углерода (с потерей массы) и HfB_2 и SiC (с приростом) происходят практически одновременно.

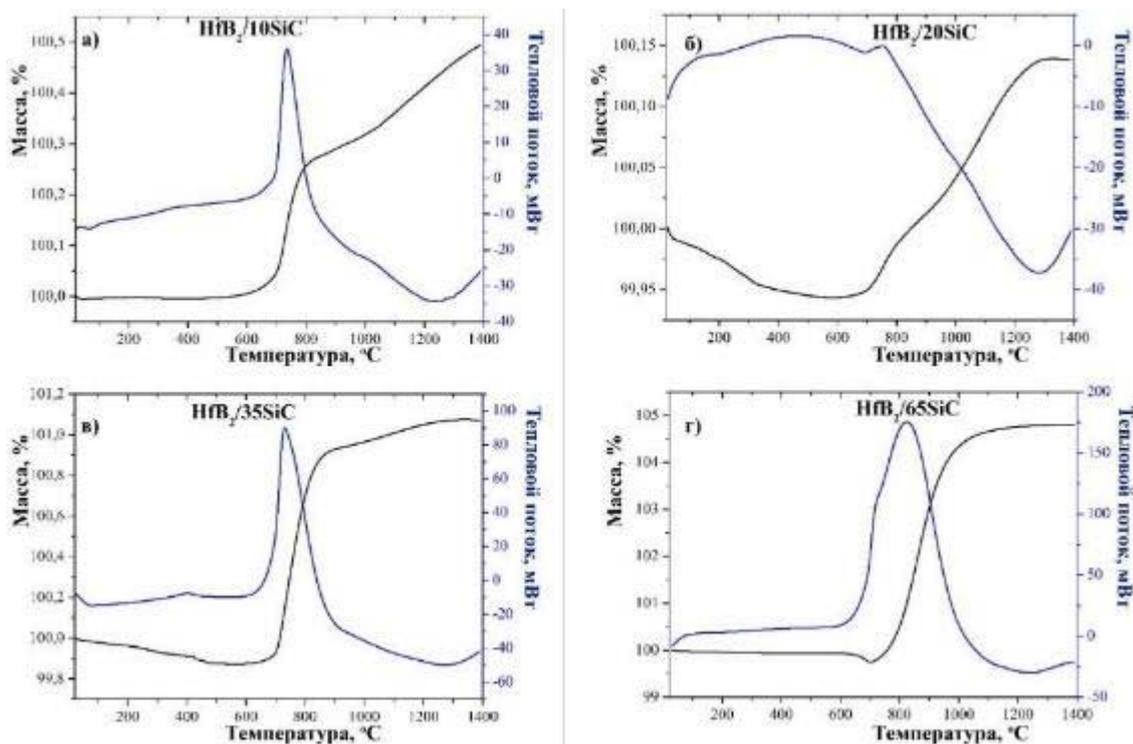


Рисунок 282 – Кривые ДСК (синие) и ТГА (черные) для образцов HfB_2/x об. % SiC, полученных при температуре 1800°C: $x = 10$ (а), 20 (б), 35 (в) и 65 (г)

На рис. 283 суммированы данные по приросту массы для всех образцов. Как видно, их можно условно разделить на несколько групп: образцы с максимальным содержанием SiC 55 и 65 об. % и наибольшими приростами массы при окислении; образцы состава HfB_2/x об. % SiC ($x=35-45$), которые несмотря на значительные различия в составе и пористости (17% для $x=35$ и 20% для $x=45$ об. % SiC), имеют очень близкие $\Delta m=1,2-1,3$ %.

Группу образуют и образцы, имеющие минимальный прирост массы 0,14-0,27 %, содержащие 15-30 об. % SiC при пористости 4-10 %. Несколько отдельно стоит образец $\text{HfB}_2/10$ об. % SiC, прирост массы за счет окисления которого также невелик – 0,50 % при пористости 12 %.

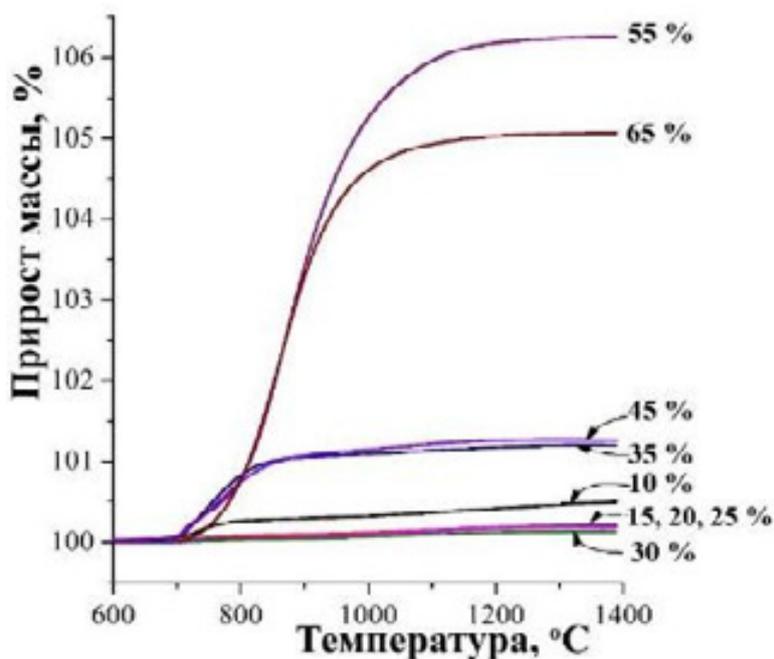


Рисунок 283 – Кривые ТГА для образцов HfB_2/x об. % SiC ($x=10-65$), полученных при температуре $1800^\circ C$

зависит от состава исходного материала (рис. 284).

Таблица 45 – Прирост массы в результате окисления в токе воздуха образцов HfB_2/x об. % SiC ($x=10-65$), полученных при $1800^\circ C$, при нагреве до температуры $1400^\circ C$, пористость образцов и ориентировочная температура выхода прироста массы на плато $T_{dm=const}$

Содержание SiC, об. %	Δm , %	Пористость, %	$T_{dm=const}$, $^\circ C$
10	0,50	12,2	-
15	0,27	10,0	1330
20	0,20	4,1	1280
25	0,18	3,8	1315*
30	0,14	4,2	1315*
35	1,20	16,9	875/1240
45	1,27	19,5	900/1190
55	6,26	32,7	1125
65	5,07	33,9	1070

*Температура максимума на кривой изменения массы

Так, для материалов, содержащих 10-20 об. % SiC, наблюдаются рефлексимоклинного HfO_2 и фазы HfB_2 (вероятно, проявляются неокисленные слои материала). Для образца $HfB_2/25$ об. % SiC на поверхности появляется фаза гафнона (~23%), количество которого по мере увеличения в составе УНТС карбида кремния уменьшается до

Полученные данные дают возможность сделать вывод о том, что на окислительную стойкость при относительно низких температурах ($<1400^\circ C$) несмотря на явное существенное влияние пористости значительно влияет и состав полученных материалов.

РФА поверхности образцов после их окисления в одинаковых условиях показал, что фазовый состав существенно

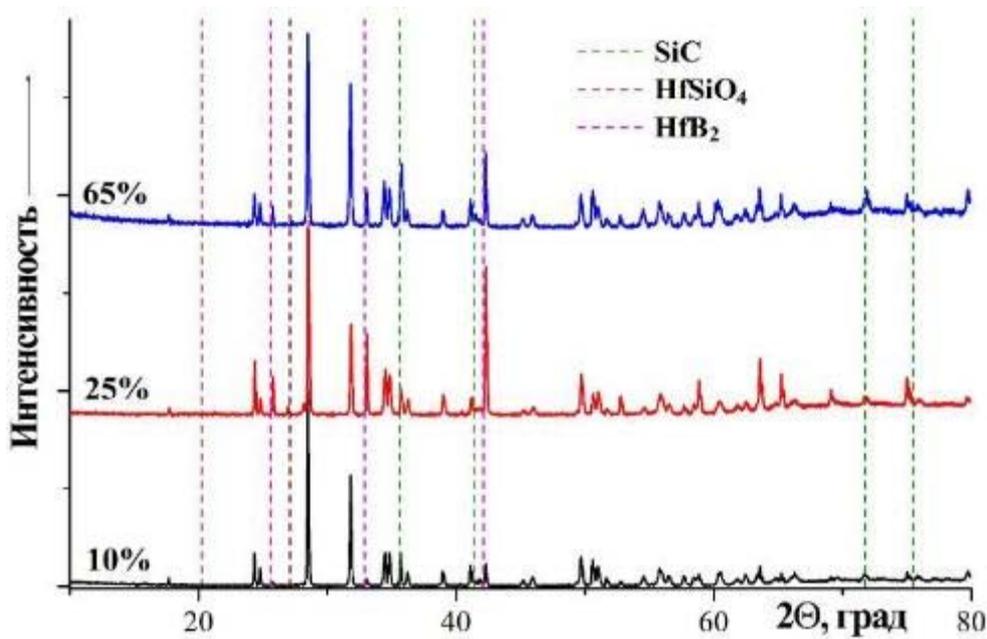


Рисунок – 284. Рентгенограммы поверхности образцов HfB_2/x об. % SiC после их окисления в токе воздуха в условиях ДСК/ТГА ($x=10, 25$ и 65 об. %), неотмеченные рефлексы относятся к фазе HfO_2 (тон)

~2-5 %. Начиная с образца $HfB_2/35$ об. % SiC на рентгенограммах появляются рефлексы фазы карбида кремния, количество которого повышается при снижении содержания фазы HfB_2 , что отражает изменения в

составе исходных материалов. В целом, следует отметить, что содержание кристаллических продуктов окисления (как $HfSiO_2$, так и HfO_2) с повышением количества SiC в образцах HfB_2/x об. % SiC снижается, что может говорить об преимущественной локализации на поверхности защитного рентгеноаморфного боросиликатного стекла.

Для сравнения окислительной стойкости материалов, полученных по предложенной методике при карботермическом синтезе, протекающем непосредственно в ходе горячего прессования составов $HfB_2/(SiO_2-C)$, полученных золь-гель методом, и УНТС, изготовленных искровым плазменным спеканием с использованием коммерчески доступных порошков HfB_2 и SiC выполнен термический анализ в токе воздуха для образцов одинакового состава $HfB_2/15$ об. % SiC – рис. 285 (образцы близкой формы, аналогичные условия эксперимента).

Установлено, что для образца, полученного SPS порошков HfB_2 и SiC, прирост массы за счет окисления составил 5,62 %, в то время как для аналогичного по составу образца, полученного с использованием золь-гель методики, - 0,21 %.

Столь большую разницу в окислительной стойкости (в 27 раз) можно было бы объяснить исключительно существенно большей пористостью первого образца – 33 %

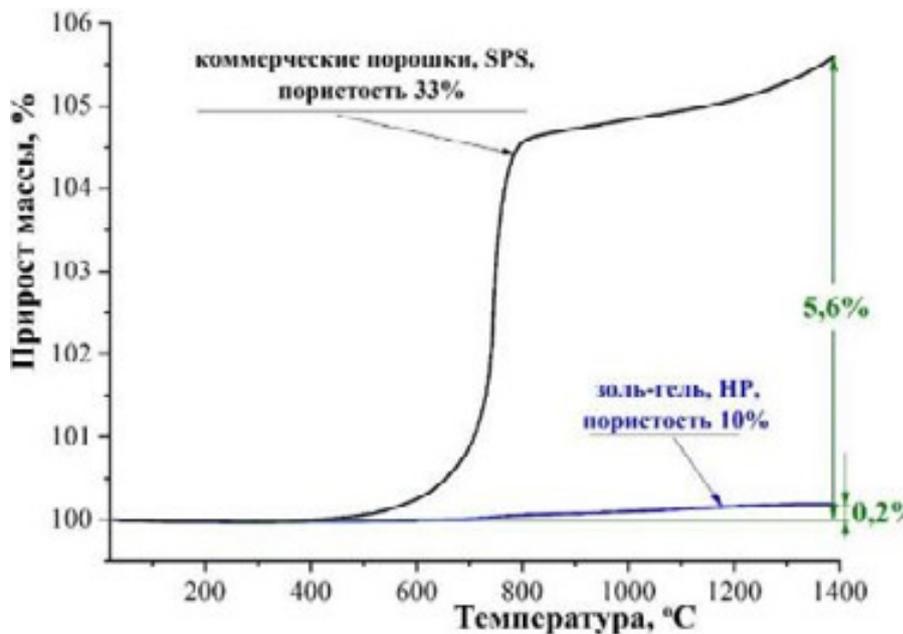


Рисунок 285 – Кривые ТГА образцов состава $\text{HfB}_2/15$ об. % SiC , полученных на основе коммерчески доступных порошков HfB_2 и SiC методом SPS (черная) и по предложенной методике на основе горячего прессования $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ (синяя)

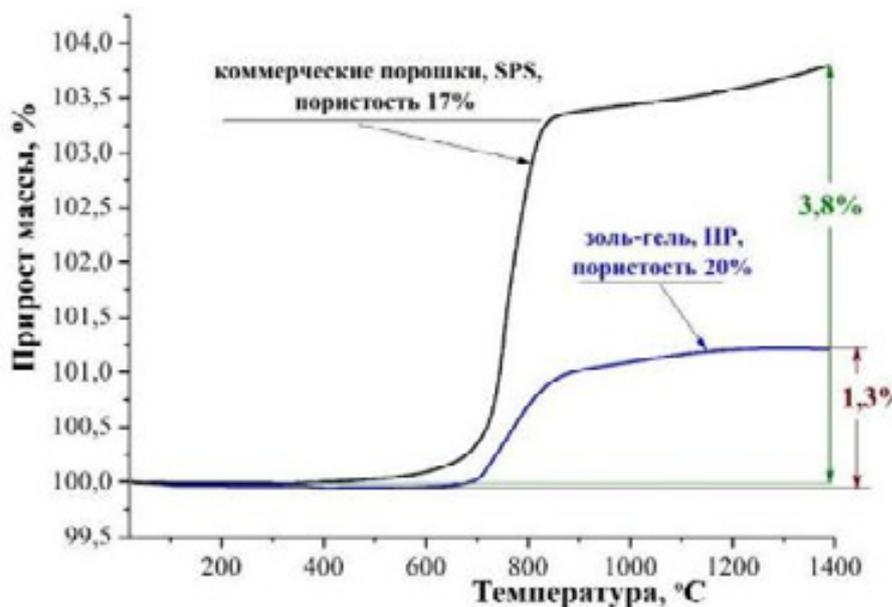


Рисунок 286 – Кривые ТГА образцов состава $\text{HfB}_2/45$ об. % SiC , полученных на основе коммерчески доступных порошков HfB_2 и SiC методом SPS (черная) и по предложенной методике на основе горячего прессования $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ (синяя)

три раза меньшим, чем для образца данного состава, полученного искровым плазменным спеканием порошков.

Полученные данные свидетельствуют о том, что предложенный метод за счет

по сравнению с 10 %, поэтому было проведено дополнительное исследование окислительной стойкости образцов одинакового состава и близкой пористости, но полученных различными методами.

Так, для сравнения были подобраны образцы состава $\text{HfB}_2/45$ об. % SiC , для которых соотношение пористостей была обратной – для полученного SPS из порошков HfB_2 и SiC она составляла 17 %, а для синтезированного при горячем прессовании $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ – 20 % (рис. 286), т.е. можно было бы ожидать большего прироста массы для второго образца.

Тем не менее, и в данном случае Δm за счет окисления материала для второго образца являлось

особенностей микроструктуры – защиты поверхности частиц HfB_2 нанокристаллическим карбидом кремния – создает дополнительные возможности повышения окислительной стойкости по сравнению с традиционными методами.

Таким образом, показано, что выбранный режим горячего прессования/карботермического синтеза (температура 1800°C , выдержка 15 мин, давление 30 МПа) позволяет изготавливать на основе стартовых порошков $\text{HfB}_2/\text{x}(\text{SiO}_2\text{-C})$, полученных с применением золь-гель метода, ультравысокотемпературные керамические композиционные материалы состава $\text{HfB}_2/\text{x} \text{SiC}$ ($\text{x}=10\div 65$ об. %). Показано, что окислительная стойкость получаемых материалов значительно зависит как от плотности, так и от состава материала.

7.4. Заключение по главе 7

Композиционные порошки состава HfB_2/xSiC ($\text{x}=10\div 65$ об. %) получены с применением гибридного метода, включающего контролируемый гидролиз тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода и диспергированного в реакционной среде микропорошка HfB_2 , многоступенчатую сушку, карбонизацию при температуре 400°C (2 ч) при пониженном давлении и карботермический синтез. Последняя стадия осуществлялась с использованием двух режимов: 1) нагрева без выдержки до 1500°C в токе аргона (в условиях ДСК/ТГА) и 2) при термообработке в условиях динамического вакуума при температуре 1400°C с выдержкой в течении 4 ч.

Показано, что благодаря повышенной реакционной способности высокодисперсной системы $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ синтез высокодисперсного карбида кремния при восстановлении в режиме ДСК/ТГА начинался уже при температуре $>1150^\circ\text{C}$, хотя по данным термодинамического анализа [482] при давлении 0,1 МПа термодинамически разрешен при температуре 1700-1800 К.

Отмечено, что в данном эксперименте существенную роль играют побочные газофазные процессы, что сказывается на микроструктуре образующихся карбидокремниевых продуктов в виде длинных прядей, нарастающих на поверхности частиц HfB_2 .

ИК-спектроскопия и данные по потере массы при синтезе свидетельствуют о том, что конверсия высокодисперсной системы $\text{SiO}_2\text{-C}$ в карбид кремния при синтезе

путем нагрева в токе аргона до 1500°C без выдержки протекает не в полной мере.

Установлено, что для HfB_2/xSiC , где $\text{x} \geq 35$ об. % (в пересчете на SiC) на рентгенограммах помимо рефлексов β -SiC появляются рефлексы моноклинного диоксида гафния, вероятно, появившегося при взаимодействии HfB_2 с SiO_2 , SiO, CO или CO_2 .

В целом, показано, что данная методика не дает возможность синтезировать композиционные порошки со строго заданным составом HfB_2/xSiC , однако иллюстрирует повышенную химическую активность синтезированной золь-гель методом высокодисперсной системы SiO_2 -C, компоненты которого максимально равномерно распределены друг в друге.

Второй режим карботермического синтеза в условиях динамического вакуума ($P \sim 1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-6}$ МПа) при температуре 1400°C с выдержкой 4 ч дает возможность полного превращения SiO_2 в SiC. В данном случае образуется кубический SiC со средним размером кристаллитов 16-32 нм.

Данные СЭМ свидетельствуют о том, что при низком содержании в композиционных порошках (10÷15 об. %) карбид кремния образуется в виде вытянутых вдоль поверхности ограненных крупных частиц диборида гафния агрегатов $\{ \sim (20 \div 60) \times \sim (120 \div 160) \text{ нм} \}$, состоящих из частичек диаметром 15÷40 нм. Для образцов HfB_2/xSiC (где $\text{x} \geq 25$ об. %) отмечается, что синтезированная высокопористая и нанодисперсная SiC-матрица содержит достаточно равномерно распределенные частицы HfB_2 .

При этом для составов, содержащих ≥ 30 об. % SiC, кроме карбидокремниевых глобулярных наночастиц (диаметром 30-60 нм), формирующих агрегаты вокруг HfB_2 , на поверхности частиц диборида гафния появляются хорошо ограненные образования карбида кремния в виде наростов длиной 200-500 нм, а для составов, содержащих наибольшее количество SiC (55 и 65 об. %), длина этих образований достигает 1-2 мкм.

Изучение термического поведения полученных композиционных порошков HfB_2/xSiC ($\text{x} = 10 \div 65$ об. %) в токе воздуха показало, что введение уже 10-15 об. % несколько снижает прирост массы за счет окисления компонентов с 33,81 % (для индивидуального HfB_2) до 32,65 и 31,19 %, соответственно, а для состава $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC—

почти на треть (до 23,99 %). Отмечено, что при увеличении содержания карбида кремния в составе композиционных порошков с 10 до 30 об. % происходит снижение прироста массы в результате окисления, а дальнейшем увеличении x 30→65 об. % - постепенный прирост массы.

Сравнение экспериментально наблюдаемых приростов массы из-за взаимодействия с кислородом воздуха с рассчитанными в приближении полного окисления обоих компонентов систем $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ дает возможность утверждать, что для составов $x=30\div 55$ об. % доля окисленного материала минимальна (58-60 %) по сравнению таковой для индивидуального порошка HfB_2 – 78,2 %.

Таким образом, при химическом модифицировании порошка HfB_2 нанодисперсным SiC наблюдается значительное увеличение окислительной стойкости для получаемых композиционных порошков $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$.

В рамках работы предложен метод получения ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов состава $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x = 10\div 65$ об. %), позволяющий совместить стадии изготовления керамики путем горячего прессования и карботермический синтез в нанокристаллическом состоянии одного из компонентов (карбида кремния), обеспечивающий максимально равномерное взаимное распределение частиц HfB_2 и SiC .

На первом этапе на примере состава $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC выбраны условия изготовления УНТС. Для этого исходные порошки $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ подвергались горячему прессованию/карботермическому синтезу в атмосфере аргона при давлении 30 МПа при температурах 1600, 1700, 1800 и 1900°С (выдержка при заданных температурах составляла 15 мин).

Анализ данных по усадке d/l_0 в ходе горячего прессования позволил сделать вывод о том, что значимое уплотнение материала начинается уже при температурах около 1500°С даже при давлении 5 МПа, а при температурах $\geq 1600^\circ\text{C}$ процесс значительно ускоряется, что, вероятно, связано с активно протекающим при этих условиях синтезом высокодисперсного карбида кремния и одновременным жидкофазным спеканием с участием диоксида кремния. Показано, что начиная с температуры спекания/синтеза 1700°С суммарная линейная усадка изменяется незначительно и составляет 68÷69 %.

Установлено, что для образцов, полученных при температуре 1600°C процесс синтеза SiC протекает не в полной мере, о чем свидетельствует и внешний вид (наличие в центральных областях более темного оттенка), и данные РФА, т.к. на рентгенограммах присутствует интенсивное диффузное гало, которое мы связываем с наличием непрореагировавшего рентгеноаморфного состава $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$. Существенно отличается и плотность получаемых при минимальной температуре материалов – она составляет всего $5,35 \pm 0,50 \text{ г/см}^3$ (64 %), что соответствует величине расчетной пористости ~ 36 %. Помимо этого сканирующая электронная микроскопия показала, что различается и микроструктура центральных и периферийных участков образцов данного ряда: для краев образцов, для которых предполагается более полное протекание процесса, выявлено образование более плотной микроструктуры, в то время как в центральной области зафиксировано присутствие большого количества непрореагировавшей стартовой системы $\text{SiO}_2\text{-C}$.

Для образцов, изготовленных при более высоких температурах $1700 \div 1900^{\circ}\text{C}$, происходит полная конверсия диоксида кремния в карбид, размер кристаллитов которого составляет $35 \div 38 \text{ нм}$. При этом в случае проведения процесса при температурах $1800\text{-}1900^{\circ}\text{C}$ достигается плотность $7,7 \div 7,8 \text{ г/см}^3$ ($94 \div 95$ %), что соответствует расчетной пористости 5-6 %.

Установлено, что прирост массы в результате окисления в токе воздуха при нагреве до температуры 1400°C керамических материалов $\text{HfB}_2/30 \text{ об. \% SiC}$, полученных при горячем прессовании составов $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ при температурах $1700 \div 1900^{\circ}\text{C}$, не превышает 0,20 %.

Принимая во внимание необходимость понижения температуры изготовления УНТС, для получения керамических материалов с различным содержанием нанокристаллического карбида кремния выбрана температура 1800°C .

Для образцов состава $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x = 10 \div 65 \text{ об. \%}$) также отмечен факт начинающейся при относительно низких температурах ($>900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$, давление 5 МПа) усадки, тем не менее преимущественно процесс протекает при температуре $\geq 1600^{\circ}\text{C}$ ($5 \rightarrow 20 \rightarrow 30 \text{ МПа}$). При этом с повышением заданного содержания карбида кремния в композите наблюдается тенденция к увеличению суммарных значений dI/I_0 с 52

(10 об. % SiC) до 73-76 % (45÷65 об. % SiC), что можно объяснить протекающей реакцией между большими количествами $\text{SiO}_2\text{-C}$ с образованием газообразного продукта.

В то же время необходимо отметить, что изменение значений относительной плотности и соответствующей расчетной пористости не происходит монотонно: так, для составов 20÷30 об. % получены образцы с минимальной пористостью 5-6%, а для составов, содержащих 35, 45 и 65 об. % SiC, происходит систематическое увеличение этой величины до 19, 29 и 34 %, соответственно.

По данным РФА в составе образцов присутствуют только фазы гексагонального диборида гафния и кубического карбида кремния, причем размеры ОКР SiC составляют 36÷60 нм (минимальные размеры кристаллитов отмечены для составов, содержащих 20, 25 и 30 об. % SiC). Кристаллические примеси (HfO_2 , HfC) отсутствуют.

В целом, показано, что получение золь-гель методом композиционных порошков HfB_2/SiC , где карбид кремния является нанокристаллическим, позволяет значительно увеличить окислительную стойкость при нагреве в токе воздуха до 1400°C. Термический анализ поведения полученных материалов в токе воздуха при нагреве до 1400°C свидетельствует о том, что на процесс окисления значительное влияние оказывает, как пористость полученных материалов, так и их состав. Группа образцов с наибольшей окислительной стойкостью в интервале температур 20÷1400°C содержит от 15 до 30 об. % SiC (пористость ~4÷10 %), прирост массы которых за счет окисления составил от 0,14 до 0,27 %.

Для сравнения стойкости к окислению при относительно невысоких температурах (до 1400°C) в аналогичных условиях выполнен термический анализ образцов с одинаковым составом (15 об. % SiC), но полученных различными методами: первый – методом SPS на основе коммерчески доступных порошков HfB_2 и SiC, а второй – с использованием предложенной нами методики. Показано, что прирост массы, связанный с окислением материалов, для образца, полученного при горячем прессовании состава $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ почти в 27 раз меньше, чем для образца, полученного в результате SPS HfB_2 и SiC. Очевидно, что достаточно большой вклад в столь значительную разницу внесло трехкратное различие пористости. Для более строгого анализа влияния особен-

ностей методов изготовления на окислительную стойкость УНТС проведен эксперимент, в котором при одинаковом составе материалов (45 об. % SiC) пористость образца, полученного на основе порошков HfB₂ и SiC, была меньше (17 %), чем таковая для образца, изготовленного в рамках предложенного нами метода (20 %). Установлено, что и в этом случае для первого образца прирост массы из-за окисления составил в три раза большее значение, чем для второго (3,81 по сравнению с 1,27 %).

Таким образом, показано, что повышение окислительной стойкости ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB₂/SiC в интервале температур 20÷1400°С может быть осуществлено не только благодаря снижению пористости и подбору соотношения HfB₂:SiC, но и благодаря особенностям метода изготовления, предусматривающего химическое модифицирование поверхности порошка HfB₂ высокодисперсной системой SiO₂-С и последующее получение наноразмерного карбида кремния.

В целом, необходимо отметить перспективность предложенного метода для низкотемпературного (1700-1900°С) изготовления ультравысокотемпературной керамики состава HfB₂/xSiC (x=10÷65 об. %) различной пористости, обладающей высокой стойкостью к окислению при термообработке в токе воздуха до температуры 1400°С.

Заключение

Анализ литературных данных позволил выделить несколько острых проблем в области создания ультравысокотемпературных керамических материалов состава $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)/\text{SiC}$.

В первую очередь, это необходимость разработки методов получения в нанокристаллическом состоянии базовых (в первую очередь, карбида кремния) и модифицирующих компонентов – сверхтугоплавких карбидов и стабильных в широком интервале температур оксидов металлов, введение которых в состав ультравысокотемпературных керамических материалов позволяет оптимизировать их термомеханическое поведение и повысить окислительную стойкость.

Важным является и вопрос изучения особенностей поведения в высокоэнтальпийных потоках воздуха модельных керамических образцов, получаемых с использованием коммерчески доступных порошков HfB_2 и SiC , выявления влияния пористости и отношения $\text{HfB}_2:\text{SiC}$ на возможность выдерживать длительное воздействие (до 42 мин) без катастрофического разрушения либо полного окисления в том числе и атомарным кислородом.

В целом, для развития научных основ создания ультравысокотемпературных керамических материалов рациональным является создание новых подходов к синтезу высокодисперсных тугоплавких соединений – важнейших составляющих компонентной базы для УНТС, и адаптация разработанных методик для энергоэффективного получения материалов заданного состава $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x=10\div 65$ об. %), в составе которых карбид кремния является нанокристаллическим.

В рамках экспериментальной работы, методом искрового плазменного спекания при температуре $<1500^\circ\text{C}$ и давлении 25,5 МПа получены керамические образцы HfB_2/SiC с содержанием карбида кремния 10, 15, 20, 25, 35 и 45 об. % и расчетной пористостью 20-39 %. Исследован элементный и фазовый состав, микроструктура поверхности и сколов. Для данных образцов изучено поведение в условиях нагрева под воздействием дозвукового потока диссоциированного воздуха (мощность анодного пи-

тания – $45 \div 72$ кВт, давление в барокамере плазмотрона – $100 \div 200$ гПа, энтальпия потока составляла $28,2 \div 35,3$ МДж/кг; индукционный плазмотрон ВГУ-4, ИПМех РАН).

Показано, что в результате термохимического воздействия для всех образцов на краю образца или в областях микронеоднородности (редко) формируются участки, температура которых поднимается до $2500-2750^\circ\text{C}$ и которые по мере продолжения воздействия увеличивают свою площадь. Совокупные данные по изменению в ходе эксперимента температуры поверхности, состава газовой фазы в пограничном слое (эмиссионная спектроскопия), а также изучение фазового состава, микроструктуры и элементного состава (СЭМ, EDX) «низкотемпературных» (температура которых под воздействием потока диссоциированного воздуха не превышала $1750-1850^\circ\text{C}$) «высокотемпературных» участков (температура которых составляла $\sim 2500-2700^\circ\text{C}$), позволяют утверждать, что на начальном этапе на поверхности в результате окисления HfB_2 и SiC формируется защитный слой боросиликатного стекла (что резко снижает интенсивность испарения B_2O_3), а далее при достижении температуры поверхности значений $> 1850-1950^\circ\text{C}$ (при увеличении мощности анодного питания и давления в барокамере плазмотрона) происходит интенсивное испарение обоих компонентов системы $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в результате чего на поверхности обнажается пористый каркас на основе диоксида гафния. Из-за низкой теплопроводности HfO_2 (особенно пористого) и его высокой каталитичности в процессах поверхностной рекомбинации атомарных кислорода и азота после испарения боросиликатного стекла на поверхности устанавливается температура $\sim 2500-2700^\circ\text{C}$, которая и стимулирует дальнейшее испарение стекла рядом со своими границами, увеличивая площадь таких высокотемпературных участков.

При этом, после стабилизации на поверхности температуры $2500-2700^\circ\text{C}$ в течение нескольких минут содержание в газовой фазе соединений кремния и бора падает до значений, которые отмечались на начальных этапах при температуре поверхности $\sim 1550-1750^\circ\text{C}$. Это возможно в случае, если температура в более глубоких слоях окисленной области материала, где локализуется боросиликатное стекло после испарения его с поверхности (по данным СЭМ шлифов), имеет вышеназванное значение благодаря пониженной теплопроводности HfO_2 -каркаса. Таким образом, боросиликатное стекло продолжает выполнять свою защитную функцию в течение даже длительного

воздействия (40÷42 мин), распределяясь в каналах и порах HfO_2 , несмотря на установившуюся на поверхности температуру $>2500^\circ\text{C}$.

Изменение массы образцов HfB_2/SiC (10-45 об. % SiC) за счет окисления ($+\Delta m$) и уноса потоком воздушной плазмы испарившихся продуктов ($-\Delta m$) в течение 30-42 мин находилось в интервале от $-3,6$ до $+2,4$ %, что зависит не только от состава УНТС, но и от параметров воздействия – температуры поверхности, длительности эксперимента и давление в барокамере плазмотрона.

Для образцов керамических материалов, содержащих 35 и 45 об. % SiC , не отмечено снижения стойкости к термическому удару – не происходило растрескивания при охлаждении со скоростью $200-500^\circ/\text{с}$, что может быть объяснено в том числе и влиянием достаточно высокой пористости.

Выполненные исследования подтверждают перспективность полученных материалов, изготовленных с применением искрового плазменного спекания, для применения при сверхвысоких температурах на воздухе.

В части разработки научных основ синтеза компонентной базы УНТС показана возможность получения гибридным методом, включающим контролируемый гидролиз тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода, многоступенчатую сушку, термическую обработку в инертной атмосфере или в условиях динамического вакуума (с образованием высокодисперсных химически активных стартовых систем $\text{SiO}_2\text{-C}$) и карботермический синтез при пониженном давлении и температурах $\leq 1500^\circ\text{C}$, нанокристаллического карбида кремния в виде порошка, керамических материалов, тонких пленок и модифицирующих матриц композиционных материалов.

Экспериментально установлено, что в случае применения температуры карбонизации $800-850^\circ\text{C}$ синтез нанокристаллического порошка карбида кремния в условиях динамического вакуума происходит при температурах $\geq 1300^\circ\text{C}$, а при длительной выдержке – начинается при температуре 1200°C . Полное протекание карботермии отмечалось при температурах 1400 и 1500°C . Показано, что осуществление синтеза SiC при наиболее жестких условиях (1500°C , 5 ч) приводит к образованию ажурного каркаса с

объемными порами (диаметром до 2-4 мкм), который сформирован протяженными агрегатами при одновременном наличии ограненных частиц SiC диаметром 120-250 нм.

Отмечена перспективность описанной гибридной методики для создания упрочняющей матрицы в объеме керамического карбидокремниевое материала. Так, при пропитке пористой SiC-керамики коллоидными системами, образующимися при иницировании гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы), сушки, карбонизации и последующего карботермического восстановления при температуре 1570-1600°C (выдержка – 3 ч, Ar) в образцах наблюдается смесь фаз α - и β -SiC. Синтезирующиеся нанодисперсные частицы карбида кремния с формой, близкой к сферической, наносятся на поверхность крупных ограненных частиц SiC, формирующих исходную керамику, в то же время в объеме пор происходит рост одномерных частиц, диаметр которых, преимущественно, <50 нм при длине ~200÷400 нм, однако встречаются и кристаллы с диаметром 70÷150 нм и длиной >2÷3 мкм. Взаимное расположение этих агрегатов создает трехмерную каркасообразную структуру.

Благодаря высокой реакционной способности и максимально равномерному взаимному распределению диоксида кремния и углерода разработан метод, позволяющий совмещать карботермический синтез SiC и изготовление пористой карбидокремниевой керамики в ходе искрового плазменного спекания системы SiO₂-C. При этом SPS проводилось при умеренных температурах 1700, 1750 и 1800°C, приложенном давлении 22,6, 23,8 и 25,5 МПа (время выдержки 35 мин) и в условиях динамического вакуума. Рентгенофазовый анализ показал, что для всех условий процесса образуется фаза карбида кремния, небольшие примеси диоксида кремния встречались лишь в некоторых образцах, полученных при минимальной температуре 1700°C. В зависимости от условий прессования плотность полученных материалов варьировалась в интервале 1,43-1,84 г/см³, что соответствует расчетной пористости от 55 до 42 %, соответственно. При удалении специально введенного избыточного углерода путем прокаливания образцов

на воздухе при 700°C (1 ч) отмечалось значительное снижение удельной площади поверхности и увеличение предела прочности при сжатии (94-279 МПа в зависимости от условий синтеза).

Горячее прессование высокодисперсной системы SiO₂-C, полученной золь-гель методом при температуре карбонизации 800-850°C, проводилось в атмосфере инертного газа, при меньших температурах (1500-1700°C) и времени выдержки (30 мин). Выявлено, что синтез нанокристаллического карбида кремния происходит уже при минимальных температурах 1500 и 1550°C, а полная конверсия SiO₂ в SiC происходит лишь при 1700°C. При этом размер кристаллитов увеличивается с 15 (1550°C) до 37 нм (1700°C). Плотность образца, полученного при максимальной температуре, составила 1,20 г/см³, расчетная пористость – 62 %, предел прочности при сжатии – 50 МПа, а удельная площадь поверхности по БЭТ – >80 м²/г.

Поиск возможностей еще больше понизить температуру карботермического синтеза SiC привел к выполнению цикла исследований, направленных на изучение перспектив увеличения реакционной способности систем SiO₂-C путем осуществления процесса пиролиза органических фрагментов ксерогелей при более мягких условиях. В рамках данных экспериментов показано, что в зависимости от температуры (400, 600, 800 и 1000°C) и длительности (1, 3 и 6 ч) термической обработки ксерогелей в условиях динамического вакуума значительно изменяются целевые свойства продуктов. Для систем, полученных при температурах 800 и 1000°C, наблюдается эффект капсулирования образующегося при пиролизе углерода диоксидом кремния, снижающий реакционную способность системы. Выполнение же карбонизации при минимальных температурах 400 и 600°C, несмотря на неполное дегидрирование ароматических фрагментов фенолформальдегидной смолы, дает возможность получения максимально реакционно способных систем SiO₂-C.

В качестве альтернативного метода получения высокопористой карбидокремниевой керамики показаны возможности полимерной технологии с использованием в ка-

честве источника кремния природного сырья – диатомитового порошка марки «Биокремнезем». Показано, что за счет свойств диатомитового порошка (микро-имезопористость) карботермический синтез SiC возможен при умеренных температурах $1400 \pm 20^\circ\text{C}$ (в условиях динамического вакуума). Полученные керамические образцы имеют плотность 0,50-0,58 г/см³, что соответствует пористости 82-84 %; предел прочности при сжатии составил $3,7 \div 6,3$ МПа. Установлено, что размер кристаллитов для всех изученных соотношений SiO₂:C находится в узком интервале 23-30 нм и, вероятно, определяется в первую очередь температурой карботермического синтеза. Показано, что преимуществами разработанного метода является возможность создания сложной геометрии изделий с заданной пористостью.

С целью разработки эффективных синтетических подходов к получению нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов с применением многопараметрического анализа равновесий в системах MO_x-C (M = Ta, Ti, Zr и Hf) в широком интервале температур и давлений показана возможность значительно снизить температуру карботермического синтеза соответствующих карбидов в случае проведения процессов в условиях умеренного разрежения (остаточное давление $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ МПа) до $< 1200^\circ\text{C}$. Экспериментальная реализация данных режимов стала возможной благодаря получению золь-гель методом высокодисперсных, высоко реакционно способных стартовых составов MO_x-C (M = Ta, Ti, Zr и Hf) в результате контролируемого гидролиза металлсодержащих прекурсоров (алкоксида тантала и алкоксоацетилацетонатов титана, циркония и гафния) в присутствии полимерного источника углерода с последующим гелеобразованием, сушкой и карбонизацией в условиях динамического вакуума. Показано, что синтез нанодисперсных индивидуальных карбидов в условиях термической обработки при пониженном давлении осуществляется уже при температурах 950 (для TiC), 1050 (для TaC) и 1200^oC (для ZrC и HfC). Средний размер кристаллитов продуктов ≤ 20 нм, а размер частиц (по данным ПЭМ) – ≤ 60 нм.

Получение систем, в которых максимально равномерно распределены высокодисперсные компоненты, открыло возможность низкотемпературного синтеза слож-

ных карбидов тантала-циркония и тантала-гафния, имеющих рекордно высокие температуры плавления $\sim 4000^\circ\text{C}$. Это, а также высокая скорость нагрева, позволяет нивелировать существенную разницу в реакционной способности Ta_2O_5 и $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ в процессах карботермического восстановления. Использование разработанного метода приводит к тому, что однофазные образцы без примесей исходных оксидов или TaC , ZrC и HfC образуются уже при температурах синтеза 1200 (для Ta_4HfC_5) и 1300°C (Ta_4ZrC_5), что примерно на 1000 градусов меньше, чем температуры получения данных веществ путем спекания индивидуальных карбидов без участия спекающих компонентов. Такое существенное снижение температуры синтеза сложных карбидов позволяет получать наноразмерные продукты с заданным соотношением металлов. Средний размер кристаллитов и частиц (по данным ПЭМ) образцов, полученных при $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$, составлял $9\text{-}18$ нм, а для продуктов, синтезированных при 1500°C , – $36\div 40$ нм.

Благодаря универсальности разработанных методик показана возможность их адаптации для получения карбидных тонких пленок и тугоплавких матриц композиционных материалов. При этом отмечены возможности применения указанных подходов для химического модифицирования сверхтугоплавкими карбидами исходных порошков при изготовлении ультравысокотемпературных материалов с их оптимальным распределением в объеме.

Для разработки методов получения нанодисперсных модифицирующих компонентов ультравысокотемпературных материалов – тугоплавких оксидов металлов – развиты два синтетических подхода к решению данной задачи – с использованием гликоль-цитратного синтеза и золь-гель технологии. Показано, что оба метода дают возможность получать нанокристаллические оксиды металлов заданного состава, размер ОКР которых даже при термической обработке при температуре 1400°C не превышает 100 нм; однако микроструктура и дисперсность получаемых различными методами продуктов значительно различается.

Разработанные методики синтеза высокодисперсных порошков с применением гликоль-цитратного метода являются относительно простыми технологически, с ис-

пользованием недорогих реагентов и могут быть легко адаптированы для промышленного производства. Отмечено, что все синтезированные данным методом тугоплавкие оксиды ($Y_3Al_5O_{12}$, $Nd_2Hf_2O_7$, $Gd_2Hf_2O_7$, твердый раствор состава 15 мол. % Y_2O_3 –60 мол. % ZrO_2 – 25 мол. % HfO_2), обладающие фазовой стабильностью в широком интервале температур, образуются в виде высокодисперсных порошков с малой насыпной плотностью и с микроструктурой пористых каркасов в виде пены с тонкими стенками, что, вероятно, связано с тем, что инициирование реакции горения при температуре образцов 200–350°C происходит из расплавов, а не на основе порошковых прекурсоров. Изучение процесса укрупнения частиц при термической обработке образцов при температуре 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч показало, что на рост размера кристаллитов более значительное влияние оказывает температура. Установлено, что при спекании в результате высокотемпературной термической обработки практически не происходит увеличения толщины пленки, т.е. рост частиц происходит преимущественно в двух измерениях.

Для золь-гель технологии отмечены существенные преимущества, в первую очередь, ее универсальность и легкая адаптация для синтеза не только высокодисперсных порошков оксидов металлов заданного состава, но и для нанесения тонких пленок и для создания модифицирующих тугоплавких матриц при заполнении порового пространства композиционных материалов.

Для наиболее эффективного получения наноструктурированных продуктов разработан метод направленного синтеза гетеролигандных прекурсоров класса алкоксо- β -дикетонатов металлов при термической обработке раствора ацетилацетонатов соответствующих металлов в избытке высококипящих спиртов, в результате чего происходит необратимое разрушение координированных хелатных лигандов и их замещение алкоксо-группами. Данный метод позволяет получать растворы алкоксоацетилацетонатов различных металлов с заданным соотношением лигандов во внутренней сфере, что дает возможность регулировать скорость образования гелей при контролируемом гидролизе прекурсоров.

Экспериментально показано, что режимы термической обработки ксерогелей оказывают значительное влияние на микроструктуру, пористость и дисперсность синтезируемых оксидов. Отмечено, что в случае осуществления термической обработки ксерогелей в двухступенчатом процессе (на первой стадии проводился пиролиз органических фрагментов ксерогелей в инертной атмосфере с образованием матричного углерода, препятствующего агрегации частиц оксидных компонентов, а на второй стадии углерод удалялся прокаливанием продукта на воздухе) образуются более пористые (с существенной долей мезо- и микропор) наноструктурированные порошки, чем в случае термической обработки ксерогелей на воздухе.

Установлено, что термическая обработка ксерогелей на воздухе с выдержкой при заданных температурах в течение 1-6 ч позволяет снизить температуру кристаллизации ориентировочно на 200 градусов по сравнению с экспериментами по нагреву на воздухе без выдержки. При этом при температуре кристаллизации $\sim 400\div 450^\circ\text{C}$ для 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 и 15% Y_2O_3 –60% ZrO_2 –25% HfO_2 (мол. %) средний размер кристаллитов составляет 3-4 нм, а при температуре кристаллизации $\sim 750\div 800^\circ\text{C}$ для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ средний размер кристаллитов – 32 нм (800°C).

На примерах сложных оксидов циркония-иттрия 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 , циркония-гафния-иттрия 15% Y_2O_3 –60% ZrO_2 –25% HfO_2 (мол. %) и иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ показана возможность применения данных методик для нанесения тонких наноструктурированных пленок заданного состава.

Важность регулирования гидролитической активности синтезируемых прекурсоров путем направленного варьирования состава их координационной сферы показана в эксперименте по получению функционально градиентного материала $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$ с применением разработанных методик золь-гель синтеза сложных оксидов. Установлено, что благодаря достаточно высокой интегральной степени замещения ацетилацетонатных лигандов на алкокси-фрагменты (67 %) общая пористость в объеме материала уменьшилась всего на $\sim 28\%$ (что важно для создания относительно легких

авиационных материалов), в то время как в приповерхностных слоях заполнение порового пространства тугоплавким нанокристаллическим оксидом 15% Y_2O_3 –60% ZrO_2 –25% HfO_2 (размер кристаллитов ≤ 10 нм) привело к его снижению более чем в 20 раз (по данным рентгеновской компьютерной микротомографии, разрешение 1,3 мкм). Отмечено значительное увеличение окислительной стойкости материала в целом.

Для наиболее перспективных, с нашей точки зрения, оксидных составов эффузионным методом Кнудсена с масс-спектроскопическим анализом газовой фазы изучены особенности парообразования при температурах выше 2000°C.

Для итрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ установлено, что при изотермической выдержке образца при температуре 2675 К наблюдается одновременный переход в газовую фазу Al_2O_3 (в виде атомарного алюминия, Al_2O , AlO и O) и Y_2O_3 (в виде YO и O) с преимущественным удалением оксида алюминия из расплава, что соответствует соотношению летучестей индивидуальных оксидов Al_2O_3 и Y_2O_3 .

Для образцов гафнатов неодима $Nd_2Hf_2O_7$ и гадолиния $Gd_2Hf_2O_7$ со структурой пирохлора в интервале температур 2100–2750 К также происходит удаление более летучего оксида в виде LnO и O . Показано, что для гафната неодима $Nd_2Hf_2O_7$ полная отгонка Nd_2O_3 происходила уже при температуре ~ 2300 К (начало отгонки наблюдалось при температуре 2150 К), а для $Gd_2Hf_2O_7$ полного удаления Gd_2O_3 не наблюдалось и при 40-минутной выдержке при температуре 2500 К. Это подтверждает вывод о том, что тенденция изменения давления пара над гафнатными системами $Ln_2Hf_2O_7$ (как было показано ранее Семеновым и Беловым для цирконатных систем $Ln_2Zr_2O_7$) в зависимости от типа редкоземельного элемента соответствует последовательному изменению летучести для индивидуальных оксидов Ln_2O_3 .

Для твердого раствора состава 15 % Y_2O_3 – 60 % ZrO_2 – 25 % HfO_2 (мол. %) показано, что при температуре 2790 К соотношения ионных токов YO^+ , ZrO^+ и HfO^+ в пределах погрешности эксперимента практически постоянны, что может говорить о конгруэнтной сублимации состава; отмечены низкие скорости испарения при данной температуре.

При существенно более высокой температуре 2925 К (2650°C), всего на 100 градусов меньшей, чем температура плавления указанного состава, в условиях масс-спектрального эксперимента происходит обеднение твердой фазы оксидами иттрия и циркония, причем полной отгонки какого-либо компонента системы в течение всего эксперимента (220 мин) не произошло. Показано, что парциальные давления пара Y_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 при температуре 2925 К (2650°C) над образцом исследуемого состава на начальном этапе парообразования более чем в 4 раза меньше, чем таковые над индивидуальными оксидами.

Результаты длительного (10 ч) нагрева керамического материала состава 15 % Y_2O_3 – 60 % ZrO_2 – 25 % HfO_2 (мол. %) в условиях, промежуточных между парообразованием с открытой поверхностью и в равновесных условиях (в приоткрытой камере Кнудсена), показали, что несмотря на некоторое увеличение в первых минутах нагрева отношений интенсивностей ионных токов YO^+/ZrO^+ и YO^+/HfO^+ (что может быть связано с установлением равновесия в системе «эффузионная ячейка–образец»), в дальнейшем отношения интенсивностей ионных токов YO^+/ZrO^+ , YO^+/HfO^+ и ZrO^+/HfO^+ оставались постоянными, что может свидетельствовать о конгруэнтном характере процесса парообразования. РФА образца после термообработки в вакууме при ~2500°C показал, что кристаллическая решетка остается кубической, параметр которой близок к таковому для исходного образца. Микроструктура поверхности характеризуется наличием геометрически правильных пор и выемок кубической формы, которые образовались в результате длительного высокотемпературного воздействия в глубоком вакууме. Термический анализ образца в токе воздуха показал, что тепловых эффектов, связанных с фазовыми превращениями, в интервале 20-1500°C не наблюдается.

Таким образом, показано, что исследуемый состав 15 % Y_2O_3 – 60 % ZrO_2 – 25 % HfO_2 (мол. %) при температуре 2770 К сублимирует конгруэнтно (в пределах погрешности определения), в том числе и в условиях, промежуточных по отношению к сублимации в равновесных условиях и сублимации с открытой поверхностью.

Применение разработанных методик по синтезу нанодисперсного карбида кремния позволило получить композиционные порошки состава $HfB_2/xSiC$ ($x=10\div 65$ об. %)

при контролируемом гидролизе тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода и диспергированного в реакционной среде микропорошка HfB_2 , многоступенчатой сушке, карбонизации при температуре 400°C (2 ч) при пониженном давлении и карботермическом синтезе.

Благодаря повышенной реакционной способности высокодисперсной стартовой системы $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ синтез высокодисперсного SiC при восстановлении в режиме ДСК/ТГА в токе аргона начинался уже при температуре $>1150^\circ\text{C}$. Отмечено, что в данном случае существенную роль играют побочные газофазные процессы, что сказывается на микроструктуре образующихся карбидокремниевых продуктов в виде длинных прядей, нарастающих на поверхности частиц HfB_2 . Данные ИК-спектроскопии и величина потери массы при синтезе свидетельствуют о том, что конверсия высокодисперсной системы $\text{SiO}_2\text{-C}$ в карбид кремния при нагреве в токе аргона до 1500°C без выдержки протекает не в полной мере. При этом в полученных образцах при повышенных содержаниях состава $\text{SiO}_2\text{-C}$ отмечается присутствие примеси кристаллического диоксида гафния, образовавшегося при окислении исходного порошка HfB_2 оксидами кремния и углерода.

Осуществление карботермического синтеза в условиях динамического вакуума ($P \sim 1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-6}$ МПа) при температуре 1400°C с выдержкой 4 ч дает возможность полного превращения SiO_2 в SiC . В данном случае образуется кубический карбид кремния со средним размером кристаллитов 16-32 нм. Установлено, что синтезированная высокопористая и нанодисперсная SiC -матрица содержит достаточно равномерно распределенные микрочастицы HfB_2 . При этом для составов, содержащих ≥ 30 об. % SiC , помимо карбидокремниевых глобулярных наночастиц (диаметром 30-60 нм), формирующих агрегаты вокруг HfB_2 , на поверхности частиц диборида гафния синтезируются хорошо ограненные микронного размера образования карбида кремния в виде наростов длиной 200-500 нм, а для составов, содержащих наибольшее количество SiC – 55 и 65 об. %, длина этих образований достигает $1 \div 2$ мкм.

Изучение термического поведения полученных композиционных порошков $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x=10 \div 65$ об. %) в токе воздуха показало, что даже минимальное количество введенного высокодисперсного SiC ($10 \div 15$ об. %) приводит к снижению прироста

массы за счет окисления материала. Наибольший эффект наблюдается для состава $\text{HfB}_2/30$ об. % SiC – снижение прироста массы на $\sim 1/3$. При дальнейшем повышении содержания SiC наблюдается постепенное увеличение прироста массы из-за окисления композиционного порошка в целом за счет увеличения доли в этом процессе нанодисперсного и реакционно способного карбида кремния. Однако даже при максимальном содержании 65 об. % SiC Δm в результате взаимодействия с кислородом воздуха меньше, чем для индивидуального порошка HfB_2 .

Сравнение экспериментально наблюдаемых приростов массы с рассчитанными в приближении полного окисления обоих компонентов систем $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ дает возможность утверждать, что для составов с $x=30\div 55$ об. % доля окисленного материала минимальна.

Таким образом, установлено, что химическое модифицирование порошка HfB_2 нанодисперсным карбидом кремния позволяет значительно увеличить окислительную стойкость получаемых композиционных порошков HfB_2/SiC при нагреве в токе воздуха до 1400°C .

Повышенная реакционная способность составов $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$, показанная при получении композиционных порошков $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x = 10\div 65$ об. %), позволила предложить новый метод создания ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов указанного состава, позволяющий совместить стадии изготовления керамики путем горячего прессования и карботермический синтез в нанокристаллическом состоянии одного из компонентов (карбида кремния), обеспечивающий максимально равномерное взаимное распределение частиц HfB_2 и SiC .

Проведенные эксперименты по горячему прессованию/карботермическому синтезу (Ar , давление 30 МПа, выдержка при заданных температурах 15 мин) состава $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$, где расчетное количество карбида кремния составляло 30 об. %, при различных температурах 1600, 1700, 1800 и 1900°C позволили сделать вывод о том, что в полной мере синтез нанокристаллического SiC происходит при температурах $\geq 1700^\circ\text{C}$ (средний размер кристаллитов составляет 35-38 нм). При температурах же $1800\div 1900^\circ\text{C}$

достигается максимальная плотность $7,7 \div 7,8 \text{ г/см}^3$ ($94 \div 95 \%$), что соответствует расчетной пористости 5-6 %. Принимая во внимание необходимость понижения температуры изготовления УНТС, для получения керамических материалов $\text{HfB}_2/\text{xSiC}_{\text{nano}}$ ($\text{x} = 10 \div 65 \text{ об. } \%$) выбрана температура 1800°C .

Для ряда образцов отмечено HfB_2/xSiC , что для составов, содержащих от 20 до 30 об. % SiC, наблюдается минимальная пористость 5-6 %, при увеличении количества карбида кремния происходит систематический рост пористости вплоть до 34 % (65 об. % SiC).

Показано, что в выбранных условиях в составе образцов присутствуют только фазы гексагонального диборида гафния и кубического карбида кремния, причем размеры ОКР SiC составляют $36 \div 60 \text{ нм}$ (минимальные размеры кристаллитов отмечены для составов, содержащих 20, 25 и 30 об. % SiC). Кристаллические примеси (HfO_2 , HfC) отсутствуют.

Для полученных керамических материалов с минимальной пористостью, содержащих 15-30 об. % SiC, отмечена наибольшая окислительная стойкость при нагреве в токе воздуха до температуры 1400°C : прирост массы в результате окисления составил 0,14-0,27 %. Для составов, содержащих 10, 35 и 45 об. % SiC и обладающих пористостью 12-20 %, Δm не превышал 1,3 %. Проведенные исследования показали, что на стойкость материалов к окислению оказывает влияние как их пористость, так и состав.

Экспериментально показано, что применение предложенной нами методики изготовления ультравысокотемпературных материалов состава HfB_2/xSiC ($\text{x} = 10 \div 65 \text{ об. } \%$), заключающейся в осуществлении карботермического процесса непосредственно в ходе горячего прессования стартовой системы $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$, полученной золь-гель методом, позволяет повысить окислительную стойкость при нагреве до 1400°C в токе воздуха по сравнению с материалами, полученными методом искрового плазменного спекания коммерчески доступных микродисперсных порошков HfB_2 и SiC.

В целом, необходимо отметить перспективность предложенного метода для низкотемпературного ($1700 \div 1900^\circ\text{C}$) изготовления ультравысокотемпературной керамики

состава HfB_2/xSiC ($\text{x}=10\div 65$ об. %) различной пористости, обладающей высокой стойкостью к окислению при термообработке на воздухе.

Выводы

1. Разработаны и реализованы новые подходы к синтезу важнейших высокодисперсных составляющих компонентной базы для создания ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов HfB_2/SiC – карбида кремния, сверхтугоплавких карбидов и оксидов металлов – с применением подходов золь-гель технологии. Предложенные методы позволяют получать указанные бинарные соединения в виде высокодисперсных порошков, тонких наноструктурированных пленок и модифицирующих матриц при создании композиционных материалов, в том числе изделий сложной формы.

2. Предложен новый метод получения пористой карбидокремниевой керамики, дающий возможность осуществить карботермический синтез SiC непосредственно в ходе изготовления материала методом искрового плазменного спекания или горячего прессования систем $\text{SiO}_2\text{-C}$, полученных золь-гель методом, при сравнительно невысоких температурах ($1700\div 1800^\circ\text{C}$). Отмечено, что размер кристаллитов SiC составил ~ 37 (горячее прессование, 1700°C , 20 МПа) и $48\div 57$ нм (SPS, $1700\div 1800^\circ\text{C}$, $23\div 26$ МПа). Показано, что значения плотности, предела прочности при сжатии, структура пор и удельная площадь поверхности зависят от условий карботермического синтеза в процессе горячего прессования или SPS.

3. Разработан метод получения высокопористой ($82\div 84\%$) биоморфной карбидокремниевой керамики с применением полимерной технологии и использованием в качестве источника кремния природного сырья – диатомитового порошка. Показано, что благодаря особенностям микроструктуры диатомитового порошка возможно уменьшение температуры карботермического синтеза SiC до $1400\pm 20^\circ\text{C}$. Установлено, что размер кристаллитов SiC для всех изученных соотношений $\text{SiO}_2\text{:C}$ находится в узком интервале $23\div 30$ нм и, вероятно, определяется в первую очередь температурой карботермического синтеза. Отмечено, что преимуществом разработанного метода является возможность создания высокопористых изделий сложной геометрии.

4. Предложен новый метод изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов состава $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x=10\div 65$ об. %), заключающийся в осуществлении горячего прессования при относительно мягких условиях ($1700\div 1900^\circ\text{C}$, время

выдержки 15 мин, 30 МПа) композиционных порошков $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2-\text{C})$, полученных с применением золь-гель технологии. Показано, что при температуре 1800°C для составов, содержащих от 20 до 30 об. % SiC, формируются образцы с минимальной пористостью ($5\div 6\%$) и наибольшей окислительной стойкостью. Установлено, что средний размер ОКР SiC составляет $36\div 60$ нм (минимальные размеры кристаллитов отмечены для составов, содержащих 20, 25 и 30 об. % SiC).

5. Разработан новый метод химического модифицирования поверхности частиц HfB_2 нанокристаллическим карбидом кремния с образованием композиционных порошков состава $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x=10\div 65$ об. %) с равномерным распределением компонентов и повышенной окислительной стойкостью при нагреве до температуры 1400°C в токе воздуха. Выявлены оптимальные соотношения компонентов, позволяющие получать более стойкие к окислению композиционные порошки $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$.

6. Исследована эволюция химического состава и микроструктуры модельных керамических материалов HfB_2/SiC с различным содержанием карбида кремния ($10\div 45$ об. %) и пористостью ($20\div 39\%$), полученных методом искрового плазменного спекания порошков HfB_2 и SiC, под воздействием высокоэнтальпийных потоков воздуха и изучено явление быстрого разогрева поверхности материалов до температуры $\sim 2500\div 2700^\circ\text{C}$. Показано влияние формирующегося при данных температурах на поверхности пористого каркаса малотеплопроводного HfO_2 на процесс испарения слоя боросиликатного стекла и сохранение его защитных свойств, позволяющих осуществлять длительное (десять минут) воздействие потоков диссоциированного воздуха.

7. Разработан метод, позволяющий при умеренных температурах ($\leq 1500^\circ\text{C}$) синтезировать в нанодисперсном состоянии сверхтугоплавкие карбиды металлов (TaC, TiC, ZrC, HfC), в том числе сложные карбиды тантала-циркония (Ta_4ZrC_5) и тантала-гафния (Ta_4HfC_5), имеющие рекордно высокие температуры плавления (около 4000°C), востребованные в качестве модифицирующих компонентов в составе ультравысокотемпературных керамических материалов. Установлено, что средний размер кристаллитов продуктов ≤ 20 нм, а размер частиц составляет ≤ 60 нм (по данным ПЭМ). Показана перспективность данного метода для нанесения тонких наноструктурированных карбидных пленок и создания керамических матриц композиционных материалов.

8. Разработаны золь-гель и гликоль-цитратный методы синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов металлов – иттрий-алюминиевого граната, гафнатов неодима ($\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) и гадолиния ($\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) со структурой пирохлора, твердых растворов $8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ – $92\% \text{ZrO}_2$ и $15\% \text{Y}_2\text{O}_3$ – $60\% \text{ZrO}_2$ – $25\% \text{HfO}_2$ и оксида циркония-титана ZrTiO_4 , перспективных в качестве спекающих и стабилизирующих окисленную область компонентов ультравысокотемпературных керамических материалов. Выявлено, что разработанная методика золь-гель синтеза оксидов металлов с применением в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов с заданным составом координационной сферы позволяет получать и тонкие наноструктурированные пленки оксидов заданного состава, а также керамические матрицы композиционных материалов (на примере создания функционально-градиентного керамического материала $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2$ – HfO_2 – Y_2O_3). Для составов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $15\% \text{Y}_2\text{O}_3$ – $60\% \text{ZrO}_2$ – $25\% \text{HfO}_2$ эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы изучены особенности парообразования при температурах выше 2000°C . Экспериментально показано, что состав $15 \text{ мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ – $60 \text{ мол.}\% \text{ZrO}_2$ – $25 \text{ мол.}\% \text{HfO}_2$ при температуре $\leq 2770 \text{ K}$ в высоком вакууме сублимирует конгруэнтно.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

В области создания ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборидов гафния и циркония, модифицированных карбидом кремния, большой практический интерес представляет разработка методов введения в их состав и определение оптимальных соотношений высокодисперсных компонентов, в частности, нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов и оксидов металлов, позволяющих улучшить механические свойства и окислительную стойкость при нагреве высокоскоростными потоками воздуха. Помимо этого перспективным является разработка новых методов внедрения в состав УНТС упрочняющих компонентов (нанотрубки, графеновые слои, волокна), волокна и усы карбида кремния и оксидные волокна), которые позволили бы создать их максимально равномерное распределение в объеме материала в виде отдельных частиц, а не крупных агрегатов.

Одной из важнейших технологических задач, решение которой необходимо для внедрения полученных научных данных в производство, является разработка методов изготовления деталей сложной формы, в частности, конусов или клинов с заданной степенью кривизны.

Практически востребованным является и систематическое изучение влияния пористости на окислительную стойкость УНТС и их стойкость к термическому удару, разработка методик испытаний, моделирующих не только высокоскоростной аэродинамический нагрев, но работу материалов в камерах сгорания – т.е. под воздействием сложных газовых сред и абразивной нагрузки.

Для снижения степени и глубины начального окисления УНТС (до формирования защитного боросиликатного стекла) и кардинального изменения механизма окисления важное значение имеет инициирование исследований по созданию методов нанесения на поверхность материалов состава $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)/\text{SiC}$ тонких стеклокерамических покрытий.

Разработанный метод синтеза гетеролигандных координационных соединений класса алкоксоацетилацетонатов путем термической обработки спиртовых растворов стабильных и легко синтезирующихся β -дикетонатов может быть расширен на другие

комплексообразователи и использоваться для получения золь-гель методом практически важных нанодисперсных оксидов, например, катализаторов, оптических или магнитных материалов.

Методики получения тонких наноструктурированных керамических пленок перспективны для создания сенсорных устройств нового поколения для детектирования газообразных аналитов, имеющих существенно меньший по сравнению с имеющимися моделями размер и относительно низкие рабочие температуры.

Разработанные методы получения тугоплавких оксидов (золь-гель технология, гликоль-цитратный синтез) могут быть эффективно использованы для получения порошков малотеплопроводных сложных оксидов для нанесения термобарьерных покрытий.

Полученные данные по особенностям парообразования $Y_3Al_5O_{12}$, $Nd_2Hf_2O_7$, $Gd_2Hf_2O_7$ и твердого раствора 15% Y_2O_3 –60% ZrO_2 –25% HfO_2 чрезвычайно важны для разработки перспективных высокотемпературных керамических или композиционных материалов. Особенно в данном аспекте существенна полученная экспериментальная информация о конгруэнтной сублимации в глубоком вакууме состава 15 мол.% Y_2O_3 –60 мол.% ZrO_2 – 25 мол.% HfO_2 при температурах $\leq 2500^\circ C$, что говорит о возможности длительного сохранения в данных жестких условиях фазового состава материала.

В области развития методов синтеза высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов металлов чрезвычайно востребованным является разработка путей синтеза сложных карбидов, например, TaC – NbC , или тройных карбидов, а также композиционных порошков с карбидом кремния.

Несомненное фундаментальное и практическое значение имеет развитие разработанных подходов к получению пористой карбидокремниевой керамики при горячем прессовании (или искровом плазменном спекании) высокодисперсной системы SiO_2 – C , полученной золь-гель методом, путем введения в ее состав (на стадии гидролиза прекурсора) таких упрочняющих и повышающих электропроводность компонентов, как углеродные нанотрубки, а также разработки близких по идеологии методов получения пористой карбидной керамики, например, на основе карбидов тантала, гафния или сложных карбидов с рекордно высокими температурами плавления.

Список опубликованных работ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Sevastyanov V.G. Thermodynamic Analysis of the Production of Silicon Carbide via Silicon Dioxide and Carbon / V.G. Sevastyanov, Y.S. Ezhov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov // Materials Science Forum – 2004. – Т. 457-460 – С.59–62.
2. Севастьянов В.Г. Синтез и исследование термической стабильности высокодисперсных тугоплавких цирконатов и гафнатов лантана и неодима для термобарьерных покрытий / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Р.Г. Павелко, Н.Т. Кузнецов // Композиты и наноструктуры – 2009. – Т. 1 – № 1 – С.50–59.
3. Кузнецов Н.Т. Высокодисперсные тугоплавкие соединения для создания высокотемпературных керамоматричных композитов / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2009. – Т. LIII – № 2 – С.116–122.
4. Севастьянов В.Г. Низкотемпературный синтез карбида тантала через прозрачный тантал-углеродсодержащий гель / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Н.Т. Кузнецов // Неорганические материалы – 2010. – Т. 46 – № 5 – С.563–569.
5. Симоненко Е.П. Карбидокремниевое покрытие на поверхности многослойных углеродных нанотрубок / Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, В.П. Мешалкин, Н.Т. Кузнецов // Композиты и наноструктуры – 2009. – Т. 1 – № 4 – С.28–34.
6. Симоненко Е.П. Карботермическое получение порошка высокодисперсного монокарбида тантала / Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, В.П. Мешалкин, Н.Т. Кузнецов // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С. П. Королёва (национального исследовательского университета) – 2011. – Т. 1 – С.93–100.
7. Sevast'yanov V.G. Experimental and theoretical determination of the saturation vapor pressure of silicon in a wide range of temperatures / V.G. Sevast'yanov, P.Y. Nosatenko, V.V. Gorskii, Y.S. Ezhov, D.V. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2010. – Т. 55 – № 13 – С.2073–2088.

8. Севастьянов В.Г. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорган. хим. – 2011. – Т. 56 – № 5 – С.707–719.
9. Севастьянов В.Г. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония – гафния – иттрия с использованием золь-гель техники / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорган. хим. – 2012. – Т. 57 – № 3 – С.355–361.
10. Симоненко Е.П. Синтез высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов тантала-циркония Ta_4ZrC_5 и тантала-гафния Ta_4HfC_5 через золь-гель технику / Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорган. хим. – 2011. – Т. 56 – № 11 – С.1763–1769.
11. Симоненко Е.П. Синтез высокодисперсного иттрийалюминиевого граната с использованием золь-гель техники / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорган. хим. – 2012. – Т. 56 – № 12 – С.1619–1626.
12. Симоненко Е.П. Функционально градиентный композиционный материал $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$, полученный с применением золь-гель метода / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Д.В. Гращенков, Н.Т. Кузнецов, Е.Н. Каблов // Композиты и наноструктуры – 2011. – № 4 – С.52–64.
13. Севастьянов В.Г. Синтез, парообразование и термодинамика высокодисперсного порошка $Nd_2Hf_2O_7$ / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Севастьянов Д.В., Н.П. Симоненко, В.Л. Столярова, С.И. Лопатин, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорган. хим. – 2013. – Т. 58 – № 1 – С.3–10.
14. Sevast'yanov V.G. Synthesis of Finely Dispersed $La_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ Oxides / V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, Sakharov K.A., N.T. Kuznetsov // Mendeleev Communications – 2013. – Т. 23 – № 1 – С.17–18.
15. Севастьянов В.Г. Неразрушающий ультразвуковой контроль толщины карбидокремниевого покрытия на углерод-углеродных материалах / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, В.В. Горский, Н.П. Симоненко, Н.Б. Генералова, Н.Т. Кузнецов // Композиты и наноструктуры – 2012. – № 4 – С.53–64.

16. Sevastyanov V.G. Synthesis, Vaporization and Thermodynamic Properties of Superfine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Т. 2013 – № 26 – С. 4636–4644.
17. Симоненко Е.П. Синтез нанокристаллического карбида кремния с использованием золь–гель метода / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, А.В. Дербенев, В.А. Николаев, Д.В. Гращенко, В.Г. Севастьянов, Е.Н. Каблов, Н.Т. Кузнецов // *Журн. неорган. хим.* – 2013. – Т. 58 – № 10 – С. 1279–1288.
18. Севастьянов В.Г. Получение сверхвысокотемпературных композиционных материалов $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и исследование их поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф. Колесников, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.В. Авраменко, Н.Т. Кузнецов // *Журн. неорган. хим.* – 2013. – Т. 58 – № 11 – С. 1419–1426.
19. Simonenko E.P. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications / E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Т. 58 – № 14 – С. 1669–1693.
20. Симоненко Н.П. Золь–гель синтез микротрубок оксида циркония / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // *Ядерная физика и инжиниринг* – 2014. – Т. 5 – № 4 – С. 331–336.
21. Симоненко Е.П. Исследование процесса синтеза нанокристаллического сложного карбида тантала–циркония / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // *Ядерная физика и инжиниринг* – 2014. – Т. 5 – № 4 – С. 337–345.
22. Севастьянов В.Г. Получение керамического материала состава $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (45 об. %) и исследование его поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф. Колесников, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.В. Авраменко, Н.Т. Кузнецов // *Журн. неорган. хим.* – 2014. – Т. 59 – № 11 – С. 1542–1556.
23. Севастьянов В.Г. Получение керамических материалов состава $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (10–20 об. %) и исследование их поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф.

- Колесников, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.В. Авраменко, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорган. хим. – 2014. – Т. 59 – № 12 – С.1611–1632.
24. Simonenko E.P. Preparation of high-porous SiC ceramics from polymeric composites based on diatomite powder / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, M.A. Zharkov, N.L. Shembel, I.D. Simonov-Emel'yanov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Journal of Materials Science – 2015. – Т. 50 – № 2 – С.733–744.
25. Севастьянов В.Г. Получение нитевидных кристаллов карбида кремния с применением золь-гель метода в объеме SiC-керамики / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Д.В. Гращенков, С.С. Солнцев, Г.В. Ермакова, Г.М. Прокопченко, Е.Н. Каблов, Н.Т. Кузнецов // Композиты и наноструктуры – 2014. – Т. 6 – №4 – С.198–211.
26. Симонов-Емельянов И.Д. Получение высокопористой Nb_xTa_{1-x}C керамики из полимерных композиционных материалов на основе фенолоформальдегидного связующего и биметаллического маловодного гидроксида ниобия и тантала / И.Д. Симонов-Емельянов, Н.Л. Шембель, А.В. Никитина, Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Неорганические материалы – 2015. – Т. 51 – № 10 – С.1148–1154.
27. Sevastyanov V.G. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y₂O₃–ZrO₂–HfO₂ system / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov // Materials Chemistry and Physics – 2015. – Т. 153 – С.78–87.
28. Симоненко Н.П. Получение тонких пленок 8% Y₂O₃–92% ZrO₂ (8YSZ) с применением золь-гель технологии / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорган. хим. – 2015. – Т. 60 – № 7 – С.878–886.
29. Севастьянов В.Г. Поведение керамического материала HfB₂-SiC (45 об. %) в потоке диссоциированного воздуха и анализ спектра излучения пограничного слоя над его поверхностью / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф. Колесников, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.В. Авраменко, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорган. хим. – 2015. – Т. 60 – № 11 – С.1485–1499.
30. Simonenko E.P. Study of the synthesis of nanocrystalline mixed tantalum–zirconium carbide / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, Y.S. Ezhov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Physics of Atomic Nuclei – 2015. – Т. 78 – № 12 – С.1357–1365.

31. Симоненко Н.П. Получение тонких наноструктурированных плёнок иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$) с применением золь-гель технологии / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорганич. хим. – 2016. Т. 61 – №6 – С. 703–709.
32. Симоненко Н.П. Получение тонких наноструктурированных плёнок железо-иттриевого граната ($Y_3Fe_5O_{12}$) с применением золь-гель технологии / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорганич. хим. – 2016. Т. 61 – №7 – С. 843–849.

Патенты:

1. Кузнецов Н.Т. Способ поверхностной и объемной защиты керамоматричных композитов типа C/SiC и SiC/SiC / Н.Т. Кузнецов, П.Д. Саркисов, В.В. Рыбин, В.Г. Севастьянов, Л.А. Орлова, Е.П. Симоненко – Пат. РФ № 2322425 от 20.04.2008.
2. Кузнецов Н.Т. Способ получения высокодисперсного карбида кремния / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Р.Г. Павелко, Е.П. Симоненко – Пат. РФ № 2339574 от 27.11.2008.
3. Кузнецов Н.Т. Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов для покрытий и композитов на их основе / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов – Пат. РФ № 2333888 от 20.09.2008.
4. Кузнецов Н.Т. Способ обработки огнеупорных изделий / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, В.И. Якимов, Е.П. Симоненко – Пат. РФ № 2356873 от 27.05.2009.
5. Каблов Е.Н. Способ защиты углеродсодержащих материалов карбидом кремния / Е.Н. Каблов, Н.Т. Кузнецов, П.Д. Саркисов, Д.В. Гращенков, В.Г. Севастьянов, Л.А. Орлова, Е.П. Симоненко – Пат. РФ № 2350580 от 27.03.2009.
6. Севастьянов В.Г. Способ получения нановолокон карбида кремния / В.Г. Севастьянов, Р.Г. Павелко, Антипов А.В., Е.П. Симоненко, В.А. Ермаков, Н.Т. Кузнецов, Е.Н. Каблов – Пат. РФ № 2393112 от 27.06.2010.
7. Кузнецов Н.Т. Способ получения нанодисперсных оксидов / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов – Пат. РФ № 2407705 от 27.12.2010.

8. Кузнецов Н.Т. Способ получения наноструктурированных покрытий оксидов металлов / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко – Пат. РФ № 2521643 от 10.07.2014.
9. Симонов-Емельянов И.Д. Полимерная композиция для получения карбидов ниобия, тантала и их твердых растворов / И.Д. Симонов-Емельянов, Н.Л. Шембель, Д.В. Дробот, Е.Н. Лебедева, Е.Е. Никишина, Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко – Пат. РФ № 2537595 от 10.01.2015.
10. Симонов-Емельянов И.Д. Способ получения β -карбида кремния / И.Д. Симонов-Емельянов, Н.Л. Шембель, М.А. Жарков, Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко – Пат. РФ № 2542275 от 20.02.2015.
11. Кузнецов Н.Т. Способ получения наноструктурированной карбидокремниевой керамики / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, А.В. Авраменко, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин – Пат. РФ 2556599 от 10.07.2015.

Статьи в иных научных журналах и в сборниках трудов научных конференций:

1. Симоненко Н.П. Применение золь-гель технологии при создании высокотемпературных керамоматричных композиционных материалов и покрытий / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов, Т.Л. Егорова // Сборник материалов Конференция «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники», 18.12.2015, Москва – 2015. – С.1-13.
2. Симоненко Е.П. Применение эмиссионной спектроскопии для анализа поведения ультравысокотемпературных материалов состава $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ под воздействием потока диссоциированного воздуха / Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф. Колесников, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.В. Авраменко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник материалов Конференция «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники», 18.12.2015, Москва – 2015. – С.1-16.
3. Симоненко Е.П. Ультравысокотемпературные керамические материалы состава $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (10, 15 и 20 об. %) и их поведение под воздействием потока диссоциированного воздуха / Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф. Колесников, Е.К.

Папынов, О.О. Шичалин, А.В. Авраменко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // В сборнике «Новые материалы, технологии и приборы для космической техники», под ред. И.Г. Ассовского, А.А. Берлина, Москва, Черноголовка: ИХФ РАН ИХФ РАН–2015. – С.64–67.

4. Симоненко Н.П. Получение функционально-градиентных высокотемпературных керамоматричных композиционных материалов с применением золь-гель технологии / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // В сборнике «Новые материалы, технологии и приборы для космической техники», под ред. И.Г. Ассовского, А.А. Берлина, Москва, Черноголовка: ИХФ РАН – 2015. – С.37–39.

5. Симоненко Е.П. Ультравысокотемпературные керамические материалы состава $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ / Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф. Колесников, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.В. Авраменко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник докладов Конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия», Москва, 11.12.2014 – 2014. – С.13.

6. Симоненко Н.П. Получение высокотемпературного биоморфного композиционного материала $\text{SiC}/(15\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{--}60\text{мол.}\% \text{ZrO}_2\text{--}25\text{мол.}\% \text{HfO}_2)$ / Н.П. Симоненко, А.Е. Ершов, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Материалы Всероссийской конференции «Практическая микротомография», Москва, 2-4.10.2013 – 2013. – С.129–133.

7. Sevastyanov V.G. Synthesis of SiC-whiskers via sol-gel technique in the bulk of SiC composite / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, D.V. Grashchenkov, E.N. Kablov, N.T. Kuznetsov // The 19th International Conference on Composite Materials, e-Proceedings, Montreal, Canada, 28.07.13-02.08.13 – 2013. – С.4695–4702.

8. Севастьянов В.Г. Получение функционально градиентного композиционного материала $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$ с применением золь-гель метода / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Д.В. Гращенко, Н.Т. Кузнецов, Е.Н. Каблов // Сборник докладов конференции «Современные высокотемпературные композиционные материалы и покрытия», Москва, 04.04.2013 – 2013. – С.1-5.

9. Sevastyanov V.G. Synthesis, Sintering and Study of The Vaporization Processes and Thermodynamic Properties of $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko,

- V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, D.V. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Fray International Symposium "Metals and Materials Processing in a Clean Environment", v. 7: Composites, Ceramics, Nanomaterials & Titanium Processing, ed. Florian Kongoli – 2011. – С.345–354.
10. Дербенев А.В. Синтез высокодисперсного карбида кремния через золь-гель технику / А.В. Дербенев, В.А. Николаев, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник трудов Второй Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Москва, 11-13.04.2011 – 2011. – С.132–135.
11. Севастьянов В.Г. Нанокристаллические карбиды тантала-циркония и тантала-гафния / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов // Сборник трудов ежегодной научной конференции-конкурса ИОНХ РАН, Москва – 2010. – С.60–63.
12. Sevastyanov V.G. Synthesis of Nanocrystalline Titanium, Zirconium and Hafnium Carbides via Sol-Gel Technique / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.A. Ignatov, Y.S. Ezhov, N.T. Kuznetsov // High Temperature Ceramic Materials and Composites. Ed. W. Krenkel, J. Lamon, Proceedings of 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 7), 20-22.09.2010, Bayreuth, Germany – 2010. – С.869–874.
13. Sevastyanov V.G. Synthesis of Superfine $Gd_2Hf_2O_7$ and Study of its Vaporization // High Temperature Ceramic Materials and Composites / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, Y.S. Ezhov, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov // High Temperature Ceramic Materials and Composites. Ed. W. Krenkel, J. Lamon, Proceedings of 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 7), 20-22.09.2010, Bayreuth, Germany – 2010. – С.761–766.
14. Sevastyanov V.G. Synthesis of Nanosized Powder of Yttrium- Aluminium Garnet (YAG) and its Application in the Production of SiC/ $Y_3Al_5O_{12}$ Composite / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov // High Temperature Ceramic Materials and Composites. Ed. W. Krenkel, J. Lamon, Proceedings of 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 7), 20-22.09.2010, Bayreuth, Germany – 2010. – С.138–142.

15. Sevastyanov V.G. Synthesis of nanosized zirconia – hafnia – yttria with optimized composition as component parts of high-temperature ceramic matrix composites (CMCs)/V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov // 14th European Conference on Composite Materials ECCM 14, Budapest (Hungary), 7-10.06.2010. - Paper ID: 756-ECCM14 – 2010. – С.1-8.
16. Sevastyanov V.G. Ultra-high-temperature nanocrystalline tantalum-hafnium and tantalum - zirconium mixed carbides / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, Ignatov N.A., Y.S. Ezhov, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov // 14th European Conference on Composite Materials ECCM 14, Budapest (Hungary), 7-10.06.2010. - Paper ID: 525-ECCM14 – 2010. – С.1-8.
17. Симоненко Е.П. Получение порошка высокодисперсного монокарбида/Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Труды Третьей международной научно-технической конференции «Металлофизика, механика материалов, наноструктур и процессов деформирования МЕТАЛЛДЕФОРМ-2009», 3-5.06.2009. – Самара, Россия – 2009. – С.146–149.
18. Симоненко Е.П. Низкотемпературный синтез карбида тантала через прозрачный тантал- и углеродсодержащий гель / Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Севастьянов В.Г. // В книге Космический вызов XXI века. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники. т.3., М. Торус-Пресс – 2007. – С.96–102.
19. Симоненко Е.П. Спектрофотометрическое исследование процесса получения алкоксоацетилацетонатов гафния - перспективных прекурсоров для синтеза оксидов и карбидов гафния в составе высокотемпературных композитов / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Галактионов Ю.П. // В книге Космический вызов XXI века. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники. т.3., М. Торус-Пресс – 2007. – С.71–74.
20. Ежов Ю.С. Термодинамический расчет равновесий TiO_2+C и $TiO_2+V_2O_3 + C$ для получения графитового материала, допированного карбидом и/или диборидом титана/ Ю.С. Ежов, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы. Сборник докладов 9-го Международного симпозиума «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы и сплавы». – Харьков: НИЦ ХФТИ, «Константа» – 2003. – С.165–170.

21. Grashchenkov D.V. High-temperature ceramic composites stable during long-term use at temperatures up to 2000°C with a multilevel complex protection system/D.V. Grashchenkov, N.E. Shchegoleva, E.P. Simonenko, G.V. Ermakova // Polymer Science Series D–2012. –Т. 5 – № 3 – С.205–207.
22. Севастьянов В.Г. Получение нанокристаллических карбидов титана, циркония и гафния с использованием золь-гель техники / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, Н.Т. Кузнецов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIII, № 8(101) (V Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-2009-МКХТ”, Москва, 10-15.11.2009) – 2009. – С.100–104.

Тезисы докладов на научных конференциях:

1. Ezhov Y.S. Thermodynamic analysis of the production of silicon carbide via silicon dioxide and carbon / Ezhov Y.S., Simonenko E.P., Sevastyanov, V.G. Kuznetsov N.T. // 10th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials- 2003 (ICSCRM 2003), Lyon, France, Final Programm, ThP2-9 343 – 2003. – С.211.
2. Симоненко Е.П. Спектрофотометрическое исследование процесса получения алкоксосоацетилацетонатов гафния - перспективных прекурсоров для синтеза оксидов и карбидов гафния в составе высокотемпературных композитов / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Галактионов Ю.П. // Международная школа-конференция SPACE'2006: «Космический вызов XXI века. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники», Украина, Севастополь, 23 - 30 сент. 2006, The Proceedings of SPACE'2006, 3-Diagnostics – 2005. – С.3.
3. Игнатов Н.А. Низкотемпературный синтез карбида тантала через прозрачный тантал- и углеродсодержащий гель / Игнатов Н.А., Симоненко Е.П., Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г. // Международная школа-конференция SPACE'2006: «Космический вызов XXI века. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники», Украина, Севастополь, 23 - 30 сент. 2006, The Proceedings of SPACE'2006, 4-Structural & Ceramic Materials – 2005. – С.4.
4. Sevastyanov V.G. Synthesis of Tantalum Carbide through Transparent Gel/Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Ezhov Y.S. // 2-th International IUPAC Conference on

High Temperature Materials Chemistry НТМС06, Vienna, Austria, Sept. 18-22, 2006–2006. – С.Р100.

5. Севастьянов В.Г. Получение наноразмерных форм SiC путем термоллиза перхлоркарбосиланов / Севастьянов В.Г., Павелко Р.Г., Симоненко Е.П., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т. // Сборник тезисов докладов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2007), 13-16 марта 2007, Новосибирск – 2007. – С.78.

6. Симоненко Е.П. Морфология тонких пленок высокодисперсного карбида тантала / Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Игнатов Н.А., Кузнецов Н.Т. // Сборник тезисов докладов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2007), 13-16 марта 2007, Новосибирск – 2007. – С.79.

7. Симоненко Е.П. Морфология нанокристаллических микропорошков соединений $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и их использование в качестве сорбентов / Симоненко Е.П., Павелко Р.Г., Иконников Н.С., Перепеченых В.И., Игнатов Н.А., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Сборник тезисов докладов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2007), 13-16 марта 2007, Новосибирск – 2007. – С.229.

8. Севастьянов В.Г. Получение прозрачных гелей на основе алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и тантала / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов XXIII Международной конференции по координационной химии. 4-7 сент. 2007, Одесса, Украина – 2007. – С.646–647.

9. Игнатов Н.А. Анализ возможности карботермического восстановления тугоплавких оксидов металлов / Игнатов Н.А., Симоненко Е.П., Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г. // Тезисы докладов II Молодежной научно-практической конференции «Наукоемкие химические технологии», 16-18 сент. 2007, Москва – 2007. – С.68.

10. Кузнецов Н.Т. Антиокислительные защитные покрытия для керамоматричных композитов типа C/SiC и SiC/SiC / Кузнецов Н.Т., Саркисов П.Д., Рыбин В.В., Севастьянов В.Г., Орлова Л.А., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н. // XX Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям, Санкт-Петербург, 27-28 ноябр. 2007 – 2007. – С.49–50.

11. Kuznetsov N.T. Design of Molecular Precursors for CVD and sol-gel Synthesis of Nanocrystalline Materials / Kuznetsov N.T., Sevastyanov V.G., Simonenko E.P. // The 2nd International Conference on Ceramics “Global Roadmap for Ceramics - ICC2 Proceedings”, Verona, Italy, 29 June-4 July 2008 – 2008. – C.6–004–ID 232.
12. Sevastyanov V.G. Hydrolytically Active Zirconium, Hafnium and Yttrium Alkoxyacetate Solutions for Sol-Gel Synthesis of Mixed Oxides / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Ignatov N.A., Ignatov P.A., Kuznetsov N.T. // The 38th International Conference on Coordination Chemistry – ICCS, Jerusalem, Israel, July 20–25, 2008–2008. – C.469.
13. Ignatov N.A. Refractory zirconates and hafnates of lanthanides for plasma deposition / Ignatov N.A., Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. // The Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2008, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 15 -19 Sept., 2008 – 2008. – C.585.
14. Кузнецов Н.Т. Тугоплавкие цирконаты и гафнаты лантанидов для плазменного нанесения термобарьерных покрытий / Кузнецов Н.Т., Цивадзе А.Ю., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Павелко Р.Г. // Труды 2 Всероссийского совещания ученых, инженеров, промышленников и производителей в области нанотехнологий. «Белая книга по нанотехнологиям», 15 мая 2008, Москва – 2008. – С.11–12.
15. Кузнецов Н.Т. Высокодисперсные тугоплавкие карбиды / Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А. // Труды 2 Всероссийского совещания ученых, инженеров, промышленников и производителей в области нанотехнологий. «Белая книга по нанотехнологиям», 15 мая 2008, Москва – 2008. – С.18.
16. Ignatov N.A. Fine-dispersed Tantalum and Hafnium-Tantalum Carbide / Ignatov N.A., Simonenko E.P., Ezhov Y.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Book of Abstract, International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, September 2-8, 2008, N. Novgorod – 2008. – C.O18.
17. Simonenko E.P. Synthesis of Refractory Oxides and Carbides by Means of Sol-Gel Technique / Simonenko E.P., Perepechenykh V.I., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Book of Abstract, International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, September 2-8, 2008, N. Novgorod – 2008. – C.O48.

18. Simonenko N.P. Synthesis of Fine-dispersed Mixed Oxides in the System $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ / Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Book of Abstract, International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, September 2-8, 2008, N. Novgorod – 2008. – С.049.
19. Kuznetsov N.T. Analysis of Information on High-Temperature Nanocomposites / Kuznetsov N.T., Efremenkova V.M., Simonenko E.P., Yakimov V.I., Sevastyanov V.G. // Book of Abstract, International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, September 2-8, 2008, N. Novgorod – 2008. – С.Р127.
20. Симоненко Е.П. Алкоксоацетилацетонаты алюминия и иттрия и синтез иттрий-алюминиевого граната на их основе / Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений — от молекул до наноматериалов», 15–19 июня 2009, Санкт-Петербург – 2009. – С.630.
21. Игнатов Н.А. Синтез высокодисперсного порошка карбида титана / Игнатов Н.А., Симоненко Е.П., Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г. // III Молодежная научно-техническая конференция “Наукоемкие химические технологии – 2009”, 13 – 14 ноября 2009 г., Москва – 2009. – С.64.
22. Симоненко Н.П. Получение нанодисперсных оксидов циркония-гафния-иттрия / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // III Молодежная научно-техническая конференция “Наукоемкие химические технологии – 2009”, 13 – 14 ноября 2009 г., Москва – 2009. – С.83.
23. Simonenko N. Preparation and Characterization of $SiC(\text{whiskers})/Al_5Y_3O_{12}$ Composite / Simonenko N., Simonenko E., Sevastyanov V., Kuznetsov N. // 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites HT-CMC 7, September 20-22, 2010, Bayreuth, Bavaria, Germany. Final Program, HT-CMC-072 – 2010. – С.55.
24. Sevastyanov V. Synthesis of fine-dispersed $Gd_2Hf_2O_7$ and study of the compound vaporization processes / Sevastyanov V., Simonenko E., Simonenko N., Ezhov Y., Stolyarova V., Lopatin S.I., Kuznetsov N. // 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites HT-CMC 7, September 20 - 22, 2010, Bayreuth, Bavaria, Germany. Final Program, HT-CMC-040 – 2010. – С.45.

25. Ignatov N. Synthesis of nanocrystalline titanium, zirconium and hafnium carbides via sol-gel technique / Ignatov N., Simonenko E., Ezhov Y., Sevastyanov V., Kuznetsov N. // 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites HT-CMC7, September 20 - 22, 2010, Bayreuth, Bavaria, Germany. Final Program, HT-CMC-068–2010. – С.54.
26. Севастьянов В.Г. Наноразмерные оксиды циркония-гафния-иттрия как тугоплавкие компоненты защитных покрытий / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. // XXI Всероссийское Собрание по Температуроустойчивым Функциональным Покрытиям, 26 - 28 апреля 2010 г., Санкт-Петербург – 2010. – С.57–58.
27. Севастьянов В.Г. Синтез свертугоплавкого состава в системе TaC–HfC с использованием золь-гель техники / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т. // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов, 5 -9 июля 2010 г., Пермь – 2010. – С.304.
28. Севастьянов В.Г. Термогравиметрический анализ наноразмерного $Al_5Y_3O_{12}$, синтезированного золь-гель методом / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Попов В.С., Симоненко Н.П., Игнатов П.А., Кузнецов Н.Т. // Первая Всероссийская Конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем, «Золь-гель-2010», Тезисы доклада, 22–24 ноября 2010 года, Санкт-Петербург – 2010. – С.64.
29. Севастьянов В.Г. Синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов циркония – иттрия, циркония – гафния – иттрия и иттрийалюминиевого граната / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. // Первая Всероссийская Конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем, «Золь-гель-2010», Тезисы доклада, 22–24 ноября 2010 года, Санкт-Петербург – 2010. – С.78.
30. Севастьянов В.Г. Получение нанокристаллических порошков тугоплавких карбидов / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т. // Первая Всероссийская Конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем, «Золь-гель-2010», Тезисы доклада, 22 – 24 ноября 2010 года, Санкт-Петербург – 2010. – С.80.

31. Симоненко Е.П. Карботермический синтез высокодисперсных порошков тугоплавких карбидов через золь-гель технологию / Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. // Международный форум по нанотехнологиям RUSNANOTECH, 2010, 1-3 ноября, Москва – 2010.
32. Симоненко Н.П. Синтез золь-гель методом и исследование нанодисперсного тугоплавкого иттрийстабилизированного оксида циркония-гафния / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Международный форум по нанотехнологиям RUSNANOTECH, 2010, 1-3 ноября, Москва – 2010.
33. Севастьянов В.Г. Синтез нанокристаллического порошка иттрийалюминиевого граната и получение композита $\text{SiC}/\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ / Севастьянов В.Г., Тимофеев А.Н., Симоненко Е.П., Богачев Е.А., Лахин А.В., Мешалкин В.П., Кузнецов Н.Т. // III Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 04 - 08 октября 2010, г. Суздаль – 2010.
34. Севастьянов В.Г. Экзотермический синтез и исследование высокодисперсных оксидов $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Сахаров К.А., Кузнецов Н.Т. // Четвертая Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2011», 2011, 1-4 марта, Москва – 2011. – С.123.
35. Севастьянов В.Г. Синтез золь-гель методом и исследование мезопористого иттрийстабилизированного оксида циркония-гафния / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. // Четвертая Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2011», 2011, 1-4 марта, Москва – 2011. – С.125.
36. Симоненко Е.П. Синтез нанокристаллического порошка диоксида циркония, стабилизированного иттрием, 8YSZ золь-гель методом / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и II Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Тезисы докладов, 6-11 июня 2011, г. Суздаль – 2011. – С.497.
37. Симоненко Н.П. Получение растворов алкоксоацетилацетонатов циркония $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4\text{-x}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O})_x]$ и исследование процесса гелеобразования методом вискозиметрии / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и II Молодежная

конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Тезисы докладов, 6-11 июня 2011, г. Суздаль – 2011. – С.518–519.

38. Симоненко Н.П. Риски при синтезе нанодисперсных тугоплавких оксидов по методу золь-гель / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Мешалкин В.П., Кузнецов Н.Т. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 25 — 30 сентября, 2011 года, Волгоград, Т.3 – 2011. – С.426.

39. Симоненко Н.П. Исследование процесса кристаллизации наноразмерного $Al_5Y_3O_{12}$ из ксерогеля / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // IV Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2011», Москва, 9 - 10 ноября 2011 – 2011. – С.109.

40. Симоненко Е.П. Синтез высокодисперсного оксида циркония-гафния, стабилизированного иттрием / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // I Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы докладов, 19 – 21 апреля 2011 года, г. Москва – Т. 2011 – С.72.

41. Дербенёв А.В. Синтез нанокристаллического карбида кремния / Дербенёв А.В., Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2012, Направление №1 «Инновационные ядерные технологии», Секция «Функциональные ультрадисперсные (нано-) материалы в атомной отрасли», 30 января - 04 февраля 2012, Москва – 2012. – С.181.

42. Сахаров К.А. Цитратный синтез нанокристаллического $La_2Zr_2O_7$ / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2012, Направление №1 «Инновационные ядерные технологии», Секция «Функциональные ультрадисперсные (нано-) материалы в атомной отрасли», 30 января - 04 февраля 2012, Москва – 2012. – С.182.

43. Симоненко Н.П. Синтез нанокристаллических тугоплавких оксидов с использованием ацетилацетонатов металлов / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2012, Направление №1 «Инновационные ядерные технологии», Секция «Функциональные ультрадисперсные (нано-) материалы в атомной отрасли», 30 января - 04 февраля 2012, Москва – 2012. – С.182.

44. Симоненко Е.П. Синтез тугоплавких оксидов и карбидов металлов с использованием золь-гель метода / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов

- Н.Т. // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012», 18 – 20 сентября 2012 года, г. Севастополь, Украина – 2012. – С.102.
45. Симоненко Н.П. Получение тонких плёнок иттрий-алюминиевого граната по методу золь-гель / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012», 18 – 20 сентября 2012 года, г. Севастополь, Украина Украина – 2012. – С.117.
46. Симоненко Н.П. Синтез высокодисперсного $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ по методу золь-гель/Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012», 18 – 20 сентября 2012 года, г. Севастополь, Украина – 2012. – С.118.
47. Симоненко Е.П. Исследование процесса гелеобразования при синтезе высокодисперсного карбида кремния через золь-гель технику / Симоненко Е.П., Дербенёв А.В., Николаев В.А., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенков Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н. // Международная научно-техническая конференция “Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России”, Москва, 25-27 июня 2012 – 2012. – С.6У.03.
48. Симоненко Н.П. Получение тонких плёнок иттрийстабилизированного оксида циркония по методу золь-гель / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Международная научно-техническая конференция “Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России”, Москва, 25-27 июня 2012 – 2012. – С.6С.13.
49. Симоненко Н.П. Получение тонких плёнок оксида алюминия методом золь-гель / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // V Всероссийская конференция (с международным участием) “Химия поверхности и нанотехнология”, Санкт-Петербург-Хилово, 24 - 30 сентября 2012 – 2012. – С.110–111.
50. Дербенёв А.В. Получение тонких плёнок карбида кремния по методу золь-гель / Дербенёв А.В., Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г.,

- Кузнецов Н.Т. // Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям, 24 – 26 апреля 2012, Санкт-Петербург – 2012. – С.30–31.
51. Сахаров К.А. Синтез высокодисперсного $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ по методу Печини / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // XXII Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям, 24–26 апреля 2012, Санкт-Петербург – 2012. – С.111–113.
52. Симоненко Н.П. Получение тонких плёнок иттрий-стабилизированного оксида циркония-гафния по методу золь-гель / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // XXII Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям, 24 – 26 апреля 2012, Санкт-Петербург – 2012. – С.117–119.
53. Симоненко Н.П. Получение тонких плёнок ZrO_2 по методу золь-гель / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «СИГМА», 14-22 мая 2012, Омск – 2012. – С.292.
54. Дербенев А.В. Исследование влияния условий синтеза на свойства высокодисперсного карбида кремния с использованием золь-гель метода / Дербенев А.В., Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // 15th Scientific Youth School “Physics and technology of micro- and nanosystem. Silicon Carbide and Related Materials”, Saint- Petersburg, 2012, (02.09.2012) – 2012. – С.42.
55. Симоненко Н.П. Влияние содержания углерода в высокодисперсной системе “ TiO_2 - С” на дисперсность карбида титана при его синтезе золь-гель методом / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Николаев В.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // VII Всероссийская Школа-Конференция Молодых Ученых “Теоретическая и Экспериментальная Химия Жидкофазных Систем” (Крестовские Чтения), тезисы докладов, 12-16 ноября 2012 г. Иваново – 2012. – С.164–165.
56. Симоненко Н.П. Применение компьютерной микротомографии для контроля процесса получения функционально-градиентного композиционного материала $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$ / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Труды Первой всероссийской научной конференции «Практическая микротомография», 5-7 декабря 2012, Казань – 2012. – С.116–120.

57. Дербенёв А.В. Исследование процесса гелеобразования при синтезе нанокристаллического карбида кремния через золь-гель технику / Дербенёв А.В., Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // II Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы доклада, 17 – 19 апреля 2012 года, г. Москва – 2012. – С.21.
58. Николаев В.А. Получение высокодисперсной смеси «TiO₂-C» для синтеза Ti₃SiC₂ / Николаев В.А., Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // II Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы доклада, 17 – 19 апреля 2012 года, г. Москва – 2012. – С.64.
59. Сахаров К.А. Влияние соотношения этиленгликоля и лимонной кислоты на свойства продукта при цитратном синтезе La₂Zr₂O₇ / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // II Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы доклада, 17 – 19 апреля 2012 года, г. Москва – 2012. – С.74.
60. Симоненко Н.П. Исследование стадии гелеобразования при синтезе иттрий-стабилизированного оксида циркония методом золь-гель / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // II Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы доклада, 17 – 19 апреля 2012 года, г. Москва – 2012. – С.78.
61. Симоненко Е.П. Получение тонких пленок высокодисперсного кремния через газозольное разложение перхлорсиланов / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гращенко Д.В., Каблов Е.Н., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // XLVII Школа ФГБУ «ПНЦ» по физике конденсированного состояния ФКС-2013, сборник тезисов и список участников, 11-15 марта 2013 г., Санкт-Петербург – 2013. – С.53.
62. Симоненко Н.П. Золь-гель синтез нанокристаллического оксида ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃ с биоморфной структурой / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // XLVII Школа ФГБУ «ПНЦ» по физике конденсированного состояния ФКС-2013, сборник тезисов и список участников, 11-15 марта 2013 г., Санкт-Петербург – 2013. – С.54.
63. Дербенёв А.В. Исследование процесса гидролиза при синтезе высокодисперсного оксида кремния золь-гель методом / Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П.,

- Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов, 16 – 18 апреля 2013 года, г. Москва – 2013. – С.33.
64. Николаев В.А. Исследование процесса гелеобразования при золь-гель синтезе нанокристаллического оксида титана / Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов, 16 – 18 апреля 2013 года, г. Москва – 2013. – С.90.
65. Сахаров К.А. Синтез высокодисперсного цирконата лантана гликоль-цитратным методом / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов, 16 – 18 апреля 2013 года, г. Москва – 2013. – С.114–115.
66. Симоненко Н.П. Синтез золь-гель методом высокодисперсных тугоплавких оксидов: ZrO_2 , $Y_2O_3-ZrO_2$, $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$, $Al_5Y_3O_{12}$, $Fe_5Y_3O_{12}$ / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов, 16 – 18 апреля 2013 года, г. Москва – 2013. – С.120–121.
67. Симоненко Е.П. Получение карбидокремниевых покрытий с использованием тетракис(трихлорсилил)метана / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов, 16 – 18 апреля 2013 года, г. Москва – 2013. – С.122–123.
68. Sevastyanov V.G. Synthesis, study of the vaporization processes and thermodynamic properties of $Y_3Al_5O_{12}$ in the temperature range 2200-2800 K / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. // XIX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia. Abstracts, Moscow, 24-28.06.2013 – 2013. – С.159.
69. Simonenko E. Production of the Nanostructured Thin Films of Yttrium Iron Garnet by Sol-Gel Technology / Simonenko E., Sevastyanov V., Simonenko N., Kuznetsov N. // XVII International Sol-Gel Conference, 25-30 Aug. 2013, Madrid, Spain, Book of Abstracts, P-D-41 – 2013. – С.342.
70. Николаев В.А. Исследование процесса гидролиза $[Ti(C_4H_9)_4-x(C_5H_7O_2)_x]$ при золь-гель синтезе нанокристаллического оксида титана / Николаев В.А., Симоненко

Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», Крестовские чтения, 7-11.10.13, Иваново–2013. – С.147–148.

71. Дербенёв А.В. Исследование процесса гидролиза ТЭОС при синтезе высокодисперсного оксида кремния / Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», Крестовские чтения, 7-11.10.13, Иваново – 2013. – С.148–149.

72. Симоненко Н.П. Получение термостойкого пористого материала $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ золь-гель методом / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Сборник трудов Российской конференции (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных наносистем», 7–9 октября 2013 года, Санкт-Петербург – 2013. – С.92.

73. Симоненко Н.П. Влияние содержания иттрия на процесс золь-гель синтеза оксида циркония и итрий-стабилизированного оксида циркония / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // X Международное Курнаковское Сопровождение по физико-химическому анализу, Самара, 01-05.07.2013, сборник трудов в 2 томах. Том 2 – 2013. – С.286–289.

74. Симоненко Е.П. Исследование процесса синтеза нанокристаллического сложного карбида тантала-циркония / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014. 27.01.-01.02.2014, Аннотации докладов. В 3 томах. Т.1, М. НИЯУ МИФИ – 2014. – С.220.

75. Симоненко Н.П. Золь-гель синтез микротрубок оксида циркония / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014. Аннотации докладов. В 3 томах. Т.1, М. НИЯУ МИФИ – 2014. – С.220.

76. Симоненко Н.П. Закономерности изменения структуры от условий золь-гель синтеза оксида состава 15мол.% Y_2O_3 – 60мол.% ZrO_2 – 25мол.% HfO_2 / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Копица Г.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Сборник тезисов и список участников XLVIII Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2014, 10-15 марта 2014 г., Санкт-Петербург, Гатчина – 2014. – С.34.

77. Горобцов Ф.Ю. Золь-гель синтез оксидов состава $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ с использованием β -дикетонатов металлов / Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 15 – 18 апреля 2014 года, г. Москва, тезисы докладов – 2014. – С.45.
78. Дербенёв А.В. Изучение процесса гелеобразования при золь-гель синтезе диоксида кремния / Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 15 – 18 апреля 2014 года, г. Москва, тезисы докладов – 2014. – С.53.
79. Никитина А.В. Получение пористой нанокристаллической керамики на основе карбида титана / Никитина А.В., Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Суриков П.В., Шембель Н.Л., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 15 – 18 апреля 2014 года, г. Москва, тезисы докладов – 2014. – С.98–99.
80. Николаев В.А. Факторы, влияющие на кинетику гелеобразования при золь-гель синтезе диоксида титана / Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 15 – 18 апреля 2014 года, г. Москва, тезисы докладов – 2014. – С.100.
81. Сахаров К.А. Изучение процесса кристаллизации оксидов $Gd_2Zr_2-xHf_xO_7$ при синтезе гликоль-цитратным методом / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 15 – 18 апреля 2014 года, г. Москва, тезисы докладов – 2014. – С.114–115.
82. Симоненко Н.П. Получение пористого порошка оксида циркония, стабилизированного иттрием, с применением золь-гель технологии / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 15 – 18 апреля 2014 года, г. Москва, тезисы докладов – 2014. – С.117.
83. Симоненко Н.П. Золь-гель синтез нанокристаллического оксида 15 мол.% Y_2O_3 -25 мол.% HfO_2 -60 мол.% ZrO_2 как компонента высокотемпературных композиционных материалов / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. //

Труды IV Всероссийской Научной Молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма»: Исследования, Инновации, Технологии», 12-18 мая, 2014, Омск–2014. – С.322.

84. Симоненко Н.П. Изучение процесса кристаллизации при золь-гель синтезе высокодисперсного оксида $60\% \text{ZrO}_2\text{-}25\% \text{HfO}_2\text{-}15\% \text{Y}_2\text{O}_3$ / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Копица Г.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», Иваново, Россия, 24-27.06.2014 – 2014. – С.117–118.

85. Сахаров К.А. Изучение процесса кристаллизации оксидов $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ при синтезе гликоль-цитратным методом / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», Иваново, Россия, 24-27.06.2014 – 2014. – С.136.

86. Николаев В.А. Изучение процесса кристаллизации при золь-гель синтезе диоксида титана / Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», Иваново, Россия, 24-27.06.2014 – 2014. – С.147–148.

87. Дербенев А.В. Влияние давления на процесс кристаллизации при золь-гель синтезе высокодисперсного карбида кремния / Дербенев А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», Иваново, Россия, 24-27.06.2014 – 2014. – С.152–153.

88. Севастьянов В.Г. Золь-гель синтез тугоплавких оксидов и карбидов как компонентов высокотемпературных композиционных материалов и покрытий / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2014», 8-12 сентября 2014 г, Суздаль – 2014. – С.8–9.

89. Симоненко Н.П. Золь-гель синтез оксидов в системе $Y_2O_3-ZrO_2$ с использованием ацетилацетонатов металлов / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2014», 8-12 сентября 2014 г, Суздаль – 2014. – С.30.
90. Симоненко Е.П. Получение наноструктурированной карбидокремниевой керамики с применением золь-гель метода / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2014», 8-12 сентября 2014 г, Суздаль – 2014. – С.55–56.
91. Горобцов Ф.Ю. Исследование процесса гелеобразования при золь-гель синтезе оксидов состава $Y_3Fe_5 xAl_xO_{12}$ / Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2014», 8-12 сентября 2014 г, Суздаль – 2014. – С.92.
92. Сахаров К.А. Золь-гель синтез диоксида титана на поверхности частиц цирконата лантана / Сахаров К.А., Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2014», 8-12 сентября 2014 г, Суздаль – 2014. – С.92–93.
93. Дербенев А.В. Получение пористой керамики на основе карбида кремния / Дербенев А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2014», 8-12 сентября 2014 г, Суздаль – 2014. – С.93.
94. Попов В.С. Тонкие пленки наноструктурированного оксида циркония, стабилизированного иттрием, для хемосенсорика / Попов В.С., Симоненко Н.П., Мокрушин А.С.,

Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2014», 8-12 сентября 2014 г, Суздаль – 2014. – С.129.

95. Николаев В.А. Факторы, влияющие на процесс гелеобразования при золь-гель синтезе нанокристаллического карбида титана / Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2014», 8-12 сентября 2014 г, Суздаль – 2014. – С.166–167.

96. Simonov-Emelyanov I.D. Polymeric composites for preparation of niobium-tantalum carbides and their solid solutions / Simonov-Emelyanov I.D., Shembel N.L., Cherevko V.I., Nikitina A.V., Drobot D.V., Lebedeva E.N., Nikishina E.E., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2014», Abstracts, September 22–26, 2014, Zvenigorod – 2014. – С.304.

97. Simonenko N.P. Sol-Gel Synthesis of Porous Powder $Y_3Al_5O_{12}$ / Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // XII International conference on nanostructured materials. Abstracts. 13-18 July 2014, Moscow – 2014. – С.395.

98. Севастьянов В.Г. Керамические ультравысокотемпературные материалы состава HfB_2-SiC и исследование их поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Кузнецов Н.Т. // Сборник Материалов V Международной Конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 6 - 10 октября 2014, г. Суздаль – 2014. – С.169–171.

99. Симоненко Н.П. Изучение процесса деструктивного замещения $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы в растворе ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 6-10 октября 2014, Казань – 2014. – С.433.

100. Симоненко Н.П. Золь-гель технология получения наноструктурированной пленки оксида 8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 в качестве газочувствительного материала химических сенсоров / Симоненко Н.П., Попов В.С., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов XXII Всероссийского совещания по неорганическим и органосиликатным покрытиям, 17-19 ноября 2014, Санкт-Петербург – 2014. – С.78–79.
101. Копица Г.П. Закономерности изменения мезоструктуры оксида состава 8 мол.% Y_2O_3 -92 мол.% ZrO_2 при термической обработке ксерогеля / Копица Г.П., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т., Almasy L. // Тезисы докладов XXII Всероссийского совещания по неорганическим и органосиликатным покрытиям, 17-19 ноября 2014, Санкт-Петербург – 2014. – С.145–146.
102. Горобцов Ф.Ю. Влияние состава оксидов $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ на их свойства и процесс синтеза / Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т., Ефимов Н.Н. // V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 14 – 17 апреля 2015 г., г. Москва, тезисы докладов – 2015. – С.53–54.
103. Дербенёв А.В. Влияние скорости гелеобразования на свойства продукта при золь-гель синтезе высокодисперсного карбида кремния / Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 14 – 17 апреля 2015 г., г. Москва, тезисы докладов – 2015. – С.59–60.
104. Николаев В.А. Получение тонких плёнок оксида титана с применением золь-гель технологии / Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 14–17 апреля 2015 г., г. Москва, тезисы докладов – 2015. – С.148–149.
105. Сахаров К.А. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных оксидов состава $La_xGd_{2-x}Hf_2O_7$ и их свойства / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 14 – 17 апреля 2015 г., г. Москва, тезисы докладов – 2015. – С.179–180.
106. Симоненко Н.П. Получение тонких плёнок ZrO_2 и 8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 с применением золь-гель технологии / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 14–17 апреля 2015 г., г. Москва, тезисы докладов – 2015. – С.181–182.

107. Симоненко Н.П. Получение функционально-градиентных высокотемпературных керамоматричных композиционных материалов с применением золь-гель технологии / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // В сборнике «Новые материалы, технологии и приборы для космической техники», под ред. И.Г. Ассовского, А.А. Берлина, Москва, Черноголовка, ИХФ РАН, 2015, (7-ая Международная конференция «Космический вызов XXI века. Новые материалы, технологии и приборы для – 2015. – С.37–39.

108. Симоненко Е.П. Ультравысокотемпературные керамические материалы состава $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (10, 15 и 20 об. %) и их поведение под воздействием потока диссоциированного воздуха / Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // В сборнике «Новые материалы, технологии и приборы для космической техники», под ред. И.Г. Ассовского, А.А. Берлина, Москва, Черноголовка, ИХФ РАН, 2015, (7-ая Международная конференция «Космический вызов XXI века. Новые материалы, технологии и приборы для – 2015. – С.64–67.

109. Симоненко Н.П. Золь-гель синтез оксидной матрицы в объеме пористых каркасов с использованием гетеролигандных координационных соединений $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x(\text{iC}_5\text{H}_11\text{O})_y]$ (где М – Zr, Hf, Y) / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», 29.06.2015-03.07.2015, Иваново–2015. – С.237–238.

110. Симоненко Н.П. Золь-гель технология получения композиционного порошка типа «SiC-ядро/ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -оболочка» / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», 29.06.2015-03.07.2015, Иваново–2015. – С.238–239.

111. Горобцов Ф.Ю. Синтез алкоксоацетилацетонатов металлов как прекурсоров оксида $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международ-

ным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», 29.06.2015-03.07.2015, Иваново – 2015. – С.243.

112. Николаев В.А. Влияние состава координационной сферы комплексов $[Ti(C_5H_7O_2)_x(C_4H_9O)_{4-x}]$ на процесс их гидролиза в присутствии полимера / Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», 29.06.2015-03.07.2015, Иваново – 2015. – С.244.

113. Сахаров К.А. Влияние лимонной кислоты и этиленгликоля на процесс гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов $LaxGd_{2-x}Zr_2O_7$ и их свойства / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», 29.06.2015-03.07.2015, Иваново – 2015. – С.247.

114. Дербенев А.В. Влияние концентрации катализатора на процесс гидролиза ТЭОС в присутствии полимера / Дербенев А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», 29.06.2015-03.07.2015, Иваново – 2015. – С.293–293.

115. Симоненко Е.П. Эволюция мезоструктуры высокодисперсного иттрий-алюминиевого граната при золь-гель синтезе / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Копица Г.П., Almasy L., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // III Совецание по малоугловому рассеянию нейтронов “МУРомец – 2015”, 24-25.09.15, Гатчина, Ленинградской области – 2015.

116. Симоненко Е.П. Новые подходы к синтезу компонентов для создания ультравысокотемпературных материалов / Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Кузнецов Н.Т. // Международный научный форум молодых ученых «Наука будущего – наука молодых», 29.09.15-02.10.15, Севастополь – 2015.

117. Симоненко Н.П. Применение золь-гель технологии при создании высокотемпературных керамоматричных композиционных материалов авиационного назначения / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Междисциплинарный молодежный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015». Сборник материалов, секция «Материалы нового поколения для авиационно-космической техники», 20.10.15, Санкт-Петербург – 2015. – С.52–55.
118. Симоненко Е.П. Золь-гель синтез нанокристаллического $ZrTiO_4$ как перспективного материала для химических газовых сенсоров / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015. Тезисы докладов. 24-26 ноября 2015 г, Санкт-Петербург – 2015. – С.49–50.
119. Симоненко Н.П. Золь-гель технология получения оболочек тугоплавких оксидов на поверхности наночастиц карбида кремния / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015. Тезисы докладов. 24-26 ноября 2015 г, Санкт-Петербург – 2015. – С.69.
120. Дербенёв А.В. Получение пористой нанокристаллической SiC-керамики с применением золь-гель технологии / Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Всероссийская молодёжная конференция с международным участием “Химическая технология функциональных наноматериалов”. Сборник материалов. 26-27 ноября 2015 г., Москва – 2015. – С.75.
121. Мокрушин А.С. Влияние условий кристаллизации на сенсорные свойства тонких наноструктурированных плёнок диоксида циркония, содержащего 8 мольных % оксида иттрия (8YSZ) / Мокрушин А.С., Симоненко Н.П., Попов В.С., Симоненко Е.П., Васильев А.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Всероссийская молодёжная конференция с международным участием “Химическая технология функциональных наноматериалов”. Сборник материалов. 26-27 ноября 2015 г., Москва – 2015. – С.143–145.
122. Сахаров К.А. Гликоль-цитратный синтез нанокристаллических оксидов состава $La_xGd_{2-x}Zr_2O_7$ и получение керамических материалов на их основе / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Всероссийская

молодёжная конференция с международным участием “Химическая технология функциональных наноматериалов”. Сборник материалов. 26-27 ноября 2015 г., Москва – 2015. – С.178–179.

123. Симоненко Н.П. Влияние условий гелеобразования на структуру композиционных материалов при золь-гель синтезе в их объёме оксидной матрицы / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Всероссийская молодёжная конференция с международным участием “Химическая технология функциональных наноматериалов”. Сборник материалов. 26-27 ноября 2015 г., Москва – 2015. – С.185.

124. Николаев В.А. Влияние условий гидролиза прекурсоров на свойства получаемой высокодисперсной смеси «TiO₂-С» / Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Всероссийская молодёжная конференция с международным участием “Химическая технология функциональных наноматериалов”. Сборник материалов. 26-27 ноября 2015 г., Москва – 2015. – С.239.

125. Симоненко Н.П. Направленное формирование высокотемпературных керамоматричных композиционных материалов авиационного назначения с применением золь-гель технологии / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Научная конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов. Программа и аннотации докладов, 4-5 марта 2016, Санкт-Петербург – 2016. – С.36.

126. Симоненко Н.П. Золь-гель технология как метод направленного формирования композиционных материалов с заданной структурой / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов, 12–15 апреля 2016 г., Москва–2016. –С.202–203.

127. Сахаров К.А. Влияние концентрации восстановителя и окислителя на процесс гликоль-цитратного синтеза оксидов состава $LaxGd_{2-x}Zr_2O_7$ / Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов, 12–15 апреля 2016 г., Москва – 2016. – С.198–199.

Список сокращений и условных обозначений

В настоящей работе приведены следующие термины с соответствующими определениями:

Золь-гель техника – способ получения высокодисперсных оксидов через стадии образования свободно дисперсной системы – золя, который далее подвергается гелеобразованию, т.е. формируется связно дисперсная система.

Синтез по методу Печини, горения, сжигания, цитратный метод, гликоль-цитратный метод – метод синтеза путем взаимодействия нитратов солей и органических комплексообразователей (чаще всего лимонной кислоты), иногда при дополнительном введении многоатомных спиртов (этиленгликоля, глицерина и других), упариванием с последующей экзотермической окислительно-восстановительной реакцией, позволяющей синтезировать порошки сложных оксидов металлов с малой насыпной плотностью.

Метод БЭТ (метод Брюнера-Эммета-Теллера (BET, Brunauer-Emmett-Teller) – метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции, используется для определения площади удельной поверхности по увеличению массы образца или уменьшению объема газа (чаще всего азота) при его сорбции при низкой температуре (77 К).

Метод БДХ (метод Баррета-Джойнера-Халенды (BJH, Barret-Joynner-Halenda) – метод расчета распределения пор по размерам в пористом материале по изотермам адсорбции или десорбции.

В настоящей работе применяются следующие сокращения:

УНТС – ультравысокотемпературные керамические материалы;

ВТКМК – высокотемпературный керамоматричный композит;

ДТА/ТГА – дифференциально-термический анализ, совмещенный с термогравиметрическим определением;

ИАГ (YAG) – иттрий-алюминиевый гранат $Al_5Y_3O_{12}$;

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТБП – термобарьерные покрытия;

УККМ – углерод-керамический композиционный материал;

CAS – Chemical Abstracts Service;

C/C-SiC- и C/SiC-композит – углерод/углеродный с приповерхностным упрочнением карбидом кремния и углерод/карбидокремниевый – композит;

EBC – environmental barrier coatings, защитные барьерные покрытия;

NITE-процесс - Nano-powder Infiltrated Transient Eutectic-phase, метод изготовления с применением наноразмерного карбида кремния;

YSZ – иттрийстабилизированный оксид циркония; 8YSZ/3YSZ – диоксид циркония, стабилизированный иттрием 8/3 мол. % Y_2O_3 ;

YSZH – стабилизированный иттрием сложный оксид циркония-гафния;

S – удельная площадь поверхности;

L – размер ОКР (кристаллитов), определенный по методу Шерера;

МУРН, УМУРН – малоугловое рассеяние нейтронов, ультрамалоугловое рассеяние нейтронов.

Список литературы

1. Savino R. Arc-jet testing on HfB₂ and HfC-based ultra-high temperature ceramic materials/Savino R., Stefano Fumo M. De, Silvestroni L., Sciti D. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 28 – № 9 – P.1899–1907.
2. Opeka M.M. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience/Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V.39 – №19 – P.5887–5904.
3. Tang S. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites / Tang S., Deng J., Wang S., Liu W., Yang K. // *Mater. Sci. Eng.: A* – 2007. – V. 465 – № 1-2 – P.1–7.
4. Li L. Preparation and properties of 2D C/SiC–ZrB₂–TaC composites / Li L., Wang Y., Cheng L., Zhang L. // *Ceram. Int.* – 2011. – V. 37 – № 3 – P.891–896.
5. Li J.P. Properties and Microstructure of an HfB₂-HfC-SiC Ultra High Temperature Ceramics/Li J.P., Meng S.H., Han J.C., Zhang X.H. // *Key Eng. Mater.* – 2008. – V. 368-372 – P.1761–1763.
6. Gasch M. Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics / Gasch M., Ellerby D., Irby E., Beckman S., Gusman M., Johnson S. // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V.39 – № 19 – P.5925–5937.
7. Zhang X. Ablation behavior of ZrB₂–SiC ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions / Zhang X., Hu P., Han J., Meng S. // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68 – № 7-8 – P.1718–1726.
8. Han J. Oxidation-resistant ZrB₂–SiC composites at 2200°C / Han J., Hu P., Zhang X., Meng S., Han W. // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68 – № 3-4 – P.799–806.
9. Zuo F. Ablative property of laminated ZrB₂–SiC ceramics under oxy acetylene torch / Zuo F., Cheng L., Xiang L., Zhang L., Li L. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 4 – P.4627–4631.
10. Marschall J. Temperature Jump Phenomenon During Plasmatron Testing of ZrB₂-SiC Ultra High Temperature Ceramics / Marschall J., Pejakovic D., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Panerai F., Chazot O. // *J. Thermophys. Heat Transf.* – 2012. – V. 26 – № 4 – P.559–572.
11. Glass D. Physical Challenges and Limitations Confronting the Use of UHTCs on Hypersonic Vehicles Reston. Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2011.
12. Wang C.R. Thermal stability of refractory carbide/boride composites / Wang C.R., Yang J.-M., Hoffman W. // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. – V. 74 – № 3 – P.272–281.
13. Squire T.H. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications / Squire T.H., Marschall J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 30 – № 11 – P.2239–2251.
14. Monteverde F. Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications / Monteverde F., Bellosi A., Scatteia L. // *Mater. Sci. Eng.: A* – 2008. – V. 485 – № 1-2 – P.415–421.
15. Justin J.F. Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability / Justin J.F., Janowski A. // *J. Aerospace Lab.* – 2011. – V. 3 – № AL03-08 – 11 C.

16. Jin X. Ablation behavior of ZrB₂-SiC sharp leading edges / Jin X., He R., Zhang X., Hu P. // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – V. 566 – P.125–130.
17. Monteverde F. ZrB₂-SiC Sharp Leading Edges in High Enthalpy Supersonic Flows / Monteverde F., Savino R. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95 – № 7 – P.2282–2289.
18. Savino R. Arc-jet testing of ultra-high-temperature-ceramics / Savino R., Stefano Fumo M. De, Patema D., Maso A. Di, Monteverde F. // *Aerosp. Sci. Technol.* – 2010. – V. 14 – № 3 – P.178–187.
19. Zhang X. The addition of lanthanum hexaboride to zirconium diboride for improved oxidation resistance / Zhang X., Hu P., Han J., Xu L., Meng S. // *Scr. Mater.* – 2007. – V. 57 – № 11 – P.1036–1039.
20. Johnson S.M. Ultra High Temperature Ceramics: Issues and Prospects / Johnson S.M., Gasch M.J., Squire T.H., Lawson J.W., Stackpoole M.M., Gusman M.I. // *High Temperature Ceramic Materials and Composites*. Ed. W. Krenkel, J. Lamon. Proc. 7th Internat. Conf. High Temper. Cer. Matrix Comp. (HT-CMC7). – 2010. – P.819–831.
21. Jacobson N.S. Active Oxidation of SiC / Jacobson N.S., Myers D.L. // *Oxid. Met.* – 2011. – V.75 – №1–2 – P.1–25.
22. Schneider B. A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide / Schneider B., Guette A., Naslain R., Cataldi M., Costecalde A. // *J. Mater. Sci.* – 1998. – V.33 – № 2 – P.535–547.
23. Wang J. Theoretical Investigation for the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide / Wang J., Zhang L., Zeng Q., Vignoles G.L., Guette A. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91 – № 5 – P.1665–1673.
24. Jacobson N. Oxidation Transitions for SiC Part I. Active-to-Passive Transitions / Jacobson N., Harder B., Myers D. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 96 – № 3 – P.838–844.
25. Harder B. Oxidation Transitions for SiC Part II. Passive-to-Active Transitions / Harder B., Jacobson N., Myers D. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 96 – № 2 – P.606–612.
26. Monteverde F. Dynamic oxidation of ultra-high temperature ZrB₂-SiC under high enthalpy supersonic flows / Monteverde F., Savino R., Stefano Fumo M. De // *Corrosion Sci.* – 2011. – V. 53 – № 3 – P.922–929.
27. Johnson S. Recent Developments in Ultra High Temperature Ceramics at NASA Ames Reston / Gasch M., Lawson J.W., Gusman M., Stackpoole M. // 16th AIAA/DLR/DGLR Int. Space Planes and Hypersonic Syst. and Technol. Conf. – Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics – 2009. – AIAA 2009–7219.
28. Tului M. Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics / Tului M., Marino G., Valente T. // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201 – № 5 – P.2103–2108.
29. Guo S. Effect of thermal exposure on strength of ZrB₂-based composites with nano-sized SiC particles / Guo S., Yang J., Tanaka H., Kagawa Y. // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68 – № 14 – P.3033–3040.

30. Monteverde F. Plasma wind tunnel testing of ultra-high temperature ZrB_2 -SiC composites under hypersonic re-entry conditions / Monteverde F., Savino R., Fumo M.D.S., Maso A. Di // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V.30 – № 11 – P.2313–2321.
31. Andreani A.-S. Oxidation test, in a solar furnace above 2300 K in Air, on ZrB_2 -SiC materials / Andreani A.-S., Rebillat F., Poulon-Quintin A. // *High Temperature Ceramic Materials and Composites*. Ed. W.Krenkel, J.Lamon. Proc. 7th Internat. Conf. High Temper. Cer. Matrix Comp. (HT-CMC 7). – 2010. – P. 840-845.
32. Gasch M. Physical characterization and arcjet oxidation of hafnium-based ultra high temperature ceramics fabricated by hot pressing and field-assisted sintering / Gasch M., Johnson S. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V.30 – № 11 – P.2337–2344.
33. Hwang S.S. Improved processing and oxidation-resistance of ZrB_2 ultra-high temperature ceramics containing SiC nanodispersoids / Hwang S.S., Vasiliev A.L., Padture N.P. // *Mater. Sci. Eng.: A* – 2007. – V.464 – № 1-2 – P.216–224.
34. Marschall J. High-enthalpy test environments, flow modeling and in situ diagnostics for characterizing ultra-high temperature ceramics / Marschall J., Fletcher D.G. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 30 – № 11 – P.2323–2336.
35. Parthasarathy T.A. Modeling Oxidation Kinetics of SiC-Containing Refractory Diborides / Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Cinibulk M.K. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95 – № 1 – P.338–349.
36. Eakins E. Toward Oxidation-Resistant ZrB_2 -SiC Ultra High Temperature Ceramics / Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. // *Metall. Mater. Trans. A* – 2011. – V. 42 – № 4 – P.878–887.
37. Scatteia L. Effect of the Machining Method on the Catalytic and Emissivity of ZrB_2 and ZrB_2 -HfB₂-Based Ceramics / Scatteia L., Alfano D., Monteverde F., Sans J.-L., Balat-Pichelin M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91 – № 5 – P.1461–1468.
38. Monteverde F. Stability of ultra-high-temperature ZrB_2 -SiC ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions / Monteverde F., Savino R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 27 – № 16 – P.4797–4805.
39. Fahrenholtz W.G. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics / Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. // *Int. Mater. Rev.* – 2012. – V. 57 – № 1 – P.61–72.
40. Sciti D. Aerothermal behaviour of a SiC fibre-reinforced ZrB_2 sharp component in supersonic regime / Sciti D., Savino R., Silvestroni L. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 8 – P.1837–1845.
41. Wuchina E. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications / Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. // *Electrochem. Soc. Interface.* – 2007. – P.30–36.
42. Gao D. Oxidation of zirconium diboride–silicon carbide ceramics under an oxygen partial pressure of 200 Pa: Formation of zircon / Gao D., Zhang Y., Fu J., Xu C., Song Y., Shi X. // *Corrosion Sci.* – 2010. – V.52 – № 10 – P.3297–3303.

43. Enneti R.K. Taguchi analysis on the effect of process parameters on densification during spark plasma sintering of $\text{HfB}_2\text{-20SiC}$ / Enneti R.K., Carney C., Park S.-J., Atre S. V. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2012. – V.31 – P.293–296.
44. Tului M. Effects of heat treatments on oxidation resistance and mechanical properties of ultrahigh temperature ceramic coatings / Tului M., Lionetti S., Pulci G., Rocca E., Valente T., Marino G. // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – V. 202 – № 18 – P.4394–4398.
45. Playez M. Optical Emission Spectroscopy During Plasmatron Testing of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ Ultrahigh-Temperature Ceramic Composites / Playez M., Fletcher D.G., Marschall J., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhu S. // *J. Thermophys. Heat Transf.* – 2009. – V. 23 – № 2 – P.279–285.
46. Marschall J. Oxidation of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ Ultrahigh-Temperature Ceramic Composites in Dissociated Air / Marschall J., Pejakovic D.A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhu S., Ridge J., Fletcher D.G., Asma C.O., Thoemel J. // *J. Thermophys. Heat Transf.* – 2009. – V. 23 – № 2 – P.267–278.
47. Alfano D. Microstructural characterization of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ based UHTC tested in the MESOX plasma facility / Alfano D., Scatteia L., Monteverde F., Bêche E., Balat-Pichelin M. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V.30 – № 11 – P.2345–2355.
48. Scatteia L. Catalytic and Radiative Behaviors of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ Ultrahigh Temperature Ceramic Composites / Scatteia L., Borrelli R., Cosentino G., Beche E., Sans J.-L., Balat-Pichelin M. // *J. Spacecr. Rockets* – 2006. – V.43 – № 5 – P.1004–1012.
49. Marschall J. Catalytic Atom Recombination on ZrB_2/SiC and HfB_2/SiC Ultrahigh-Temperature Ceramic Composites / Marschall J., Chamberlain A., Crunkleton D., Rogers B. // *J. Spacecr. Rockets* – 2004. – V.41 – № 4 – P.576–581.
50. Levine S.R. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aer propulsion use / Levine S.R., Opila E.J., Halbig M.C., Kiser J.D., Singh M., Salem J.A. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2002. – V. 22 – № 14-15 – P.2757–2767.
51. Paul A. UHTC composites for hypersonic applications / Paul A., Jayaseelan D.D., Venugopal S., Zapata-Solvas E., Binner J., Vaidyanathan B., Heaton A., Brown P., Lee W.E. // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2012. – V.91 – № 1 – P.22–29.
52. Li N. Effects of oxygen partial pressure and atomic oxygen on the microstructure of oxide scale of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites at 1500°C / Li N., Hu P., Zhang X., Liu Y., Han W. // *Corrosion Sci.* – 2013. – V. 73 – P.44–53.
53. Fahrenholtz W.G. Thermodynamic Analysis of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ Oxidation: Formation of a SiC-Depleted Region / Fahrenholtz W.G. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 90 – № 1 – P.143–148.
54. Parthasarathy T.A. Thermal and Oxidation Response of UHTC Leading Edge Samples Exposed to Simulated Hypersonic Flight Conditions / Parthasarathy T.A., Petry M.D., Cinibulk M.K., Mathur T., Gruber M.R. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 96 – № 3 – P.907–915.
55. Li J. Thermochemical and Mechanical Stabilities of the Oxide Scale of ZrB_2+SiC and Oxygen Transport Mechanisms / Li J., Lenosky T.J., Först C.J., Yip S. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91 – № 5 – P.1475–1480.

56. Sevast'yanov V.G. Production of ultrahigh temperature composite materials $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ and the study of their behavior under the action of a dissociated air flow / Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papy nov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg Chem.* – 2013. – V. 58 – № 11 – P.1269–1276.
57. Paul A. UHTC–carbon fibre composites: Preparation, oxy acetylene torch testing and characterisation / Paul A., Venugopal S., Binner J.G.P., Vaidhy anathan B., Heaton A.C.J., Brown P.M. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 2 – P.423–432.
58. Yao X.-Y. A $\text{SiC/ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites / Yao X.-Y., Li H.-J., Zhang Y.-L., Ren J.-J., Yao D.-J., Tao J. // *Corrosion Sci.* – 2012. – V. 57 – P.148–153.
59. Xiang Y. Preparation of UHTC based coatings for C–SiC composites by slurry and CVD / Xiang Y., Li W., Wang S., Chen Z.-H. // *Mater. Technol.* – 2012. – V. 27 – № 3 – P.257–260.
60. Tului M. Silicon carbide based plasma sprayed coatings / Tului M., Giambi B., Lionetti S., Pulci G., Sarasini F., Valente T. // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – V. 207 – P.182–189.
61. Zou X. $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating to protect carbon/carbon composites against ablation / Zou X., Fu Q., Liu L., Li H., Wang Y., Yao X., He Z. // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – V. 226 – P.17–21.
62. Li Q. Fabrication and properties of 3-D $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ composites via polymer infiltration and pyrolysis / Li Q., Dong S., Wang Z., Shi G. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 5 – P.5937–5941.
63. Yang X. ZrB_2/SiC as a protective coating for C/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties and anti-ablation property / Yang X., Wei L., Song W., Zhang B.-F., Chen Z.H. // *Compos. Pt. B-Eng.* – 2013. – V. 45 – № 1 – P.1391–1396.
64. Tului M. Zirconium diboride based coatings for thermal protection of re entry vehicles: Effect of MoSi_2 addition / Tului M., Lionetti S., Pulci G., Marra F., Tirillò J., Valente T. // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – V. 205 – № 4 – P.1065–1069.
65. Zhang X. Thermal shock behavior of SiC-whisker-reinforced diboride ultrahigh-temperature ceramics / Zhang X., Xu L., Du S., Han W., Han J., Liu C. // *Scr. Mater.* – 2008. – V. 59 – № 1 – P.55–58.
66. Lin J. Effects of sintering velocity on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrO}_2$ ceramics / Lin J., Zhang X., Dong S., Yang Y., Han W., Jin H. // *Mater. Des.* – 2013. – V. 49 – P.681–686.
67. Marschall J. Microhardness and high-velocity impact resistance of HfB_2/SiC and ZrB_2/SiC composites / Marschall J., Erlich D.C., Manning H., Duppler W., Ellerby D., Gasch M. // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39 – № 19 – P.5959–5968.
68. Fahrenholtz W.G. Processing and characterization of ZrB_2 -based ultra-high temperature monolithic and fibrous monolithic ceramics / Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Chamberlain A.L., Zimmermann J.W. // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39 – № 19 – P.5951–5957.

69. Zou J. High-temperature bending strength, internal friction and stiffness of ZrB₂-20vol% SiC ceramics / Zou J., Zhang G.-J., Hu C.-F., Nishimura T., Sakka Y., Tanaka H., Vleugels J., Biest O. Van der // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 10 – P.2519–2527.
70. Silvestroni L. Toughened ZrB₂-based ceramics through SiC whisker or SiC chopped fiber additions / Silvestroni L., Sciti D., Melandri C., Guicciardi S. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 30 – № 11 – P.2155–2164.
71. Zhou C.L. Effect of BN Short Fiber Content on Mechanical Properties of ZrB₂-SiC UHTCs / Zhou C.L., Wang Y.Y., Cheng Z.Q., Wang C.H., Liu R.X. // *Key Eng. Mater.* – 2012. – V. 512-515 – P.706–709.
72. Jia L. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂-SiC-ZrO₂ ceramics with different sintering temperatures / Jia L., Xinghong Z., Zhi W., Wenbo H., Hua J. // *Mater. Des.* – 2012. – V. 34 – P.853–856.
73. Chen D. Preparation of ZrB₂ based hybrid composites reinforced with SiC whiskers and SiC particles by hot pressing / Chen D., Xu L., Zhang X., Ma B., Hu P. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2009. – V. 27 – № 4 – P.792–795.
74. Du J. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC porous ceramic by camphene-based freeze casting / Du J., Zhang X., Hong C., Han W. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 2 – P.953–957.
75. Guo W.-M. Oxidation resistance and strength retention of ZrB₂-SiC ceramics / Guo W.-M., Zhang G.-J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 30 – № 11 – P.2387–2395.
76. Lee S.-J. Effect of TaB₂ Addition on the Oxidation Behaviors of ZrB₂-SiC Based Ultra-High Temperature Ceramics / Lee S.-J., Kim D.-K. // *Korean J. Mater. Res.* – 2010. – V. 20 – № 4 – P.217–222.
77. Gao D. Oxidation kinetics of hot-pressed ZrB₂-SiC ceramic matrix composites / Gao D., Zhang Y., Xu C., Song Y., Shi X. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 3 – P.3113–3119.
78. Ghosh D. Inelastic deformation under indentation and scratch loads in a ZrB₂-SiC composite / Ghosh D., Subhash G., Bourne G.R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29 – № 14 – P.3053–3061.
79. Mallik M. Effect of SiC content, additives and process parameters on densification and structure-property relations of pressureless sintered ZrB₂-SiC composites / Mallik M., Roy S., Ray K.K., Mitra R. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 3 – P.2915–2932.
80. Malek O. Electrical Discharge Machining of (Nb_xZr_{1-x})B₂-SiC Composites / Malek O., Vleugels J., Vanmeensel K., Renterghem W. Van, Lauwers B. // *Procedia CIRP* – 2013. – V. 6 – P.186–191.
81. Wu W.W. Reactive Synthesis and Mechanical Properties of ZrB₂-SiC-ZrC Composites / Wu W.W., Zhang G.J., Kan Y.M., Wang P.L. // *Key Eng. Mater.* – 2008. – V. 368-372 – P.1758–1760.
82. Zimmermann J.W. Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB₂-SiC ceramics / Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Monteverde F., Bellosi A. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 27 – № 7 – P.2729–2736.
83. Zapata-Solvas E. Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering / Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Lin H.T., Brown P., Lee W.E. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 7 – P.1373–1386.

84. Mallik M. Electrical and thermophysical properties of ZrB_2 and HfB_2 based composites/Mallik M., Kailath A.J., Ray K.K., Mitra R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 10 – P.2545–2555.
85. Guo S. Thermal and electrical properties of hot-pressed short pitch-based carbon fiber-reinforced ZrB_2 -SiC matrix composites / Guo S. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 5 – P.5733–5740.
86. Patel M. Heat conduction mechanisms in hot pressed ZrB_2 and ZrB_2 -SiC composites/Patel M., Prasad V.V.B., Jayaram V. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 10 – P.1615–1624.
87. Mallik M. Oxidation behavior of hot pressed ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC composites / Mallik M., Ray K.K., Mitra R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – V. 31 – № 1-2 – P.199–215.
88. Lespade P. Oxidation resistance of -SiC composites for protection of carbon-based materials/Lespade P., Richet N., Goursat P. // *Acta Astronaut.* – 2007. – V. 60 – № 10-11 – P.858–864.
89. Opila E. Oxidation of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions/Opila E., Levine S., Lorincz J. // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39 – № 19 – P.5969–5977.
90. Sarin P. In situ studies of oxidation of ZrB_2 and ZrB_2 -SiC composites at high temperatures/Sarin P., Driemeyer P.E., Haggerty R.P., Kim D.-K., Bell J.L., Apostolov Z.D., Kriven W.M. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 30 – № 11 – P.2375–2386.
91. Grigoriev O.N. Oxidation of ZrB_2 -SiC- $ZrSi_2$ ceramics in oxygen / Grigoriev O.N., Galanov B.A., Lavrenko V.A., Panasyuk A.D., Ivanov S.M., Koroteev A. V., Nickel K.G. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 30 – № 11 – P.2397–2405.
92. Wang Y. Oxidation Behavior of ZrB_2 -SiC-TaC Ceramics / Wang Y., Ma B., Li L., An L. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95 – № 1 – P.374–378.
93. Tian C. Oxidation behaviour of zirconium diboride-silicon carbide ceramic composites under low oxygen partial pressure / Tian C., Gao D., Zhang Y., Xu C., Song Y., Shi X. // *Corrosion Sci.* – 2011. – V. 53 – № 11 – P.3742–3746.
94. Gangireddy S. In situ microscopy observation of liquid flow, zirconia growth, and CO bubble formation during high temperature oxidation of zirconium diboride-silicon carbide / Gangireddy S., Karlsdottir S.N., Norton S.J., Tucker J.C., Halloran J.W. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 30 – № 11 – P.2365–2374.
95. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB_2 -SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering / Monteverde F. // *J. Alloy. Compd.* – 2007. – V. 428 – № 1-2 – P.197–205.
96. Musa C. Synthesis, consolidation and characterization of monolithic and SiC whiskers reinforced HfB_2 ceramics / Musa C., Orrù R., Sciti D., Silvestroni L., Cao G. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 3 – P.603–614.
97. Yadukulakrishnan G.B. Spark plasma sintering of silicon carbide and multi-walled carbon nanotube reinforced zirconium diboride ceramic composite / Yadukulakrishnan G.B., Rahman A., Karumuri S., Stackpole M.M., Kalkan A.K., Singh R.P., Harimkar S.P. // *Mater. Sci. Eng.: A* – 2012. – V. 552 – P.125–133.

98. Snyder A. The effect of heating rate and composition on the properties of spark plasma sintered zirconium diboride based composites / Snyder A., Bo Z., Hodson S., Fisher T., Stanciu L. // *Mater. Sci. Eng. A* – 2012. – V. 538 – P.98–102.
99. Wang H. The fabrication and mechanical properties of SiC/ZrB₂ laminated ceramic composite prepared by spark plasma sintering / Wang H., Fan B., Feng L., Chen D., Lu H., Xu H., Wang C.-A., Zhang R. // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38 – № 6 – P.5015–5022.
100. Hu C. Microstructure characterization of ZrB₂-SiC composite fabricated by spark plasma sintering with TaSi₂ additive / Hu C., Sakka Y., Gao J., Tanaka H., Grasso S. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 7 – P.1441–1446.
101. Zamora V. On the enhancement of the spark-plasma sintering kinetics of ZrB₂-SiC powder mixtures subjected to high-energy co-ball-milling / Zamora V., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 4 – P.4191–4204.
102. Ikegami M. Densification behavior and microstructure of spark plasma sintered ZrB₂-based composites with SiC particles / Ikegami M., Guo S., Kagawa Y. // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38 – № 1 – P.769–774.
103. Lee S.-J. Fabrication and Properties of Reactively Hot Pressed HfB₂-HfC Ultra-High Temperature Ceramics / Lee S.-J., Seong Y.-H., Baek S.-S., Kang E.-S., Kim D.-K. // *Journal of the Korean Ceramic Society* – 2010. – V. 47 – № 6 – P.534–539.
104. Licheri R. Combination of CBC and SPS Techniques for fabrication of fully dense ZrB₂-ZrC-SiC composites / Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62 – № 3 – P.432–435.
105. Lonné Q. Surface densification of porous ZrB₂-39mol.% SiC ceramic composites by a laser process / Lonné Q., Glandut N., Lefort P. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 4 – P.955–963.
106. Williams P.A. Oxidation of ZrB₂-SiC ultra-high temperature composites over a wide range of SiC content / Williams P.A., Sakidja R., Perepezko J.H., Ritt P. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 14 – P.3875–3883.
107. Zhao L. Oxidation of ZrC-30vol% SiC composite in air from low to ultrahigh temperature / Zhao L., Jia D., Duan X., Yang Z., Zhou Y. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 4 – P.947–954.
108. Fan J. Preparation and Assessment of C/C-ZrB₂-SiC Ultra-High Temperature Ceramics / Fan J., Zhou C.L., Wang C.H., Wang Y.Y., Liu R.X. // *Key Eng. Mater.* – 2012. – V. 512-515 – P.719–722.
109. Wang Y. Effects of TaC addition on the ablation resistance of C/SiC / Wang Y., Xu Y., Wang Y., Cheng L., Zhang L. // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64 – № 19 – P.2068–2071.
110. Gao M.J. Ablation Properties of C/C-ZrC-SiC Composites / Gao M.J., Chen L., Hua Y.S., Ren M.S., Sun J.L. // *Applied Mechanics and Materials* – 2011. – V. 117-119 – P.866–869.
111. Pierrat B. High temperature oxidation of ZrC-20% MoSi₂ in air for future solar receivers / Pierrat B., Balat-Pichelin M., Silvestroni L., Sciti D. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* – 2011. – V. 95 – № 8 – P.2228–2237.

112. Liu H. Microstructure and mechanical properties of the spark plasma sintered TaC/SiC composites: Effects of sintering temperatures / Liu H., Liu L., Ye F., Zhang Z., Zhou Y. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 13 – P. 3617–3625.
113. Ghaffari S.A. Spark plasma sintering of TaC–HfC UHTC via disilicides sintering aids / Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 8 – P. 1479–1484.
114. Zamora V. Spark-plasma sintering of ZrB₂ ultra-high-temperature ceramics at lower temperature via nanoscale crystal refinement / Zamora V., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 10 – P. 2529–2536.
115. Жабрєв В.А. Кинетика формирования стеклокерамических термостабильных покрытий ZrB₂–MoSi₂ на графите / Жабрєв В.А., Сазонова М.В., Ефименко Л.П., Плотникова А.С. // *Физика и химия стекла* – 2006. – V. 32 – № 1 – P. 106–115.
116. Ye Y. HfC-based coating prepared by reactive melt infiltration on C/C composite substrate / Ye Y., Zhang H., Tong Y., Bai S. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 5 – P. 5477–5483.
117. Sciti D. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂–MoSi₂ ceramic composites produced by different sintering techniques / Sciti D., Monteverde F., Guicciardi S., Pezzotti G., Bellosi A. // *Mater. Sci. Eng.: A* – 2006. – V. 434 – № 1-2 – P. 303–309.
118. Silvestroni L. TaB₂-based ceramics: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance / Silvestroni L., Guicciardi S., Melandri C., Sciti D. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 1 – P. 97–105.
119. Corral E.L. Improved ablation resistance of C–C composites using zirconium diboride and boron carbide / Corral E.L., Walker L.S. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 30 – № 11 – P. 2357–2364.
120. Upadhyay K. Advanced materials for ultrahigh temperature structural applications above 2000°C/K. Upadhyay, J. M., Yang, W., Hoffman – Report OMB. № 0704-0188. – 07.11.1997.
121. Krikorian O.H. Thermal expansivity correlations for refractory materials with the NaCl-type structure / Krikorian O.H. // *High Temp. - High Pressures* – 1988. – V. 20 – P. 169–175.
122. Vahldiek F.W. Slip and microhardness of IVa to VIA refractory materials / Vahldiek F.W., Mersol S.A. // *Journal of the Less Common Metals* – 1977. – V. 55 – № 2 – P. 265–278.
123. Kieffer R. Mischkristallbildung bei hochschmelzenden metallischen Hartstoffen, 1953. – 268–296с.
124. Lavrent'ev A.A. X-ray spectra and features of the electron energy structure of TaC, TaN, HfC, TaC_{0.5}N_{0.5}, and Hf_{0.5}Ta_{0.5}C / Lavrent'ev A.A., Gabrelyan B. V., Vorzhev V.B., Nikiforov I.Y., Khizhun O.Y., Rehr J.J. // *J. Struct. Chem.* – 2007. – V. 48 – № 3 – P. 467–473.
125. Lengauer W. Solid state properties of group IVb carbonitrides / Lengauer W., Binder S., Aigner K., Eitmayer P., Guillou A., Debuigne J., Groboth G. // *J. Alloy. Compd.* – 1995. – V. 217 – № 1 – P. 137–147.
126. Jun C.K. Thermal expansion of niobium carbide, hafnium carbide and tantalum carbide at high temperatures / Jun C.K., Shaffer P.T.B. // *Journal of the Less Common Metals* – 1971. – V. 24 – № 3 – P. 323–327.

127. Pierson H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications / H.O. Pierson – Park Ridge: Noyes Publications. - 1996. – 362c.
128. Moffatt W.G. The Handbook of Binary Phase Diagrams / W. G. Moffatt – NY: Genum Publishing Corp, Schenectady. - 1984.
129. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams / T. B. Massalski 2d. Edition. – OH: ASM International, Metals Park. – 1990.
130. Frisk K. Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system / Frisk K., Fernández Guillermet A. // J. Alloy. Compd. – 1996. – V. 238 – № 1-2 – P.167–179.
131. Gusev A.I. Atomic and vacancy ordering in carbide ζ -Ta₄C_{3-x} (0.28 ≤ x ≤ 0.40) and phase equilibria in the Ta-C system / Gusev A.I., Kurlov A.S., Lipatnikov V.N. // J. Solid State Chem. – 2007. – V. 180 – № 11 – P.3234–3246.
132. Fernández Guillermet A. Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system / Fernández Guillermet A. // J. Alloy. Compd. – 1995. – V. 217 – № 1 – P.69–89.
133. Ivanov O.S. Investigation of the structure of alloys of the systems UC-ZrC, UC-ThC, and ThC-ZrC / Ivanov O.S., Alekseeva Z.M. // Struct. Alloys Certain Systems Cont. Uranium Thorium – 1963. – P.419–429.
134. Christensen A.N. A Neutron Diffraction Investigation on Single Crystals of Titanium Oxide, Zirconium Carbide, and Hafnium Nitride. / Christensen A.N., Andersen E.K., Andersen I.G.K., Dahl O., Nielsen M., Lehmann M.S., Tokii T. // Acta Chem. Scand. – 1990. – V. 44 – P.851–852.
135. Askarova L.K. High-Temperature Oxidation of Titanium and Zirconium Carbides at Decreased Air Pressures / Askarova L.K., Zhilyaev V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. – 1994. – V. 39 – P.710–713.
136. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению / Г.В. Самсонов – М: Металлургиздат, 1963. – 398с.
137. Wang X.B. The electronic structure and chemical stability of the AlB₂-type transition-metal diborides / Wang X.B., Tian D.C., Wang L.L. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V. 6 – P.10185–10192.
138. Bittermann H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron-hafnium-titanium (B-Hf-Ti) / Bittermann H., Rogl P. // J. Phase Equilib. – 1997. – V. 18 – № 1 – P.24–47.
139. Wong-Ng W. Reference X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fifteen Ceramic Phases / Wong-Ng W., McMurdie H.F., Paretzkin B., Zhang Y., Davis K.L., Hubbard C.R., Drago A.L., Stewart J.M. // Powder Diffr. – 1987. – V. 2 – № 04 – P.257–265.
140. Ordan'y an S.S. Interaction in ZrN-ZrB₂ and HfN-HfB₂ systems / Ordan'y an S.S., Chupov V.D. // Inorg Mater. – 1984. – V. 20 – P.1719–1722.
141. Ordan'y an S.S. Interaction in the HfB₂-W system / Ordan'y an S.S., Kosterova N.V., Maksimova N.M. // Inorg. Mater. – 1980. – V. 16 – P.581–583.

142. Samsonov G.V. Thermophysical properties of transition metal carbides and diborides/Samsonov G.V., Bolgar A.S., Guseva E.A., Klochkov L.A., Kovenskaya B.A., Serebryakova T.I., Timofeeva I.I., Turchanin A.G., Fesenko V.V. // *High Temp. - High Pressures.* – 1973. – V. 5 – P.29–33.
143. Castaing J. Properties and Uses of Diborides/под ред. V.I. Matkovich. Berlin: Springer, 1977. – 390–412с.
144. Tanaka T. Fermi surface measurement of ZrB_2 by the de Haas-van Alphen effect / Tanaka T., Ishizawa Y., Bannai E., Kawai S. // *Solid State Commun.* – 1978. – V. 26 – № 12 – P.879–882.
145. Rogl P. A critical review and thermodynamic calculation of the binary system: Zirconium-boron/Rogl P., Potter P.E. // *Calphad* – 1988. – V. 12 – № 2 – P.191–204.
146. Ordan'y an S.S. Phase diagram of the W_2B_5 - ZrB_2 system / Ordan'y an S.S., Boldin A.A., Suvorov S.S., Smirnov V. V. // *Inorg. Mater.* – 2005. – V. 41 – № 3 – P.232–234.
147. Knyshev E.A. Synthesis of transition metal borides and their properties / Knyshev E.A., Novgorodtsev V.M., Plyshevski U.S., Kobayakov V.A., Stepanova Z.G., Svistunov V.V., Becketov A.R. // *Journal of the Less Common Metals* – 1976. – V. 47 – P.273–278.
148. Harada Y. Electronic states of alloying elements in $MoSi_2$ compound / Harada Y., Morinaga M., Ito A., Sugita Y. // *J. Alloy. Compd.* – 1996. – V. 236 – № 1-2 – P.92–101.
149. Alouani M. Calculated elastic constants and structural properties of Mo and $MoSi_2$ / Alouani M., Albers R.C., Methfessel M. // *Phys. Rev. B* – 1991. – V. 43 – № 8 – P.6500–6509.
150. Thomas O. Molybdenum disilicide: Crystal growth, thermal expansion and resistivity / Thomas O., Senateur J.P., Madar R., Laborde O., Rosencher E. // *Solid State Commun.* – 1985. – V. 55 – № 7 – P.629–632.
151. Tanaka K. Refinement of crystallographic parameters in transition metal disilicides with the $C11b$, $C40$ and $C54$ structures / Tanaka K., Nawata K., Inui H., Yamaguchi M., Koiwa M. // *Intermetallics* – 2001. – V.9 – №7 – P.603–607.
152. Rogl P. Phase equilibria and magnetism in the Mo - Si - U system / Rogl P., Bihan T. Le, Noël H. // *J. Nucl. Mater.* – 2001. – V. 288 – № 1 – P.66–75.
153. d'Heurle F.M. Observations on the hexagonal form of $MoSi_2$ and WSi_2 films produced by ion implantation and on related snowplow effects / d'Heurle F.M., Petersson C.S., Tsai M. Y. // *J. Appl. Phys.* – 1980. – V.51 – № 11 – P.5976.
154. Beaver W.W. Development of intermetallic compounds for aerospace applications / Beaver W.W., Stonehouse A.J. // *Met. Space Age: Plansee Proc., Pap. Plansee Semin. "De Re Met."* - 5th. – 1964.1965. – P.682–700.
155. Gottlieb U. Low temperature specific heat measurements of VSi_2 , $NbSi_2$ and $TaSi_2$ / Gottlieb U., Lasjaunias J.C., Laborde O., Thomas O., Madar R. // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 73 – P.232–236.
156. Okamoto H. The Si - Zr (Silicon-Zirconium) system / Okamoto H. // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* – 1990. – V. 11 – № 5 – P.513–519.

157. Zatorska G. Crystal structure of the new intermetallic compound $Zr_{1-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$ ($x=0.17, y=0.12$) and its relation with the disilicide $ZrSi_2$ / Zatorska G., Dmytriv G., Pavlyuk V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. // *J. Alloy. Compd.* – 2002. – V. 346 – № 1-2 – P.154–157.
158. Michalik S.J. A Constitution Diagram for the Molybdenum-Iridium System / Michalik S.J., Brophy J.H. // *Trans. Metall. Soc. AIME* – 1963. – V. 227 – P.1047–1053.
159. Häglund J. Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides / Häglund J., Fernández Guillemet A., Grimvall G., Körling M. // *Phys. Rev. B* – 1993. – V. 48 – № 16 – P.11685–11691.
160. Nuding M. Influence of the isotypical A9, A10 and B11 solvents on the partial atomic volume of tin / Nuding M., Ellner M. // *J. Alloy. Compd.* – 1997. – V. 252 – № 1-2 – P.184–191.
161. Radchenko V.M. Synthesis and characterization of binary actinide and lanthanide compounds. XV. Intermetallics of Am and Cm with Ir / Radchenko V.M., Seleznev A.G., Ryabinin M.A., Droznik R.R., Siryayev E.N., Shushakov V.D., Vasil'ev V.Y. // *Sov. Radiochem.* – 1992. – V. 34 – P.429–435.
162. Powell R.W. The thermal conductivity and electrical resistivity of polycrystalline metals of the platinum group and of single crystals of ruthenium / Powell R.W., Tye R.P., Woodman M.J. // *Journal of the Less Common Metals* – 1967. – V. 12 – № 1 – P.1–10.
163. Korniyenko K. Boron – Carbon – Silicon Springer, Refractory Metal Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data // Landolt-Börnstein, New Series IV/11E1. - Springer. - 2009. – P. 499–534.
164. Shackelford J.F. CRC Mater. Sci. Eng. handbook / J. F. Shackelford, W. Alexander, J. S. Park – CRC Press, 1994. – 1532c.
165. Properties of Silicon Carbide / ed. G.L. Harris. – INSPEC, the Institution of Electrical Engineers. – 1995. – 295 p.
166. Weimer A.W. Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing / A. W. Weimer – London, New York: Chapman & Hall, 1997. – 671c.
167. Zheng Y. Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 eutectic ceramic composites prepared by explosion synthesis / Zheng Y., Li H., Zhou T., Zhao J., Yang P. // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – V. 551 – P.475–480.
168. Tagiev M.M. Transport properties of doped $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ solid solutions modified with ZrO_2 / Tagiev M.M. // *Inorg. Mater.* – 1999. – V. 35 – P.882–883.
169. Andrievskaya E.R. Liquidus surface in the $HfO_2-Y_2O_3-La_2O_3$ system / Andrievskaya E.R., Kovylyayev V.V., Lopato L.M., Ragulya A. V., Shevchenko A. V. // *Inorg. Mater.* – 2000. – V. 36 – № 6 – P.612–619.
170. Coutures J.P. The System HfO_2-TiO_2 / Coutures J.P., Coutures J. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1987. – V. 70 – № 6 – P.383–387.
171. Казенас Е.В. Термодинамика испарения оксидов / Е. В. Казенас, Ю. В. Цветков – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 480с.

172. Астахов А.Н. Высокотемпературные микрокомпозиционные тонкослойные покрытия с микро-, суб-микро- и наноразмерной структурой оксидных слоев / Астахов А.Н., Терентьева В.С. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – V. 76 – № 7 – P.24–32.
173. Xu J.-J. A novel ultra-high temperature oxidation technique in flowing gas with controlled oxygen partial pressure / Xu J.-J., Li M.-S., Fang X.-L., Zhang Z.-W., Xu Z.-H., Wang J.-S. // *Frontiers of Materials Science in China* – 2010. – V. 4 – № 3 – P.266–270.
174. Li H. Anti-oxidation and ablation properties of carbon/carbon composites infiltrated by hafnium boride / Li H., Yao D., Fu Q., Liu L., Zhang Y., Yao X., Wang Y., Li H. // *Carbon* – 2013. – V. 52 – P.418–426.
175. Chen S. Effects of TaC amount on the properties of 2D C/SiC-TaC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis / Chen S., Hu H., Zhang Y., Zhang C., Wang Q. // *Mater. Des.* – 2013. – V. 51 – P.19–24.
176. Zhang Y. Di Preparation and Properties of 2D C/SiC-TaC Composites / Zhang Y. Di, Zhang C. R., Hu H. F., Zhou Y. L. // *Key Eng. Mater.* – 2008. – V. 368-372 – P.1771–1773.
177. Zamora V. Crystal-size dependence of the spark-plasma-sintering kinetics of ZrB₂ ultra-high-temperature ceramics / Zamora V., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 2 – P.271–276.
178. Yadhukulakrishnan G.B. Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites / Yadhukulakrishnan G.B., Karumuri S., Rahman A., Singh R.P., Kaan Kalkan A., Harimkar S.P. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 6 – P.6637–6646.
179. Borrelli R. Thermo-structural behaviour of an UHTC made nose cap of a reentry vehicle / Borrelli R., Riccio A., Tescione D., Gardi R., Marino G. // *Acta Astronaut.* – 2009. – V. 65 – № 3-4 – P.442–456.
180. Kontinos D. Temperature constraints at the sharp leading edge of a Crew Transfer Vehicle Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2001.
181. Johnson S.M. Ultra High Temperature Ceramics: Application, Issues and Prospects / S.M. Johnson // 2nd Ceramic Leadership Summit. – Baltimore. – August 3, 2011.
182. Johnson S.M. Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs) / Johnson S.M. // NASA Technical Report ARC-E-DAA-TN27034. – 2015 (Thermal Protection System Technical Interchange Meeting (TPS TIM). 29-30.09.2015. Moffett Field, CA. United States).
183. Samsonov G.V. Refractory transition metal compounds / G.V. Samsonov – New York: Academic Press. – 1964. – 220 p.
184. Schwarzkopf P. Refractory hard metals: borides, carbides, nitrides, and silicides / P. Schwarzkopf, R. Kieffer – New York: MacMillan, 1953. – 447c.
185. Sciti D. Densification and Mechanical Behavior of HfC and HfB₂ Fabricated by Spark Plasma Sintering / Sciti D., Guicciardi S., Nygren M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91 – № 5 – P.1433–1440.
186. Silvestroni L. Tyranno SA3 fiber-ZrB₂ composites. Part I: Microstructure and densification / Silvestroni L., Fabbri D.D., Sciti D. // *Mater. Des.* – 2015. – V. 65 – P.1253–1263.

187. Silvestroni L. Oxidation behavior and kinetics of ZrB₂ containing SiC chopped fibers /Silvestroni L., Landi E., Bejtka K., Chiodoni A., Sciti D. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35 – № 16 – P.4377–4387.
188. Neuman E.W. Mechanical behavior of zirconium diboride–silicon carbide–boron carbide ceramics up to 2200°C /Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35 – № 2 – P.463–476.
189. Neuman E.W. Mechanical Properties of Zirconium-Diboride Based UHTCs /E.W. Neuman, G.E. Hilmas // Ultra-High Temperature Ceramics. – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. – 2014. – P. 167–196.
190. Wei J. Modeling of Thermal and Mechanical Behavior of ZrB₂-SiC Ceramics after High Temperature Oxidation /Wei J., Dharani L.R., Chandrashekhara K., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. // Journal of Ceramics – 2014. – V. 2014 – P. 1–9.
191. Nguyen Q.N. Oxidation of Ultrahigh Temperature Ceramics in Water Vapor /Nguyen Q.N., Opila E.J., Robinson R.C. // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V. 151 – № 10 – P. B558–B562.
192. Singh M. Joining and integration of ZrB₂-based ultra-high temperature ceramic composites using advanced brazing technology / Singh M., Asthana R. // J. Mater. Sci. – 2010. – V. 45 – № 16 – P. 4308–4320.
193. Zhang L. Thermal and Electrical Transport Properties of Spark Plasma-Sintered HfB₂ and ZrB₂ Ceramics /Zhang L., Pejaković D.A., Marschall J., Gasch M. // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – V. 94 – № 8 – P. 2562–2570.
194. Jayaseelan D.D. Structural and compositional analyses of oxidised layers of ZrB₂-based UHTCs /Jayaseelan D.D., Zapata-Solvas E., Chater R.J., Lee W.E. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35 – № 15 – P. 4059–4071.
195. Zapata-Solvas E. Effect of La₂O₃ addition on long-term oxidation kinetics of ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC ultra-high temperature ceramics /Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Brown P.M., Lee W.E. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – V. 34 – № 15 – P. 3535–3548.
196. Jayaseelan D.D. Microstructural evolution of HfB₂ based ceramics during oxidation at 1600–2000°C /Jayaseelan D.D., Zapata-Solvas E., Carney C.M., Katz A., Brown P., Lee W.E. // Adv. Appl. Ceram. – 2015. – V. 114 – № 5 – P. 277–295.
197. Zapata-Solvas E. Effect of oxidation on room temperature strength of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics /Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Brown P.M., Lee W.E. // Adv. Appl. Ceram. – 2015. – V. 114 – № 8 – P. 407–417.
198. Zhang X. Graphene nanosheet reinforced ZrB₂-SiC ceramic composite by thermal reduction of graphene oxide /Zhang X., An Y., Han J., Han W., Zhao G., Jin X. // RSC Adv. – 2015. – V. 5 – № 58 – P. 47060–47065.
199. Jin X. Residual Strength of a Low-Strength Ceramic with a Pre-crack Induced by Thermal Shock /Jin X., Zhang X., Han J., Hu P., Wang L. // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – V. 97 – № 3 – P. 691–694.
200. Wang P. Oxidation protective ZrB₂-SiC coatings with ferrocene addition on SiC coated graphite /Wang P., Zhou C., Zhang X., Zhao G., Xu B., Cheng Y., Zhou P., Han W. // Ceram. Int. – 2016. – V. 42 – № 2 – P. 2654–2661.

201. Wang P. Thermal cycling and oxidation resistance of B modified ZrB₂-SiC coatings on SiC coated graphite / Wang P., Zhou S., Zhang X., Gui K., Li Y., An J., Han W. // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – V. 280 – P. 330–337.
202. Vafa N.P. Reactive hot pressing of ZrB₂-based composites with changes in ZrO₂/SiC ratio and sintering conditions. Part I: Densification behavior / Vafa N.P., Shahedi Asl M., Jaberi Zamharir M., Ghassemi Kakroudi M. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 7 – P. 8388–8396.
203. Pourmohammadie Vafa N. Reactive hot pressing of ZrB₂-based composites with changes in ZrO₂/SiC ratio and sintering conditions. Part II: Mechanical behavior / Pourmohammadie Vafa N., Nayebi B., Shahedi Asl M., Jaberi Zamharir M., Ghassemi Kakroudi M. // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42 – № 2 – P. 2724–2733.
204. Jaberi Zamharir M. Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on sinterability and mechanical properties of ZrB₂-25 vol% SiC UHTCs / Jaberi Zamharir M., Shahedi Asl M., Ghassemi Kakroudi M., Pourmohammadie Vafa N., Jaberi Zamharir M. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 8 – P. 9628–9636.
205. Nayebi B. Temperature dependence of microstructure evolution during hot pressing of ZrB₂-30 vol% SiC composites / Nayebi B., Shahedi Asl M., Ghassemi Kakroudi M., Shokouhimehr M. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2016. – V. 54 – P. 7–13.
206. Shahedi Asl M. A Taguchi approach to the influence of hot pressing parameters and SiC content on the sinterability of ZrB₂-based composites / Shahedi Asl M., Ghassemi Kakroudi M., Golestani-Fard F., Nasiri H. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2015. – V. 51 – P. 81–90.
207. Chakraborty S. Microscopic, mechanical and thermal properties of spark plasma sintered ZrB₂ based composite containing poly carbosilane derived SiC / Chakraborty S., Debnath D., Mallick A.R., Gupta R.K., Ranjan A., Das P.K., Ghosh D. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2015. – V. 52 – P. 176–182.
208. Mallik M. Effect of Si₃N₄ Addition on Compressive Creep Behavior of Hot-Pressed ZrB₂-SiC Composites / Mallik M., Ray K.K., Mitra R. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 97 – № 9 – P. 2957–2964.
209. Grigor'ev O.N. Phase interaction between ZrB₂-SiC composite ceramics and oxide melts / Grigor'ev O.N., Panasyuk A.D., Koroteev A. V., Dubovik T. V. // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2013. – V. 51 – № 9-10 – P. 584–588.
210. Grashchenkov D. V. Specific features of sintering of HfB₂-based refractory ceramic by hybrid spark plasma sintering / Grashchenkov D. V., Sorokin O. Y., Lebedeva Y. E., Vaganova M. L. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2015. – V. 88 – № 3 – P. 386–393.
211. Ban'kovskaya I.B. Effect of the thermal treatment mode on the composition and structure of ZrB₂-SiC system composites / Ban'kovskaya I.B., Kolovertnov D. V. // *Glass Phys. Chem.* – 2013. – V. 39 – № 5 – P. 579–588.
212. Chen Y.-K. Monte Carlo Analysis for Spacecraft Thermal Protection System Design Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006.
213. Bongiorno A. A Perspective on Modeling Materials in Extreme Environments: Oxidation of Ultrahigh-Temperature Ceramics / Bongiorno A., Först C.J., Kalia R.K., Li J., Marschall J., Nakano A., Opeka M.M., Talmy I.G., Vashishta P., Yip S. // *MRS Bulletin* – 2006. – V. 31 – № 05 – P. 410–418.

214. Wang C.R. Oxygen transport in porous oxide scale and its effect on the oxidation kinetics of non-oxide ceramics at high temperatures / Wang C.R., Yang J.-M. // *Modelling and Simulation in Mater. Sci. Eng.* – 1999. – V. 7 – № 1 – P. 71–85.
215. Орданьян С.С. Взаимодействие SiC с ZrB₂/ Орданьян С.С., Дмитриев А.И., Морошкина Е.С. // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* – 1989. – V. 25 – № 10 – P. 1752–1755.
216. Орданьян С.С. Закономерности взаимодействия в системах SiC-Me^{IV-VI}B₂/ Орданьян С.С. // *Ж. прикл. хим.* – 1993. – V. 66 – № 11 – P. 2439–2444.
217. Kasper B. Phase Equilibria in the B-C-N-Si System (in German) / Kasper B. // *Thesis, Uni. Stuttgart.* – 1996. – 225 p.
218. Boike M. Thermodynamic Activities in B₂O₃-SiO₂ Melts at 1475 K / Boike M., Hilpert K., Muller F. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1993. – V. 76 – № 11 – P. 2809–2812.
219. Wang Z.-C. Activity of SiO₂ in {(1-x)B₂O₃+xSiO₂} determined by (slag + metal) equilibrium at the temperature 1723 K, using (0.25 Cu + 0.75 Sn) as metal solvent / Wang Z.-C., Su Y., Tong S.-X. // *The Journal of Chemical Thermodynamics* – 1996. – V. 28 – № 10 – P. 1109–1113.
220. Шульц М.М. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы B₂O₃-SiO₂/ Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л., Шахматкин Б.А. // *Физика и химия стекла* – 1986. – V. 12 – № 3 – P. 285–292.
221. Stolyarova V. High Temperature Mass Spectrometric Study of the Thermodynamic Properties of Borosilicate Systems / Stolyarova V., Archakov I., Shultz M. // *High Temp. Sci.* – 1989. – V. 28 – P. 79–84.
222. Sevastyanov V.G. HfB₂-SiC (45 vol %) ceramic material: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papyunov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2014. – V. 59 – № 11 – P. 1298–1311.
223. Sevastyanov V.G. HfB₂-SiC (10–20 vol %) ceramic materials: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air streams / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papyunov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2014. – V. 59 – № 12 – P. 1361–1382.
224. Sevastyanov V.G. Behavior of a sample of the ceramic material HfB₂-SiC (45 vol %) in the flow of dissociated air and the analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papyunov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 60 – № 11 – P. 1360–1373.
225. Wang Y. Preparation and ablation properties of Hf(Ta)C co-deposition coating for carbon/carbon composites / Wang Y., Xiong X., Li G., Liu H., Chen Z., Sun W., Zhao X. // *Corrosion Sci.* – 2013. – V. 66 – P. 177–182.
226. Wang X.-G. Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions / Wang X.-G., Liu J.-X., Kan Y.-M., Zhang G.-J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 8 – P. 1795–1802.

227. Yuan H. In situ synthesis and sintering of ZrB_2 porous ceramics by the spark plasma sintering–reactive synthesis (SPS–RS) method / Yuan H., Li J., Shen Q., Zhang L. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2012. – V. 34 – P. 3–7.
228. Núñez-González B. Improvement of the Spark-Plasma-Sintering Kinetics of ZrC by High-Energy Ball-Milling / Núñez-González B., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95 – № 2 – P. 453–456.
229. Cheng L. Spark plasma sintering of TiC-based composites toughened by submicron SiC particles / Cheng L., Xie Z., Liu G. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 5 – P. 5077–5082.
230. Núñez-González B. Spark-plasma-sintering kinetics of ZrC –SiC powder mixtures subjected to high-energy co-ball-milling / Núñez-González B., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M. // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39 – № 8 – P. 9691–9697.
231. Sevast'yanov V.G. Low-temperature synthesis of TaC through transparent tantalum-carbon containing gel / Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Ezhov Y.S., Kuznetsov N.T. // *Inorg Mater.* – 2010. – V. 46 – № 5 – P. 495–500.
232. Sevastyanov V.G. Low-temperature synthesis of nanodispersed titanium, zirconium, and hafnium carbides / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Ezhov Y.S., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg Chem.* – 2011. – V. 56 – № 5 – P. 661–672.
233. Кузнецов Н.Т. Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов для покрытий и композитов на их основе / Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Симоненко Н.П., Ежов Ю.С. – Патент РФ № 2333888. – 20.09.2008.
234. Simonenko E.P. Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta_4ZrC_5 and tantalum-hafnium carbide Ta_4HfC_5 via sol-gel technology / Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Y.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 56 – № 11 – P. 1681–1687.
235. Cheng G. An inorganic–organic hybrid precursor strategy for the synthesis of zirconium diboride powders / Cheng G. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2013. – V. 36 – P. 149–153.
236. Wang H. Synthesis and characterization of a novel precursor-derived ZrC/ZrB_2 ultra-high-temperature ceramic composite / Wang H., Chen X., Gao B., Wang J., Wang Y., Chen S., Gou Y. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 27 – № 2 – P. 79–84.
237. Tokita M. Mechanism of spark plasma sintering / Tokita M. // *J. Powder Technol. Japan* – 1993. – V. 30 – № 11 – P. 30.
238. Han W. Single-cycle thermal shock resistance of ZrB_2 –SiC_{np} ceramic composites / Han W., Zhou S., Zhang J. // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40 – № 10 – P. 16665–16669.
239. Mashhadi M. Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB_2 –SiC composites: effect of SiC content and particle size / Mashhadi M., Khaksari H., Safi S. // *J. Mater. Res. and Technology* – 2015. – V. 4 – № 4 – P. 416–422.

240. Jaber Zamharir M. Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on sinterability and mechanical properties of ZrB₂-25vol% SiC UHTCs / Jaber Zamharir M., Shahedi Asl M., Ghassemi Kakroudi M., Pourmohammadi Vafa N., Jaber Zamharir M. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 8 – P.9628–9636.
241. Monteverde F. Effects of LaB₆ addition on arc-jet convectively heated SiC-containing ZrB₂-based ultra-high temperature ceramics in high enthalpy supersonic airflows / Monteverde F., Alfano D., Savino R. // *Corrosion Sci.* – 2013. – V. 75 – P.443–453.
242. Zapata-Solvas E. Thermal properties of La₂O₃-doped ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics / Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Brown P.M., Lee W.E. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 15–16 – P.3467–3472.
243. Silvestroni L. Microstructure evolution upon annealing of a ZrB₂-SiC composite containing lanthana and magnesia / Silvestroni L., Sciti D. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 2 – P.403–412.
244. Krishnarao R.V. Pressureless sintering of (ZrB₂-SiC-B₄C) composites with (Y₂O₃+Al₂O₃) additions / Krishnarao R.V., Alam Z., Das D.K., Bhanu Prasad V.V., Madhusudan Reddy G. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2015. – V. 52 – P.55–65.
245. He R. Preparation of YAG gel coated ZrB₂-SiC composite prepared by gel casting and pressureless sintering / He R., Zhang X., Hu P., Han W., Hong C. // *Compos. Pt. B-Eng.* – 2013. – V. 54 – P.307–312.
246. Vafa N.P. Reactive hot pressing of ZrB₂-based composites with changes in ZrO₂/SiC ratio and sintering conditions. Part I: Densification behavior / Vafa N.P., Shahedi Asl M., Jaber Zamharir M., Ghassemi Kakroudi M. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 7 – P.8388–8396.
247. Mashhadi M. Effect of MoSi₂ addition and particle size of SiC on pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB₂-SiC-MoSi₂ composites / Mashhadi M., Shambuli M., Safi S. // *J. Mater. Res. and Technology* – 2015.
248. Hu D.-L. Comparative Study on Quantitation of Phase Component and Phase Composition of HfB₂-SiC-HfC Ceramics / Hu D.-L., Xing J.-J., Zheng Q., Gu H., Ni D.-W., Zhang G.-J. // *Journal of Inorg. Mater.* – 2014. – V. 29 – № 10 – P.1105–1109.
249. Liu H.-L. Synergetic roles of ZrC and SiC in ternary ZrB₂-SiC-ZrC ceramics / Liu H.-L., Zhang G.-J., Liu J.-X., Wu H. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 35 – № 16 – P.4389–4397.
250. Zhang L. Fabrication and properties of ZrC-ZrB₂-SiC composites by spark plasma sintering / Zhang L., Li Q., Wang Z., Wu C., Cheng X. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2015. – V. 123 – № 1439 – P.607–610.
251. Liu H.-L. Contour maps of mechanical properties in ternary ZrB₂-SiC-ZrC ceramics system / Liu H.-L., Liu J.-X., Liu H.-T., Zhang G.-J. // *Scr. Mater.* – 2015. – V. 107 – P.140–144.
252. Liu H.-L. Changed oxidation behavior of ZrB₂-SiC ceramics with the addition of ZrC / Liu H.-L., Liu J.-X., Liu H.-T., Zhang G.-J. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 6 – P.8247–8251.
253. Jayaseelan D.D. Development of multi-layered thermal protection system (TPS) for aerospace applications / Jayaseelan D.D., Xin Y., Vandeperre L., Brown P., Lee W.E. // *Compos. Pt. B-Eng.* – 2015. – V. 79 – P.392–405.

254. Liu J.-X. Densification, microstructure evolution and mechanical properties of WC doped HfB₂-SiC ceramics / Liu J.-X., Zhang G.-J., Xu F.-F., Wu W.-W., Liu H.-T., Sakka Y., Nishimura T., Suzuki T.S., Ni D.-W., Zou J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 35 – № 10 – P.2707–2714.
255. Hu D.-L. Role of WC additive on reaction, solid-solution and densification in HfB₂-SiC ceramics / Hu D.-L., Zheng Q., Gu H., Ni D.-W., Zhang G.-J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 34 – № 3 – P.611–619.
256. Lin J. Densification and properties of ZrO₂ fiber toughened ZrB₂-SiC ceramics via spark plasma sintering / Lin J., Huang Y., Zhang H., Yang Y., Zhao T. // *Mater. Sci. Eng.: A* – 2015. – V. 644 – P.204–209.
257. Lin J. Crack-healing and pre-oxidation behavior of ZrO₂ fiber toughened ZrB₂-based ceramics / Lin J., Huang Y., Zhang H. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2015. – V. 48 – P.5–10.
258. Sciti D. Processing, sintering and oxidation behavior of SiC fibers reinforced ZrB₂ composites / Sciti D., Silvestroni L. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 9 – P.1933–1940.
259. Silvestroni L. Study of the interactions between HfB₂ and Hi-NicalonTM fiber / Silvestroni L., Nygren M., Sciti D. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 15-16 – P.2879–2888.
260. Silvestroni L. Tyranno SA3 fiber-ZrB₂ composites. Part II: Mechanical properties / Silvestroni L., Sciti D., Melandri C., Guicciardi S. // *Mater. Des.* – 2015. – V. 65 – P.1264–1273.
261. Lin J. Damage resistance, R-curve behavior and toughening mechanisms of ZrB₂-based composites with SiC whiskers and ZrO₂ fibers / Lin J., Huang Y., Zhang H. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 2 – P.2690–2698.
262. Sha J.J. Toughening effect of short carbon fibers in the ZrB₂-ZrSi₂ ceramic composites / Sha J.J., Li J., Wang S.H., Wang Y.C., Zhang Z.F., Dai J.X. // *Mater. Des.* – 2015. – V. 75 – P.160–165.
263. Balak Z. Taguchi design and hardness optimization of ZrB₂-based composites reinforced with chopped carbon fiber and different additives and prepared by SPS / Balak Z., Zakeri M., Rahimi Pour M., Salahi E. // *J. Alloy. Compd.* – 2015. – V. 639 – P.617–625.
264. Nasiri Z. Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of ZrB₂-SiC-Csf nanocomposite / Nasiri Z., Mashhadi M., Abdollahi A. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2015. – V. 51 – P.216–223.
265. Khoeni M. Comprehensive study on the effect of SiC and carbon additives on the pressureless sintering and microstructural and mechanical characteristics of new ultra-high temperature ZrB₂ ceramics / Khoeni M., Nemati A., Zakeri M., Tamizifar M., Samadi H. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 9 – P.11456–11463.
266. Zamora V. Effect of graphite addition on the spark-plasma sinterability of ZrB₂ and ZrB₂-SiC ultra-high-temperature ceramics / Zamora V., Nygren M., Guiberteau F., Ortiz A.L. // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40 – № 7 – P.11457–11464.
267. Wang L. High temperature fracture behavior of ZrB₂-SiC-graphite composite in vacuum and air / Wang L., Liang J., Fang G. // *J. Alloy. Compd.* – 2015. – V. 619 – P.145–150.

268. Shahedi Asl M. Influence of graphite nano-flakes on densification and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂-SiC composite / Shahedi Asl M., Ghassemi Kakroudi M., Abedi Kondolaji R., Nasiri H. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 4 – P.5843–5851.
269. Guo W.-M. Improvement of fracture toughness of ZrB₂-SiC composites with carbon interfaces / Guo W.-M., You Y., Zhang G.-J., Wu S.-H., Lin H.-T. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 35 – № 6 – P.1985–1989.
270. Lin J. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered ZrB₂-SiC-MWCNT composites / Lin J., Huang Y., Zhang H., Yang Y., Li N. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 10 – P.15261–15265.
271. Shahedi Asl M. Characterization of hot-pressed graphene reinforced ZrB₂-SiC composite / Shahedi Asl M., Ghassemi Kakroudi M. // *Mater. Sci. Eng.: A* – 2015. – V. 625 – P.385–392.
272. Zhao B. Morphology and mechanism study for the synthesis of ZrB₂-SiC powders by different methods / Zhao B., Zhang Y., Li J., Yang B., Wang T., Hu Y., Sun D., Li R., Yin S., Feng Z., Sato T. // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 207 – P.1–5.
273. Li P. Method for synthesis of ZrB₂-SiC composite-phase powder through boron thermal reduction and carbon thermal reduction collaborative regulation and control / Li P., Zhao B. // - Patent CN 104129995A – 2014.
274. Zhang Y. Synthesis of ZrB₂-SiC composite powders by sol-gel method using acetic acid as chemical modifier / Zhang Y., Zhang Y., Li R.-X., Yin S., Sato T., Li J.-P. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2015. – V. 46 – P.200–204.
275. Zhang Y. Morphology evolution of ZrB₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method / Zhang Y., Li R., Jiang Y., Zhao B., Duan H., Li J., Feng Z. // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184 – № 8 – P.2047–2052.
276. Li R. Synthesis of ZrB₂ nanoparticles by sol-gel method / Li R., Zhang Y., Lou H., Li J., Feng Z. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2011. – V. 58 – № 2 – P.580–585.
277. Patra N. Synthesis of ZrB₂/SiC composite powders by single-step solution process from organic-inorganic hybrid precursor / Patra N., Jayaseelan D.D., Lee W.E. // *Adv. Appl. Ceram.* – 2016. – V. 115 – № 1 – P.36–42.
278. Cao Y. Preparation and characterization of ultrafine ZrB₂-SiC composite powders by a combined sol-gel and microwave boro/carbothermal reduction method / Cao Y., Zhang H., Li F., Lu L., Zhang S. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 6 – P.7823–7829.
279. Che X.P. Solution-Based Synthesis of Ultra-Fine ZrB₂ Powders and ZrB₂-SiC Composite Powders / Che X.P., Zhu S.Z., Yang L.J., Xu Q. // *Advanced Materials Research* – 2010. – V. 105-106 – P.213–217.
280. Yan Y. In Situ Synthesis of Ultrafine ZrB₂-SiC Composite Powders and the Pressureless Sintering Behaviors / Yan Y., Zhang H., Huang Z., Liu J., Jiang D. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91 – № 4 – P.1372–1376.
281. Zhang H. Pressureless Sintering of ZrB₂-SiC Ceramics Incorporating Sol-Gel Synthesized Ultra-Fine Ceramic Powders / Zhang H., Yan Y.J., Huang Z.R., Liu X.J., Jiang D.L. // *Key Eng. Mater.* – 2010. – V. 434-435 – P.193–196.

282. Deng X. Preparation and characterization of ZrB_2 -SiC composite powders from zircon via microwave-assisted boron/carbothermal reduction / Deng X., Du S., Zhang H., Li F., Wang J., Zhao W., Liang F., Huang Z., Zhang S. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 10 – P.14419–14426.
283. Liu X. ZrB_2 -SiC ceramic composite powder and its preparation / X. Liu, X. Zhong C. Zhou, Q. Jia, T. Ge, L. Zhang. - Patent CN 102320850B. – 2013.
284. Krishnarao R.V. Synthesis of ZrB_2 -SiC composite powder in air furnace / Krishnarao R.V., Alam M.Z., Kumar Das D., Bhanu Prasad V.V. // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40 – № 10 – P.15647–15653.
285. Oh H.-C. Two-step reduction process and spark plasma sintering for the synthesis of ultrafine SiC and ZrB_2 powder mixtures / Oh H.-C., Lee S.-H., Choi S.-C. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2014. – V. 42 – P.132–135.
286. Shi H. Preparation of ultra-fine ZrB_2 /SiC composite ceramic powders by carbothermal reduction / Shi H., Xiao H., Gao P., Hu J., Li Q. // *Jixie Gongcheng Cailiao (chn.)* – 2011. – V. 35 – № 9 – P.93–97.
287. Ryu H.Y. Preparation of zirconium-based ceramic and composite fine-grained powders / Ryu H.Y., Nersisyan H.H., Lee J.H. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2012. – V. 30 – № 1 – P.133–138.
288. Wu W.-W. Combustion synthesis of ZrB_2 -SiC composite powders ignited in air / Wu W.-W., Zhang G.-J., Kan Y.-M., Wang P.-L. // *Mater. Lett.* – 2009. – V. 63 – № 16 – P.1422–1424.
289. Licheri R. Combination of CBC and SPS Techniques for fabrication of fully dense ZrB_2 -ZrC-SiC composites / Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62 – № 3 – P.432–435.
290. Licheri R. Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis / Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V. 43 – № 19 – P.6406–6413.
291. Licheri R. Consolidation via spark plasma sintering of HfB_2 /SiC and HfB_2 /HfC/SiC composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis / Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. // *J. Alloy. Compd.* – 2009. – V. 478 – № 1-2 – P.572–578.
292. Li Y. Preparation of ZrB_2 -SiC-based ultrahigh-temperature ceramic powder by vacuum self-propagating combustion synthesis / Y. Li, X. Zhou // - Patent CN 101838147A. – 2010.
293. Jalaly M. Mechanochemical synthesis of ZrB_2 -SiC-ZrC nanocomposite powder by metallothermic reduction of zircon / Jalaly M., Tamizifar M., Bafghi M.S., Gotor F.J. // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – V. 581 – P.782–787.
294. Jalaly M. In Situ Synthesis of a ZrB_2 -Based Composite Powder Using a Mechanochemical Reaction for the Zircon/Magnesium/Boron Oxide/Graphite System / Jalaly M., Bafghi M.S.-S., Tamizifar M., Gotor F.J. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2015. – V. 12 – № 3 – P.551–559.
295. Lee S.-H. ZrB_2 -SiC Nano-Powder Mixture Prepared Using $ZrSi_2$ and Modified Spark Plasma Sintering / Lee S.-H., Choi S.-Y., Kim H.-D. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 96 – № 4 – P.1051–1054.
296. Lee S.H. ZrB_2 -SiC composition of nano dimension and manufacturing method of the same from the zirconium silicides / Lee S.H., Kim H.D., Yoo Y.S. // - Patent KR 101127608B. – 2012.
297. Ma C. Process for preparing ZrB_2 -SiC composite powder with electric melting method / Ma C., Liu X., Zhang H., Jia Q. // - Patent CN 103073304B. – 2014.

298. Tang Z. Preparation method of silicon nitride and silicon carbide bonded hafnium boride foam ceramic / Tang Z. // - Patent CN 104311139A. – 2015.
299. Tang Z. Preparation method of silicon nitride and silicon carbide bonded zirconium boride foam ceramic / Tang Z. // - Patent CN 104311104A. – 2015.
300. Debnath D. Mechanical, tribological and thermal properties of hot pressed ZrB_2 -SiC composite with SiC of different morphology / Debnath D., Chakraborty S., Mallick A.R., Gupta R.K., Ranjan A., Das P.K. // Adv. Appl. Ceram. – 2015. – V. 114 – № 1 – P.45–54.
301. Xie Z. Synthesis and characterization of zirconium diboride precursor based on polycentric bridge bonds / Xie Z., Deng X., Suo X., Zhou T., Gou Y. // Mater. Chem. Phys. – 2015. – V. 159 – P.178–184.
302. An J. A kind of method for dispersing nanometer ZrB_2 -SiC composite powder / An J., Zhang X., Han W., Cheng Y., Liu D., Hong C., Hu P. // - Patent CN 104843726 A. – 2015.
303. Balat-Pichelin M. Emissivity, catalytic and microstructural characterization of ZrB_2 -SiC fiber based UHTC at high temperature in a non-equilibrium air plasma flow / Balat-Pichelin M., Bêche E., Sciti D., Alfano D. // Ceram. Int. – 2014. – V. 40 – № 7 – P.9731–9742.
304. Григорьев О.Н. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники / Григорьев О.Н., Фролов Г.А., Евдокименко Ю.И., Кисель В.М., Панасюк А.Д., Мелаж Л.М., Котенко В.А., Коротеев А.В. // Авиационно-космическая техника и технология – 2012. – V. 8 – P.119–128.
305. Carney C. Qualitative analysis of hafnium diboride based ultra high temperature ceramics under oxyacetylene torch testing at temperatures above 2100°C / Carney C., Paul A., Venugopal S., Parthasarathy T., Binner J., Katz A., Brown P. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – V. 34 – № 5 – P.1045–1051.
306. Zhang X. Mechanical properties and ablation behavior of ZrB_2 -SiC ceramics fabricated by spark plasma sintering / Zhang X., Liu R., Xiong X., Chen Z. // Int. J. Refract. Met. Hard Mat. – 2015. – V. 48 – P.120–125.
307. Zhang X. Morphology and microstructure of ZrB_2 -SiC ceramics after ablation at 3000°C by oxy-acetylene torch / Zhang X., Chen Z., Xiong X., Liu R., Zhu Y. // Ceram. Int. – 2016. – V. 42 – № 2 – P.2798–2805.
308. Li N. Effect of surface microstructure on the temperature response of ZrB_2 -SiC composites / Li N., Hu P., Zhang X., Jin X., Wang P., Xu B. // Ceram. Int. – 2015. – V. 41 – № 3 – P.4218–4222.
309. Cecere A. Heat transfer in ultra-high temperature advanced ceramics under high enthalpy arc-jet conditions / Cecere A., Savino R., Allouis C., Monteverde F. // Int. J. Heat Mass Transf. – 2015. – V. 91 – P.747–755.
310. Agte C. Untersuchungen über Systeme hochschmelzender Carbide nebst Bei Tragen zum Problem der Kohlenstoffschmelzung / Agte C., Alterthum H. // Zeitschr. f. Techn. Physik. – 1930. – V. 6 – P.182–191.
311. Andrievskii R.A. Melting Point in Systems ZrC-HfC, TaC-ZrC, TaC-HfC / Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S. // Powder Metall. Met. Ceram. – 1967. – V.6 – №1 – P.65–67.

312. Cedillos-Barraza O. Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC–HfC fabricated by spark plasma sintering / Cedillos-Barraza O., Grasso S., Nasiri N. A., Jayaseelan D. D., Reece M. J., Lee W. E. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2016. – V. 36 – № 7 – P. 1539–1548.
313. Silvestroni L. Sintering Behavior, Microstructure, and Mechanical Properties: A Comparison among Pressureless Sintered Ultra-Refractory Carbides / Silvestroni L., Sciti D. // *Advances in Mater. Sci. Eng.* – 2010. – V. 2010 – P. 1–11.
314. Ghaffari S. A. Spark plasma sintering of TaC–HfC UHTC via disilicides sintering aids / Ghaffari S. A., Faghihi-Sani M. A., Golestani-Fard F., Mandal H. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 8 – P. 1479–1484.
315. 1. Бурханов Г. С. Синтез монокристаллов карбида и карбонитрида ниобия плазменно-дуговым методом / Бурханов Г. С., Кириллова В. М., Кузьмищев В. А., Сдобырев В. В., Деменьев В. А., Шворнева Л. И., Кузнецов К. Б., Климаев С. Н. // *Перспективные материалы* – 2011. – № 11 – С. 120–124.
316. Ma J. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal stability / Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Li G., Hu J. // *Mater. Sci. Eng.: B* – 2008. – V. 153 – № 1–3 – P. 96–99.
317. Du Y. Facile route to prepare TaC, NbC and WC nanoparticles / Du Y., Lei M., Yang H., Wang X. // *Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.* – 2008. – V. 23 – № 6 – P. 779–782.
318. Li P. G. C₃N₄ as a precursor for the synthesis of NbC, TaC and WC nanoparticles / Li P. G., Lei M., Sun Z. B., Cao L. Z., Guo Y. F., Guo X., Tang W. H. // *J. Alloy. Compd.* – 2007. – V. 430 – № 1–2 – P. 237–240.
319. Anubhav Jain. Synthesis and processing of nanocrystalline zirconium carbide formed by carbothermal reaction / Jain Anubhav // *PhD Thesis*. - Georgia Institute of Technology. – 2004. – 516 p.
320. Speyer R. F. Synthesis and processing of ultra-high temperature metal carbide and metal diboride nanocomposite materials / R. F. Speyer // *Contract Number: FA9550-04-1-0140*. – Atlanta: Georgia Institute of Technology. 2008. – 17c.
321. Sacks M. D. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors / Sacks M. D., Wang C.-A., Yang Z., Jain A. // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39 – № 19 – P. 6057–6066.
322. Preiss H. Thermal treatment of binary carbonaceous/zirconia gels and formation of Zr(C,O,N) solid solutions / Preiss H., Berger L.-M., Szulzewsky K. // *Carbon* – 1996. – V. 34 – № 1 – P. 109–119.
323. Preiss H. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors / Preiss H., Berger L.-M., Schultze D. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 19 – № 2 – P. 195–206.
324. Preiss H. Preparation of NbC, TaC and Mo₂C fibers and films from polymeric precursors / Preiss H., Schultze D., Schierhorn E. // *J. Mater. Sci.* – 1998. – V. 33 – № 19 – P. 4687–4696.
325. Stanley D. R. Carbothermal synthesis of binary (MX) and ternary (M₁M₂X) carbides, nitrides and borides from polymeric precursors / Stanley D. R., Birchall J. D., Hyland J. N. K., Thomas L., Hodgetts K. // *J. Mater. Chem.* – 1992. – V. 2 – № 2 – P. 149–156.

326. Sarkar D. Synthesis and morphological analysis of titanium carbide nanopowder / Sarkar D., Chu M., Cho S.-J., Kim Y. Il, Basu B. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92 – № 12 – P.2877–2882.
327. Chen Y.-J. Preparation and growth mechanism of TaC_x whiskers / Chen Y.-J., Li J.-B., Wei Q.-M., Zhai H.-Z. // *J. Cryst. Growth* – 2001. – V. 224 – № 3-4 – P.244–250.
328. Nelson J.A. High Surface area nanoparticulate transition metal carbides prepared by alkaliderection/Nelson J.A., Wagner M.J. // *Chem. Mat.* – 2002. – V. 14 – № 10 – P.4460–4463.
329. Kwon D.-H. Fabrication of ultrafine TaC powders by mechano-chemical process/Kwon D.-H., Hong S.-H., Kim B.-K. // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58 – № 30 – P.3863–3867.
330. Corriu R.J.P. From preceramic polymers with interpenetrating networks to SiC/MC nanocomposites/Corriu R.J.P., Gerbier P., Guérin C., Henner B. // *Chem. Mat.* – 2000. – V. 12 – № 3 – P.805–811.
331. Guron M.M. A simple polymeric precursor strategy for the syntheses of complex zirconium and hafnium-based ultra high-temperature silicon-carbide composite ceramics / Guron M.M., Kim M.J., Sneddon L.G. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91 – № 5 – P.1412–1415.
332. Zergioti I. Growth of TiB₂ and TiC coatings using pulsed laser deposition / Zergioti I., Fotakis C., Haide-menopoulos G.N. // *Thin Solid Films* – 1997. – V. 303 – № 1-2 – P.39–46.
333. Motojima S. Preparation and properties of TaC/C/TaC~TaC composite micro-tubes by vapor phase tantalizing of the regular carbon micro-coils/micro-tubes / Motojima S., In-Hwang W., Iwanaga H. // *J. Mater. Sci.* – 2001. – V. 36 – № 3 – P.673–677.
334. Chang Y.-H. Chemical vapor deposition of tantalum carbide and carbonitride thin films from Me₃CE=Ta(CH₂CMe₃)₃ (E = CH, N) / Chang Y.-H., Wu J.-B., Chang P.-J., Chiu H.-T. // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13 – № 2 – P.365–369.
335. Baklanova N.I. Formation of carbide coatings on nicalon fiber by gas-phase transport reactions/Baklanova N.I., Kulyukin V.N., Korchagin M.A., Lyakhov N.Z. // *J. Mater. Synth. Process* – 1998. – V. 6 – № 1 – P.15–20.
336. Baklanova N.I. Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibers/Baklanova N.I., Zima T.M., Boronin A.I., Kosheev S.V., Titov A.T., Isaeva N.V., Grashchenkov D.V., Solntsev S.S. // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201 – № 6 – P.2313–2319.
337. Lozanov V. V. Gas-phase deposition of complex high-melting coatings on carbon fiber material/Lozanov V. V., Baklanova N.I., Morozova N.B. // *J. Struct. Chem.* – 2015. – V. 56 – № 5 – P.900–906.
338. Lozanov V. V. Microstructure and phase composition of tantalum carbide coatings grown by reactive chemical vapor deposition / Lozanov V. V., Sysoev S. V., Baklanova N.I. // *Inorg. Mater.* – 2015. – V. 51 – № 7 – P.679–684.
339. Baklanova N.I. Microstructure of TaC coatings on carbon fibers / Baklanova N.I., Zima T.M., Utkin A. V., Titov A.T. // *Inorg. Mater.* – 2011. – V. 47 – № 7 – P.728–732.
340. Kim T. Catalytically assisted self-propagating high-temperature synthesis of tantalum carbide powders / Kim T., Wooldridge M.S. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 84 – № 5 – P.976–982.

341. Мержанов А.Г. О роли газофазного переноса при горении системы тантал-углерод/Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Хусид Б.М., Боровинская И.П., Хина Б.Б.//Инженерно-физический журнал – 1990. – V. 59 – № 1 – P.5–13.
342. Girolami G.S. Organometallic route to the chemical vapor deposition of titanium carbide films at exceptionally low temperatures / Girolami G.S., Jensen J.A., Pollina D.M., Allocca C.M., Kaloyeros A.E., Williams W.S.// J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V. 109 – № 5 – P.1579–1580.
343. López-Romero S.. Synthesis of TiC thin films by CVD from toluene and titanium tetrachloride with nickel as catalyst / López-Romero S., Chávez-Ramírez J. // Revista Materia – 2007. – V. 12 – № 3 – P.487–493.
344. Fukunaga A. Synthesis, Structure, and Superconducting Properties of Tantalum Carbide Nanorods and Nanoparticles / Fukunaga A., Chu S., McHenry M.E.// J. Mater. Res. – 1998. – V. 13 – № 09 – P.2465–2471.
345. Singh J. Review nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) / Singh J., Wolfe D.E. // J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40 – № 1 – P.1–26.
346. Schlupp M.V.F. Precursor decomposition, microstructure, and porosity of yttria-stabilized zirconia thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition / Schlupp M.V.F., Martynczuk J., Prestat M., Gauckler L.J. // Adv. Energy Mater. – 2013. – V. 3 – № 3 – P.375–385.
347. Popov V.V. Studying processes of crystallization and cation ordering in $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ / Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Y. V., Yaroslavtsev A.A., Veligzhanin A.A., Kolyshkin N.A., Kulik E.S.// Russ. J. Inorg. Chem. – 2015. – V. 60 – № 5 – P.602–609.
348. Popov V.V. A study of the formation of $\text{Ln}_{2+x}\text{Me}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Dy}; \text{Me} = \text{Zr, Hf}$) nanocrystals / Popov V.V., Zubavichus Y. V., Petrunin V.F., Menushenkov A.P., Kashurnikova O. V., Korovin S.A., Chemikov R.V., Yaroslavtsev A.A. // Glass Phys. Chem. – 2011. – V. 37 – № 5 – P.512–520.
349. Popov V.V. Short- and long-range order balance in nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders with a fluorite-pyrochlore structure / Popov V.V., Zubavichus Y.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A., Kulik E.S., Petrunin V.F., Korovin S.A., Trofimova N.N. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 59 – № 4 – P.279–285.
350. Popov V.V. Characteristic features of the nanocrystalline structure formation in $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Dy}$) compounds / Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Y.V., Yaroslavtsev A.A., Leshchev D.S., Kulik E.S., Bednarcik J., Petrunin V.F., Korovin S.A., Chernikov R. V. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – V. 58 – № 12 – P.1400–1407.
351. Popov V.V. Formation of nanocrystalline structures in the $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ systems ($\text{Ln} = \text{Gd, Dy}; \text{M} = \text{Zr, Hf}$) / Popov V.V., Petrunin V.F., Korovin S.A., Menushenkov A.P., Kashurnikova O.V., Chemikov R.V., Yaroslavtsev A.A., Zubavichus Y.V. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – V. 56 – № 10 – P.1538–1544.
352. Popov V.V. Lanthanide effect on the formation and evolution of nanocrystalline structures in $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ compounds ($\text{Ln} = \text{Sm-Dy}$) / Popov V.V., Zubavichus Y.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A., Kulik E.S., Pisarev A.A., Kolyshkin N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2015. – V. 60 – № 1 – P.16–22.

353. Popov V.V. Trends in formation of the nanocrystalline structure and cationic ordering in the $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (1:1) system / Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Y.V., Veligzhanin A.A., Yaroslavtsev A.A., Chemikov R. V., Leshchev D.S., Petrunin V.F., Korovin S.A., Bednarcik J. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V.58 – №3 – P.331–337.
354. Belov D.A. Electrochemical behavior of the pyrochlore- and fluorite-like solid solutions in the $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system. Part I / Belov D.A., Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Chernyak S.A., Gasymova G.A., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G. // *Solid State Ion.* – 2015. – V. 271 – P.79–85.
355. Shlyakhtina A.V. δ -Phase to defect fluorite (order–disorder) transition in the $\text{R}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ (R=Sc, Tm, Lu; M=Zr, Hf) systems / Shlyakhtina A.V., Belov D.A., Stefanovich S.Y., Kolbanev I.V., Karyagina O.K., Egorov A.V., Savilov S.V., Shcherbakova L.G. // *Mater. Res. Bull.* – 2011. – V. 46 – № 4 – P.512–517.
356. Shlyakhtina A.V. Polymorphism and high-temperature conductivity of $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (Ln=Sm–Lu; M=Ti, Zr, Hf) pyrochlores / Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G. // *Solid State Ion.* – 2011. – V. 192 – № 1 – P.200–204.
357. Shlyakhtina A.V. Oxygen interstitial and vacancy conduction in symmetric $\text{Ln}_{2+x}\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{7+x/2}$ (Ln=Nd, Sm) solid solutions / Shlyakhtina A.V., Belov D.A., Knotko A.V., Kolbanev I.V., Streletskii A.N., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G. // *Inorg. Mater.* – 2014. – V. 50 – № 10 – P.1035–1049.
358. Shlyakhtina A.V. Oxide ion transport in $(\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_x)\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}$ electrolytes by an interstitial mechanism / Shlyakhtina A.V., Belov D.A., Knotko A.V., Avdeev M., Kolbanev I.V., Vorobieva G.A., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G. // *J. Alloy. Compd.* – 2014. – V. 603 – P.274–281.
359. Shlyakhtina A.V. Study of bulk and grain-boundary conductivity of $\text{Ln}_{2+x}\text{Hf}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = Sm–Gd; x=0, 0.096) pyrochlores / Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Levchenko A.V., Knotko A.V., Fedtke P., Busch A., Barfels T., Wienecke M., Shcherbakova L.G. // *J. Electroceram.* – 2010. – V. 24 – № 4 – P.300–307.
360. Shlyakhtina A. Effect of non-stoichiometry and synthesis temperature on the structure and conductivity of $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ (Ln=Sm–Gd; M=Zr, Hf; x=0–0.286) / Shlyakhtina A., Knotko A., Boguslavskii M., Stefanovich S., Kolbanev I., Larina L., Shcherbakova A L. // *Solid State Ion.* – 2007. – V. 178 – № 1-2 – P.59–66.
361. Shlyakhtina A.V. Structure and electrical conductivity of $\text{Ln}_{2+x}\text{Hf}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ (Ln = Sm–Tb; x = 0, 0.096) / Shlyakhtina A.V., Boguslavskii M.V., Stefanovich S.Y., Kolbanev I.V., Knotko A.V., Karyagina O.K., Borisov S.A., Shcherbakova L.G. // *Inorg. Mater.* – 2006. – V. 42 – № 5 – P.519–527.
362. Zhou H. Preparation and thermophysical properties of CeO_2 doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings / Zhou H., Yi D., Yu Z., Xiao L. // *J. Alloy. Compd.* – 2007. – V. 438 – № 1-2 – P.217–221.
363. Panova T.I. Nanocrystalline ceramics based on the $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system / Panova T.I., Glushkova V.B., Lapshin A. V., Popov V.P. // *Glass Phys. Chem.* – 2003. – V. 29 – № 1 – P.93–99.
364. Boukerika A. Ce-doped YAG phosphors prepared via sol–gel method: Effect of some modular parameters / Boukerika A., Guerbous L., Brihi N. // *J. Alloy. Compd.* – 2014. – V. 614 – P.383–388.
365. Grabis J. Preparation of YAG Nanoparticles and their Characteristics / Grabis J., Jankoviča D., Steins I., Patmalnieks A. // *Mater. Sci. Forum* – 2010. – V. 636-637 – P.697–702.

366. Li J. Synthesis of nanosized Nd:YAG powders via gel combustion / Li J., Pan Y., Qiu F., Wu Y., Liu W., Guo J. // *Ceram. Int.* – 2007. – V. 33 – № 6 – P.1047–1052.
367. Tong Y. Preparation and characterization of pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanocrystals by stearic acid method / Tong Y., Wang Y., Yu Z., Wang X., Yang X., Lu L. // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62 – № 6-7 – P.889–891.
368. Tong Y. Characterization and their photocatalytic properties of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$) nanocrystals by stearic acid method / Tong Y., Lu L., Yang X., Wang X. // *Solid State Sci.* – 2008. – V.10 – №10 – P.1379–1383.
369. Veith M. Low temperature synthesis of nanocrystalline $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) and Ce-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ via different sol-gel methods / Veith M., Mathur S., Kareiva A., Jilavi M., Zimmer M., Huch V. // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9 – № 12 – P.3069–3079.
370. Lu C.-H. Sol-gel synthesis and photoluminescent properties of cerium-ion doped yttrium aluminum garnet powders / Lu C.-H., Hong H.-C., Jagannathan R. // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12 – № 8 – P.2525–2530.
371. Li C. Preparation, microstructure and properties of yttrium aluminum garnet fibers prepared by sol-gel method / Li C., Zhang Y., Gong H., Zhang J., Nie L. // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 113 – № 1 – P.31–35.
372. Tikkanen H. Dip-coating of 8YSZ nanopowder for SOFC applications / Tikkanen H., Suciuc C., Wærnhus I., Hoffmann A.C. // *Ceram. Int.* – 2011. – V. 37 – № 7 – P.2869–2877.
373. Viazzi C. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route / Viazzi C., Bonino J.-P., Ansart F., Barnabé A. // *J. Alloy. Compd.* – 2008. – V. 452 – № 2 – P.377–383.
374. Percy M.J. The influence of β -diketones on the induction times for hydrolysis of zirconium(IV) alkoxides / Percy M.J., Bartlett J.R., Woolfrey J.L., Spiccia L., West B.O. // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V.9 – №2 – P.499–505.
375. Kreiter R. Sol-gel routes for microporous zirconia and titania membranes / Kreiter R., Rietkerk M.D.A., Bonekamp B.C., Veen H.M. van, Kessler V.G., Vente J.F. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2008. – V.48 – №1-2 – P.203–211.
376. Spijksma G.I. Zirconium and hafnium tert-butoxides and tert-butoxo- β -diketonate complexes – Isolation, structural characterization and application in the one-step synthesis of 3D metal oxide nanostructures / Spijksma G.I., Seisenbaeva G.A., Bouwmeester H.J.M., Blank D.H.A., Kessler V.G. // *Polyhedron* – 2013. – V.53 – P.150–156.
377. Kessler V.G. Aqueous route to TiO_2 -based nanomaterials using pH-neutral carboxylate precursors / Kessler V.G. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2013. – V. 68 – № 3 – P.464–470.
378. Hentschel F. Zirconium(IV) and hafnium(IV) coordination polymers with a tetra-acetyl-ethane (Bisacac) ligand: Synthesis, structure elucidation and gas sorption behavior / Hentschel F., Vinogradov V.V., Vinogradov A. V., Agafonov A. V., Gulians V. V., Persson I., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G. // *Polyhedron* – 2015. – T.89 – C.297–303.

379. Агафонов А.В. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях pH / Агафонов А.В., Редозубов А.А., Козик В.В., Краев А.С. // Журнал неорганической химии – 2015. – Т. 60 – № 8 – С.1001–1008.
380. Редозубов А.А. Влияние условий золь-гель синтеза на физико-химические свойства нанопорошков диоксида титана и на их эффективность в качестве наполнителей электрореологических жидкостей / Редозубов А.А., Краев А.С., Агафонов А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология – 2015. – Т. 58 – № 6 – С.40–44.
381. Salahinejad E. Surface modification of stainless steel orthopedic implants by sol-gel ZrTiO₄ and ZrTiO₄-PMMA coatings / Salahinejad E., Hadianfard M.J., Macdonald D.D., Sharifi (Asl) S., Mozafari M., Walker K.J., Rad A.T., Madihally S. V., Vashae D., Tayebi L. // J. Biomed. Nanotechnol. – 2013. – V. 9 – № 8 – P.1327–1335.
382. Salahinejad E. A new double-layer sol-gel coating to improve the corrosion resistance of a medical-grade stainless steel in a simulated body fluid / Salahinejad E., Hadianfard M.J., Macdonald D.D., Mozafari M., Vashae D., Tayebi L. // Mater. Lett. – 2013. – V. 97 – P.162–165.
383. Salahinejad E. Multilayer zirconium titanate thin films prepared by a sol-gel deposition method / Salahinejad E., Hadianfard M.J., Macdonald D.D., Mozafari M., Vashae D., Tayebi L. // Ceram. Int. – 2013. – V. 39 – № 2 – P.1271–1276.
384. Salahinejad E. Aqueous sol-gel synthesis of zirconium titanate (ZrTiO₄) nanoparticles using chloride precursors / Salahinejad E., Hadianfard M.J., Macdonald D.D., Karimi I., Vashae D., Tayebi L. // Ceram. Int. – 2012. – V. 38 – № 8 – P.6145–6149.
385. Salahinejad E. Effect of precursor solution pH on the structural and crystallization characteristics of sol-gel derived nanoparticles / Salahinejad E., Hadianfard M.J., Vashae D., Tayebi L. // J. Alloy. Compd. – 2014. – V. 589 – P.182–184.
386. Wang J. Doping behavior of Zr⁴⁺ ions in Zr⁴⁺-doped TiO₂ nanoparticles / Wang J., Yu Y., Li S., Guo L., Wang E., Cao Y. // J. Phys. Chem. C – 2013. – V. 117 – № 51 – P.27120–27126.
387. Dwivedi R. Effect of microwave on distribution of Zr⁴⁺ and Ti⁴⁺ during sol-gel synthesis of ZrTiO₄ nanoparticles / Dwivedi R., Verma A., Prasad R., Bartwal K.S. // Opt. Mater. – 2012. – V. 35 – № 1 – P.33–37.
388. Sotto A. Binary metal oxides for composite ultrafiltration membranes / Sotto A., Kim J., Arsuaga J.M., Rosario G. del, Martínez A., Nam D., Luis P., Bruggen B. Van der // J. Mater. Chem. A – 2014. – V. 2 – № 19 – P.7054–7064.
389. Say Z. NO_x storage and reduction pathways on zirconia and titania functionalized binary and ternary oxides as NO_x storage and reduction (NSR) systems / Say Z., Tohumeken M., Ozensoy E. // Catal. Today – 2014. – V. 231 – P.135–144.
390. Hsu C.-H. Characterization of ZrTiO₄ thin films prepared by sol-gel method / Hsu C.-H., Lin S.-Y. // Mater. Sci. Semicond. Process – 2013. – V. 16 – № 5 – P.1262–1266.

391. Hsu C.-H. Structural and electrical characteristics of ZrO_2 - TiO_2 thin films by sol-gel method/Hsu C.-H., Tseng C.-F., Lai C.-H., Tung H.-H., Lin S.-Y. // *Mater. Sci. Eng.: B* – 2010. – V. 175 – № 2 – P.181–184.
392. Santos V. dos Preparation of crystalline $ZrTiO_4$ at low thermal treatment temperatures/Santos V. dos, Zeni M., Hohemberger J.M., Bergmann C.P. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2010. – V. 24 – № 1/2 – P.44–47.
393. Manriquez M.E. X-ray diffraction, and Raman scattering study of nanostructured ZrO_2 - TiO_2 oxides prepared by sol-gel/Manriquez M.E., Picquart M., Bokhimi X., Lopez T., Quintana P., Coronado J.M. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. – V. 8 – № 12 – P.6623–6629.
394. Macan J. Porous zirconium titanate ceramics synthesized by sol-gel process/Macan J., Gajović A., Ivanković H. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29 – № 4 – P.691–696.
395. Youn M.H. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on metal oxides: Effect of support acidity /Youn M.H., Seo J.G., Lee H., Bang Y., Chung J.S., Song I.K. // *Appl. Catal. B-Environ.* – 2010. – V. 98 – № 1-2 – P.57–64.
396. Liang L. Optical properties of sol-gel derived ZrO_2 - TiO_2 composite films /Liang L., Sheng Y., Xu Y., Wu D., Sun Y. // *Thin Solid Films* – 2007. – V. 515 – № 20-21 – P.7765–7771.
397. Гордеев А.Н. Высокочастотные индукционные плазмотроны серии ВГУ/Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. // *Актуальные проблемы механики: Физико-химическая механика жидкостей и газов.* – М.: Наука, 2010. – 151–177с.
398. Gordeev A.N. The thermochemical stability of carbon-carbon using an antioxidation coating for buran, Part II /Gordeev A.N., Yakushin M.I. // *SAMPE Journal* – 1993. – V. 29 – № 2 – P.27–31.
399. Гордеев А.Н. Возможности спектрального анализа при исследовании физико-химического взаимодействия материалов с высокотемпературными газовыми потоками /Гордеев А.Н., Прилепский В.Н., Якушин М.И. // В сб.: «Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации. 1986 г.» - М.: Наука, 1987.
400. Gordeev A.N. Spectral precursors of catastrophic destruction: detection, study and possible application for plasma-jet tests /Gordeev A.N., Yakushin M.I., Bykova N.G. // *3-rd European Workshop on Thermal Protection Systems. ESTEC. 25-27 March 1998. – Netherlands, Noordwijk, 1998. – 329с.*
401. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems/V.L. Stolyarova, G.A. Semenov – Chichester: Wiley & Sons, 1994. – 434с.
402. Paule R.C. Analysis of interlaboratory measurements on the vapor pressure of gold/Paule R.C., Mandel J. // *Pure Appl. Chem.* – 1972. – V. 31 – P.371–394.
403. Термодинамические свойства индивидуальных вещества. т. 1-4 / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука – 1978-1982.
404. Wignall G.D. Absolute calibration of small-angle neutron scattering data /Wignall G.D., Bates F.S. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1987. – V. 20 – № 1 – P.28–40.

405. Keiderling U. The new "BerSANS-PC" software for reduction and treatment of small angle neutron scattering data / Keiderling U. // *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* – 2002. – V. 74 – P.s1455–s1457.
406. Schmatz W. Neutron small-angle scattering: experimental techniques and applications / Schmatz W., Springer T., Schelten J., Ibel K. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1974. – V. 7 – № 2 – P.96–116.
407. Wiley D.E. Elastic properties of polycrystalline TiB_2 , ZrB_2 and HfB_2 from room temperature to $1300^\circ K$ / Wiley D.E., Manning W.R., Hunter O. // *Journal of the Less Common Metals* – 1969. – V.18 – №2 – P.149–157.
408. Kawamura T. Silicon carbide crystals grown in nitrogen atmosphere / Kawamura T. // *Mineralogical Journal* – 1965. – V. 4 – № 5 – P.333–355.
409. Васильевский С.А. Численное исследование течения и теплообмена в индукционном плазмотроне и определение каталитической активности материалов / Васильевский С.А., Колесников А.Ф. // *Актуальные проблемы механики. Механика жидкости, газа и плазмы.* – М.: Наука, 2008. – 95–123с.
410. Колесников А.Ф. Об определении эффективных вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов по тепловым потокам к поверхности, обтекаемой диссоциированным воздухом / Колесников А.Ф., Якушин М.И. // *Математическое Моделирование* – 1989. – V. 1 – № 2 – P.44–60.
411. Зайдель А.Н. Таблицы спектральных линий. Третье изд. / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский // – М.: Наука, 1969. Вып. – 782с.
412. Зайдель А.Н. программа "Таблицы Зайделя" / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славнин, Е.Я. Шрейдер.
413. Chaubey G.S. Microstructural and thermal investigations of HfO_2 nanoparticles / Chaubey G.S., Yao Y., Makongo J.P.A., Sahoo P., Misra D., Poudeu P.F.P., Wiley J.B. // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2 – №24 – P.9207–9213.
414. Ferrier M. Severe accidents experiments: development and qualification of advanced high refractories materials / M. Ferrier, J.-P. Bonnet, J. Claus, C. Chaput, G. Ducros, P. Piluso // *International Youth Nuclear Congress. Paper No. 490.* – Stockholm (Sweden), Olkiluoto (Finland). – 2006. – 15с.
415. Parfenenkov V.N. Phase equilibria in the HfO_2 - SiO_2 system / Parfenenkov V.N., Grebenschikov R.G., Toporov N.A. // *Dokl. Akad. Nauk SSSR* – 1969. – V. 185 – № 4 – P.840–842.
416. Shevchenko A.V. Reaction of hafnium and zirconium dioxides / Shevchenko A.V., Lopato L.M., Tkachenko V.D., Ruban A.K. // *Inorg. Mater.* – 1987. – V. 23 – № 2 – P.225–229.
417. Handbook of ceramic composites / Ed. By N.P. Bansal. – Kluwer Academic Publishers. – 2005. 554 p.
418. Simonenko E.P. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications / Simonenko E.P., Sevast'yanov D. V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58 – № 14 – P.1669–1693.
419. Kablov E.N. Glass Ceram. based high-temperature composite materials for use in aviation technology / Kablov E.N., Grashchenkov D. V., Isaeva N. V., Solntsev S.S., Sevast'yanov V.G. // *Glass Ceram.* – 2012. – V.69 – № 3-4 – P.109–112.

420. Kablov E.N. Perspective high-temperature ceramic composite materials / Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N. V., Solntsev S. St. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2011. – V. 81 – № 5 – P.986–991.
421. Wang J. Ablation mechanism and properties of SiC_f/SiBCN ceramic composites under an oxyacetylene torch environment / Wang J., Duan X., Yang Z., Jia D., Zhou Y. // *Corrosion Sci.* – 2014. – V. 82 – P.101–107.
422. Simonenko E.P. Functionally graded composite material SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) prepared via sol-gel technology / Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Grashchenkov D.V., Kuznetsov N.T., Kablov E.N. // *Composites and Nanostructures* – 2011. – № 4 – P.52–64.
423. Klaffke D. Fretting wear of ceramics / Klaffke D. // *Tribol. Int.* – 1989. – V. 22 – № 2 – P.89–101.
424. Krenkel W. C/C-SiC composites for advanced friction systems / Krenkel W., Heidenreich, Renz R. // *Adv. Eng. Mater.* – 2002. – V. 4 – № 7 – P.427–436.
425. Buttay C. Thermal stability of silicon carbide power JFETs / Buttay C., Ouaida R., Morel H., Bergogne D., Raynaud C., Morel F. // *IEEE Trans. Electron Devices* – 2013. – V. 60 – № 12 – P.4191–4198.
426. Chen L.Y. Packaging technologies for 500°C SiC electronics and sensors / Chen L.Y., Johnson R.W., Neudeck P.G., Beheim G.M., Spry D.J., Meredith R.D., Hunter G.W. // *Mater. Sci. Forum* – 2012. – V. 717-720 – P.1033–1036.
427. Okamura K. Characterization of SiC JFET in Novel Packaging for 1 MHz Operation / Okamura K., Ise K., Wake M., Osawa Y., Takaki K., Takayama K. // *Mater. Sci. Forum* – 2012. – V. 717-720 – P.1029–1032.
428. Stavrinidis A. Fabrication issues of 4H-SiC static induction transistors / Stavrinidis A., Konstantinidis G., Kayambaki M., Cayrel F., Alquier D., Gao Z., Zekentes K. // *Mater. Sci. Forum* – 2012. – V. 717-720 – P.1049–1052.
429. Karandikar P. Development of porous SiC with tailorable properties / P. Karandikar, G. Evans, E. Klier, M. Aghajanian // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – John Wiley & Sons, Inc. – 2013. – 153–161.
430. Ledoux M.J. A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis / Ledoux M.J., Pham-Huu C. // *CAT-TECH* – 2001. – V. 5 – № 4 – P.226–246.
431. Dhiman R. SiC nanocrystals as Pt catalyst supports for fuel cell applications / Dhiman R., Johnson E., Skou E.M., Morgen P., Andersen S.M. // *J. Mater. Chem. A* – 2013. – V. 1 – № 19 – P.6030–6036.
432. Leroi P. Ni/SiC: a stable and active catalyst for catalytic partial oxidation of methane / Leroi P., Madani B., Pham-Huu C., Ledoux M.-J., Savin-Poncet S., Bousquet J.L. // *Catal. Today* – 2004. – V. 91-92 – P.53–58.
433. Keller N. New catalysts based on silicon carbide support for improvements in the sulfur recovery: new silicon carbide nanotubes as catalyst support for the trickle-bed H₂S oxidation / Keller N., Vieira R., Nhut J.-M., Pham-Huu C., Ledoux M.J. // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2005. – V. 16 – № 3b – P.514–519.
434. Marín P. Performance of silicon-carbide foams as supports for Pd-based methane combustion catalysts / Marín P., Ordóñez S., Díez F. V. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2012. – V. 87 – № 3 – P.360–367.
435. Schaafhausen S. Corrosion of silicon carbide hot gas filter candles in gasification environment / Schaafhausen S., Yazhenskikh E., Heidenreich S., Müller M. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 34 – № 3 – P.575–588.

436. Bläsing M. Investigation of alkali induced corrosion of SiC filter candles at high temperature, in gasification environment / Bläsing M., Schaafhausen S., Müller M. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – V. 34 – № 4 – P.1041–1044.
437. Zhu S. Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding / Zhu S., Ding S., Xi H., Wang R. // Mater. Lett. – 2005. – V. 59 – № 5 – P.595–597.
438. Fukushima M. Fabrication and microstructural characterization of porous SiC membrane supports with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ additives / Fukushima M., Zhou Y., Yoshizawa Y. // J. Membr. Sci. – 2009. – V.339 – №1-2 – P.78–84.
439. Suwanmethanon V. Porous silicon carbide sintered substrates for high-temperature membranes / Suwanmethanon V., Goo E., Liu P.K.T., Johnston G., Sahimi M., Tsotsis T.T. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – V. 39 – № 9 – P.3264–3271.
440. Lin P.-K. Preparation and analysis of a silicon carbide composite membrane / Lin P.-K., Tsai D.-S. // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V. 80 – № 2 – P.365–372.
441. Fukushima M. Microstructural characterization of porous silicon carbide membrane support with and without alumina additive / Fukushima M., Zhou Y., Miyazaki H., Yoshizawa Y., Hirao K., Iwamoto Y., Yamazaki S., Nagano T. // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – V. 89 – № 5 – P.1523–1529.
442. Iwamoto Y. Precursors-derived ceramic membranes for high-temperature separation of hydrogen / Iwamoto Y. // J. Ceram. Soc. Jpn. – 2007. – V. 115 – № 1348 – P.947–954.
443. Simonov-Emel'yanov I.D. Method of producing β -silicon carbide / Simonov-Emel'yanov I.D., Shembel N.L., Storozhenko P.A. // RU Patent 2472703. – 20.01.2013.
444. Simonov-Emel'yanov I.D. Synthesis of carbon materials and refractory carbides with given porosity / Simonov-Emel'yanov I.D., Shembel N.L. // Plasticheskie Massy – 2010. – № 9 – P.10–18.
445. Simonov-Emel'yanov I.D. Method for making porous products of refractory materials / Simonov-Emel'yanov I.D., Shembel N.L., Kuklina L., A. // RU Patent 2171732. – 10.08.2001.
446. Simonov-Emel'yanov I.D. Highly porous refractory materials on the basis of transition metal carbides / Simonov-Emel'yanov I.D., Shembel N.L., Afonin M.M., Zaitsev V.I. // Konstruktsii iz Kompozitsionnykh Materialov – 2001. – № 1 – P.31–37.
447. Shembel N.L. Phenolic resin composition for manufacture of metal monocarbide / Shembel N.L., Simonov-Emel'yanov I.D., Kuleznev V.N., Afonin M.M., Zaitsev V.I. // RU Patent 2087499. – 20.08.1997.
448. Šaponjić A. Preparation of nanosized non-oxide powders using diatomaceous earth / Šaponjić A., Babić B., Devecerski A., Matović B. // Sci. Sinter. – 2009. – V. 41 – № 2 – P.151–159.
449. Šaponjić A. Cost-effective synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanocomposite powder / Šaponjić A., Matović B., Babić B., Zagorac J., Poharc-Logar V., Logar M. // Optoelectron. Adv. Mater. - Rapid Commun. – 2010. – V.4 – №11 – P.1681–1684.

450. Matovic B. Fabrication of SiC by carbothermal-reduction reactions of diatomaceous earth / Matovic B., Saponjic A., Devceverski A., Miljkovic M. // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42 – № 14 – P.5448–5451.
451. Bagci C. Microstructural characterization of β -SiC powders synthesized by carbothermally reduction of Turkish diatomite / Bagci C. // *Sci. Res. Essays* – 2011. – V. 6 – № 3 – P.542–551.
452. Sugai M. Spark plasma sintering of SiC synthesized from diatomite and carbon // Sugai M., Ito A., Kato S., Nakata S. // *International Conference on Processing Materials for Properties, Proceedings, 2nd.* – San Francisco, CA, United States. – 5-8.11.2000. – 1081–1082c.
453. Chen X. Manufacturing of porous silicon carbide from diatomite / Chen X., Ye Y., Liu S., Zhang A., Xia M., Huang Y., Ding Q. // CN 102303867. – 04.01.2012.
454. Martin H.-P. Method for manufacture and applications of structured silicon carbide particles / Martin H.-P., Adler J. // DE 10143685. – 24.07.2008.
455. Majewski P. Production of silicon carbide from graphite and mineral raw materials containing silica / Majewski P. // DE 10246780. – 22.04.2004.
456. Martin H.-P. Method for manufacture and applications of structured silicon carbide particles / Martin H.-P. // WO 2003022779. – 20.03.2003.
457. Murakami H. Manufacture of fine silicon carbide, fine silicon nitride, silicon, and silicon chloride, and method for fabrication of diatomite container therefor / Murakami H. // JP 2010155761. – 15.07.2010.
458. Shimoda K. Influence of surface micro chemistry of SiC nano-powder on the sinterability of NITE-SiC / Shimoda K., Eto M., Lee J.K., Park J.S., Hinoki T., Kohyama A. // *Proc. 5th Int. Conf. on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC 5)*, Westerville, Ohio: The American Ceramic Society. – Westerville, Ohio: The American Ceramic Society. – 2005. – 101-106.
459. Shimoda K. Densification mechanism and microstructural evolution of SiC matrix in NITE process / Shimoda K., Park J.S., Hinoki T., Kohyama A. // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* – 2006. – V. 27 – № 5 – P.19–27.
460. Park J.-S. Efforts on large scale production of NITE-SiC/SiC composites / Park J.-S., Kohyama A., Hinoki T., Shimoda K., Park Y.-H. // *J. Nucl. Mater.* – 2007. – V. 367-370 – P.719–724.
461. Shimoda K. High mechanical performance SiC/SiC composites by NITE process with tailoring of appropriate fabrication temperature to fiber volume fraction / Shimoda K., Kohyama A., Hinoki T. // *Compos. Sci. Technol.* – 2009. – V. 69 – № 10 – P.1623–1628.
462. Zhang G. The synthesis of β -SiC nanoparticles by high-energy mechanical ball milling and their photoluminescence properties / Zhang G., Wei G., Zheng K., Li L., Xu D., Wang D., Xue Y., Su W. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2010. – V. 10 – № 3 – P.1951–1955.
463. Zaheer M. Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals / Zaheer M., Schmalz T., Motz G., Kempe R. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41 – № 15 – P.5102–5116.
464. Biswas K. Solid state sintering of SiC-ceramics / Biswas K. // *Mater. Sci. Forum* – 2009. – V. 624 – P.71–89.

465. Konishi M. Applying SiC nanoparticles to functional ceramics for semiconductor manufacturing process / Konishi M. // *Key Eng. Mater.* – 2009. – V. 403 – P.201–204.
466. Kohyama A. Advanced SiC/SiC composite materials for fourth generation gas cooled fast reactors / Kohyama A. // *Key Eng. Mater.* – 2005. – V. 287 – P.16–21.
467. Lorrette C. Mechanical properties of nanostructured silicon carbide consolidated by spark plasma sintering / Lorrette C., Réau A., Briottet L. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 1 – P.147–156.
468. Alhuthali A. Multi-scale hybrid eco-nanocomposites: synthesis and characterization of nano-SiC-reinforced vinyl-ester eco-composites / Alhuthali A., Low I.M. // *J. Mater. Sci.* – 2013. – V. 48 – № 8 – P.3097–3106.
469. Guo X. Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN / Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L. // *Scr. Mater.* – 2013. – V. 68 – № 5 – P.281–284.
470. Raman V. Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors / Raman V., Bahl O.P., Dhawan U. // *J. Mater. Sci.* – 1995. – V. 30 – № 10 – P.2686–2693.
471. Narisawa M. Synthesis of ultrafine SiC powders from carbon-silica hybridized precursors with carbothermic reduction / Narisawa M. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1998. – V. 12 – № 3 – P.143–152.
472. Narisawa M. Carbon-silica alloy material as silicon carbide precursor prepared from phenol resin and ethyl silicate / Narisawa M., Yamane K., Okabe Y., Okamura K., Kurachi Y. // *J. Mater. Res.* – 1999. – V. 14 – № 12 – P.4587–4593.
473. Hasegawa I. Synthesis of silicon carbide fibers by sol-gel processing / Hasegawa I., Nakamura T., Motojima S., Kajiwara M. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1997. – V. 8 – № 1-3 – P.577–579.
474. Najafi A. Effect of APC addition on stability of nanosize precursors in sol-gel processing of SiC nanopowder / Najafi A., Golestani-Fard F., Rezaie H.R., Ehsani N. // *J. Alloy. Compd.* – 2010. – V. 505 – № 2 – P.692–697.
475. Najafi A. Synthesis and characterization of SiC nano powder with low residual carbon processed by sol-gel method / Najafi A., Fard F.G., Rezaie H.R., Ehsani N. // *Powder Technol.* – 2012. – V. 219 – P.202–210.
476. Najafi A. A study on sol-gel synthesis and characterization of SiC nano powder / Najafi A., Golestani-Fard F., Rezaie H.R., Ehsani N. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2011. – V. 59 – № 2 – P.205–214.
477. Li J. Carbothermal reaction of silica-phenol resin hybrid gels to produce silicon nitride/silicon carbide nanocomposite powders / Li J., Riedel R. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 90 – № 12 – P.3786–3792.
478. Guo X.-Y. Pore-size control in the sol-gel synthesis of mesoporous silicon carbide / Guo X.-Y., Jin G.-Q. // *J. Mater. Sci.* – 2005. – V. 40 – № 5 – P.1301–1303.
479. Kong Y. Facile synthesis of resorcinol-formaldehyde/silica composite aerogels and their transformation to monolithic carbon/silica and carbon/silicon carbide composite aerogels / Kong Y., Zhong Y., Shen X., Cui S., Yang M., Teng K., Zhang J. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2012. – V. 358 – № 23 – P.3150–3155.
480. Kong Y. Synthesis of monolithic mesoporous silicon carbide from resorcinol-formaldehyde/silica composites / Kong Y., Zhong Y., Shen X., Gu L., Cui S., Yang M. // *Mater. Lett.* – 2013. – V. 99 – P.108–110.

481. Chen K. Synthesis of resorcinol–formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide / Chen K., Bao Z., Du A., Zhu X., Wu G., Shen J., Zhou B. // *Microporous Mesoporous Mat.* – 2012. – V. 149 – № 1 – P.16–24.
482. Sevastyanov V.G. Thermodynamic analysis of the production of silicon carbide via silicon dioxide and carbon / Sevastyanov V.G., Ezhov Y.S., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. // *Mater. Sci. Forum* – 2004. – V.457-460 – P.59–62.
483. Севастьянов В.Г. Термодинамическое обоснование и экспериментальное исследование транспорта карбида кремния в карботермическом восстановлении диоксида кремния / Севастьянов В.Г., Павелко Р.Г., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т. // *Неорган. матер.* – 2007. – V. 43 – № 7 – P.792–796.
484. Алымов М.И. Карбидотитановый фильтр с градиентной структурой для фильтрации жидкостей и газов / Алымов М.И., Уваров В.И., Шустов В.С. // *Неорганические материалы* – 2015. – Т. 51 – № 10 – С.1066–1072.
485. Ciudad E. Sliding-wear resistance of ultrafine-grained SiC densified by spark plasma sintering with $3\text{Y}_2\text{O}_3+5\text{Al}_2\text{O}_3$ or $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ additives / Ciudad E., Sánchez-González E., Borrero-López O., Guiberteau F., Nygren M., Ortiz A.L. // *Scr. Mater.* – 2013. – V. 69 – № 8 – P.598–601.
486. Hotta M. Microstructural control for ultrafine-grained non-oxide structural ceramics / Hotta M. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2012. – V. 120 – № 1400 – P.123–130.
487. He Z.H. Consolidation of SiC powder coated with SiO_2 nanolayer by spark plasma sintering / He Z.H., Katsui H., Tu R., Goto T. // *Key Eng. Mater.* – 2014. – V. 616 – P.32–36.
488. Rahman A. Mechanical characterization of fine grained silicon carbide consolidated using polymer pyrolysis and spark plasma sintering / Rahman A., Singh A., Harimkar S.P., Singh R.P. // *Ceram. Int.* – 2014. – V.40 – № 8 – P.12081–12091.
489. Suzuki T.S. Densification of SiC by colloidal processing and SPS without sintering additives / Suzuki T.S., Uchikoshi T., Sakka Y. // *Adv. Appl. Ceram.* – 2014. – V. 113 – № 2 – P.85–88.
490. Sahin F.C. Spark plasma sintering of B_4C –SiC composites / Sahin F.C., Apak B., Akin I., Kanbur H.E., Genckan D.H., Turan A., Goller G., Yucel O. // *Solid State Sci.* – 2012. – V. 14 – № 11-12 – P.1660–1663.
491. Fujisawa M. SiC/C composites prepared from wood-based carbons by pulse current sintering with SiO_2 : Electrical and thermal properties / Fujisawa M., Hata T., Bronsveld P., Castro V., Tanaka F., Kikuchi H., Furuno T., Imamura Y. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24 – № 13 – P.3575–3580.
492. Zhou M. A novel approach for preparation of dense TiC–SiC nanocomposites by sol–gel infiltration and spark plasma sintering / Zhou M., Rodrigo P.D.D., Wang X., Hu J., Dong S., Cheng Y.-B. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 34 – № 8 – P.1949–1954.
493. Simonenko E.P. Synthesis of nanocrystalline silicon carbide using the sol–gel technique / Simonenko E.P., Simonenko N.P., Derbenev A. V., Nikolaev V.A., Grashchenkov D. V., Sevastyanov V.G., Kablov E.N., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58 – № 10 – P.1143–1151.

494. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / В.В. Коршак – М.: Наука, 1970. – 390 с.
495. Севастьянов В.Г. Получение нитевидных кристаллов карбида кремния применением золь-гель метода в объеме SiC-керамики / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Ермакова Г.В., Прокопченко Г.М., Каблов Е.Н., Кузнецов Н.Т. // Композиты наноструктуры – 2014. – V. 6 – № 4 – P.198–211.
496. Pavelko R.G. Silicon carbide transport during carbothermic reduction of SiO₂: Thermodynamic evaluation and experimental study / Pavelko R.G., Sevast'yanov V.G., Ezhov Y.S., Kuznetsov N.T. // Inorg Mater. – 2007. – V. 43 – № 7 – P.700–703.
497. Simonenko E.P. Gel formation during sol-gel synthesis of silicon dioxide / Simonenko E.P., Derbenev A.V., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2015. – V.60–№12–P.1444–1451.
498. Киффер Р. Твердые материалы / Р. Киффер, Ф. Бенезовский // - М.: Металлургия. – 1968. – 384 с.
499. Deadmore D.D. Vaporization of tantalum-carbide-hafnium-carbide solid solutions at 2500° to 3000° K / Deadmore D.D. // NASA Technical Note, NASA TN D-2512. – Washington, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio. – 1964. – 16 p.
500. Barantseva I.G. Some physical properties of alloys ZrC-NbC and TaC-HfC / Barantseva I.G., Paderno V.N., Paderno Yu.B. // Powder Metall. Met. Ceram. - 1967. - V. 6. - № 2. - P. 139-141.
501. Фесенко В.В. Испарение тугоплавких соединений / В.В. Фесенко, А.С. Болгар, // - М.: Металлургия. – 1966. – 180 с.
502. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения (справочник) / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий // - М.: Металлургия. – 1976. – 560 с.
503. Gurvich L.V. IVTANTERMO. A thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. / Gurvich L.V., Iorish V.S., Yungman V.S. // CRC Press. Inc.: Boca Raton. – 1993.
504. Barin I. Thermochemical properties of inorganic substances / Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. // - Berlin. Springer-Verlag. - 1977. - 861 P.
505. Chase M.W. Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth Edition / Chase M.W. Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr. 9. - 1998. - 1951 p.
506. Ежов Ю.С. Термодинамический анализ равновесия Ta₂O₅+C / Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П. // Научные труды Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТРАН. - 2005. - Вып. 7. - С. 87-93.
507. Kohl F.J. Vaporization dissociation energies of the molecular carbides of titanium, zirconium, hafnium, and thorium / Kohl F.J., Stearns C.A. // High. Temp. Sci. – 1974. – V. 6 – № 4 – P.284–302.

508. Hack M.D. An ab initio study of TiC: A comparison of different levels of theory including density functional methods / Hack M.D., Maclagan R.G.A.R., Scuseria G.E., Gordon M.S. // *The Journal of Chemical Physics* – 1996. – V. 104 – № 17 – P.6628–6630.
509. Bauschlicher C.W. On the low-lying states of TiC / Bauschlicher C.W., Siegbahn P.E.M. // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 104 – № 4 – P.331–335.
510. Sokolova S. An ab initio study of TiC with the diffusion quantum Monte Carlo method / Sokolova S., Lüchow A. // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 320 – № 5-6 – P.421–424.
511. Wang X.-B. Vibrationally resolved photoelectron spectra of TiC_x - ($x = 2-5$) clusters / Wang X.-B., Ding C.-F., Wang L.-S. // *J. Phys. Chem. A* – 1997. – V. 101 – № 42 – P.7699–7701.
512. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала / Ф. Файрбротер. – М.: Химия. - 1972. С. 77-82, 56-59.
513. Симоненко Е.П. Спектрофотометрическое исследование процесса получения алкоксациацетонатов гафния - перспективных прекурсоров для синтеза оксидов и карбидов гафния в составе высокотемпературных композитов / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Ю.П. Галактионов // В книге *Космический вызов XXI века. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники*. т.3. - М.: Торус-Пресс, 2007. – 71–74с.
514. Sevast'yanov V.G. Synthesis of ultrafine refractory oxides zirconia-hafnia-yttrium by sol-gel technology / Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg Chem.* – 2012. – V.57 – № 3 – P.307–312.
515. Simonenko E.P. Synthesis of ultrafine yttrium aluminum garnet using sol-gel technology / Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V.57 – № 12 – P.1521–1528.
516. Симоненко Н.П. Золь–гель синтез микротрубок оксида циркония / Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // *Ядерная физика и инжиниринг* – 2014. – V. 5 – № 4 – P.331–336.
517. Симоненко Е.П. Исследование процесса синтеза нанокристаллического сложного карбида тантала-циркония / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // *Ядерная физика и инжиниринг* – 2014. – V. 5 – № 4 – P.337–345.
518. Игнатов Н.А. Синтез высокодисперсных и нанокристаллических бинарных и смешанных карбидов тантала и металлов IVB группы в «мягких» условиях. - Дисс... канд. хим. наук. – 2011. – Москва.
519. Rudneva V.V. Thermooxidative stability of refractory carbide and boride nanopowder / Rudneva V.V., Galevskii G.V. // *Steel in Translation.* – 2007. – V. 37 – № 4 – P.329–332.
520. Fischer J.J. Hot-pressing mixed carbides of Ta, Hf, and Zr / Fischer J.J. // *Ceramic Bulletin* – 1964. – V.43 – № 3 – P.183–185.
521. Nowotny H. Die Teilsysteme von HfC mit TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cr_3C_2 , Mo_2C (MoC), WC und UC / Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F., Brukl C., Rudy E. // *Monatshette für Chemie* – 1959. – V.90 – № 5 – P.669–679.

522. Tan W. Rare-earth modified zirconium diboride high emissivity coatings for hypersonic applications / Tan W., Petorak C.A., Trice R.W. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 34 – № 1 – P.1–11.
523. Duran P. Phase relationships in the systems $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ / Duran P. // *Ceramurgia International* – 1975. – V. 1 – № 1 – P.10–13.
524. Glushkova V.B. Study of the neodymium oxide-hafnium oxide system / Glushkova V.B., Sazonova L.V., Hanic F. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* – 1978. – V. 14 – № 11 – P.2096–2101.
525. Shevchenko A.V. Reaction of HfO_2 with lanthanum, praseodymium, and neodymium oxides at high temperatures / Shevchenko A.V., Lopato L.M., Zaitseva Z.A. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* – 1984. – V. 20 – № 9 – P.1530–1534.
526. Spiridonov F.M. The binary system $\text{HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ / Spiridonov F.M., Stepanov V.A., Komissarova L.N., Spitsyn V.I. // *J. Less-Common Met.* – 1968. – V. 14 – № 4 – P.435–443.
527. Durán P. Phase relationships in the hafnia-gadolinia system / Durán P. // *Ceramurgia International* – 1977. – V. 3 – № 4 – P.137–140.
528. Shevchenko A. V. Interaction of HfO_2 with oxides of samarium, gadolinium, terbium and dysprosium at high temperatures / Shevchenko A. V., Lopato L.M., Nazarenko L.V. // *Inorg. Mater.* – 1984. – V. 20 – № 11 – P.1615–1618.
529. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов / Казенас Е.К. // - М.: Наука. – 2004. – 551 с.
530. Belov A.N. Mass-spectrometric study of the evaporation of highly refractory zirconia oxide-neodymium oxide solid solutions (comparison with a zirconia oxide-yttrium oxide system) / Belov A.N., Semenov G.A. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* – 1977. – V. 13 – № 10 – P.1817–1821.
531. Семенов Г.А. Процессы испарения в системах на основе оксидов циркония и гафния / Семенов Г.А., Белов А.Н. // - Л.: Наука. - 1982. – P. 211–224.
532. Gilbert B. Measures des pressions de vapeur des de lanthanides ente 2000 et 2400°C / Gilbert B., Maro F. // *C. r. Acad. sci. C* – 1969. – V. 268 – № 26 – P.2315–2318.
533. Habermann C.E. Vapor pressures of the rare-earth metals / Habermann C.E., Daane A.H. // *The Journal of Chemical Physics* – 1964. – V. 41 – № 9 – P.2818–2827.
534. Klee W.E. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ / Klee W.E., Weitz G. // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* – 1969. – V. 31 – № 8 – P.2367–2372.
535. Belov A.N. Mass spectrometric study of vaporization of components of solid solutions of $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. / Belov A.N., Semenov G.A. // In: *Refractory compounds of rare earth metals (Rus.)*. Mironov K.E. (Ed). - Novosibirsk: Nauka. – 1979. – P. 135-139.

536. Semenov G.A. Sublimation of refractory ceramics based on solid solutions of the hafnium oxide-zirconia oxide and yttrium oxide-zirconia oxide systems / Semenov G.A., Belov A.N., Baydin V.N., Ivanauskas P.I., Vishnyaukas V.V., Mayukas Y.S., Karaulov A.G., Taranukha N.V. // *Proceeding of Litvianian SSR Academy of Sciences*, B – 1977. – V. 102 – P.115–125.
537. Belov A.N. Mass spectrometric study of incongruent stage of vaporization of Lu_2O_3 and solid solutions $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Lu}_2\text{O}_3$ / Belov A.N., Lopatin S.I., Semenov G.A. // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1981. – V.55 – P.932–937.
538. Marushkin K.N. Thermodynamic properties of zirconia, hafnia and yttria / Marushkin K.N., Alikhanyan A.S., Orlovsky V.P. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1990. – V. 35 – P.2071–2077.
539. Marushkin K.N. Study of the quasibinary $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ systems / Marushkin K.N., Alykhanyan A.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1991. – V. 36 – P.2637–2642.
540. Belov A.N. Stability of composition of binary and ternary solid solutions based on oxides of Zr, Hf and rare earth elements as a function of volatility of components / Belov A.N., Semenov G.A. // *Tezisy Dokladov III Vsesoyuznoi konfrentsii Fiziko-Khimicheskie Aspekty Prochnosti Zharoprochnykh Neorganicheskikh Materialov* – 1986. – P.8.
541. Semenov G.A. Mass spectrometric study of vaporization of solid solutions in the $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system / Semenov G.A., Belov A.N. // *Inorg. Mater.* – 1989. – V. 25 – P.994–997.
542. Nipan G.D. Sublimation behavior of fluorite-like $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ solid solutions / Nipan G.D. // *Inorg Mater.* – 1999. – V. 35 – P.1069–1074.
543. Trubeja M.F. Phase equilibria and ordering in the system zirconia-hafnia-yttria / Trubeja M.F., Stubican V.S. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – V. 71 – № 8 – P.662–666.
544. Obolonchik T.V. Interaction in the system $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ at 1250-1900°C / Obolonchik T.V., Lopato L.M., Gerasimyuk G.I., Shevchenko A.V. // *Inorg. Mater.* – 1991. – V. 27 – P.2345–2349.
545. Shevchenko A.V. The liquidus surface of the hafnium dioxide-zirconia-yttrium sesquioxide system / Shevchenko A.V., Lopato L.M., Obolonchik T.V., Tkachenko V.D., Nazarenko L.V. // *Inorg Mater.* – 1987. – V. 3 – P.452–456.
546. Kuznetsov N.T. Finely dispersed refractory compounds for high-temperature ceramic matrix composite applications / Kuznetsov N.T., Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2010. – V.80 – №3 – P.658–665.
547. Sevastyanov V.G. Synthesis, vaporization, and thermodynamics of ultrafine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ powders / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Sevastyanov D. V., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58 – № 1 – P.1–8.
548. Sevastyanov V.G. Synthesis, Vaporization and thermodynamic properties of superfine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 2013 – № 26 – P.4636–4644.

549. Sevastyanov V.G. Synthesis and investigation of thermal stability of fine-dispersed refractory lanthanum and neodymium zirconates and hafnates for thermal barrier coatings / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Pavelko R.G., Kuznetsov N.T. // *Composites and Nanostructures* – 2009. – V. 1 – № 1 – P.50–59.
550. Sevast'yanov V.G. Synthesis of finely dispersed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ oxides / Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sakharov K.A., Kuznetsov N.T. // *Mendeleev Commun.* – 2013. – V. 23 – № 1 – P.17–18.
551. Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Pechini M.P. // - US Pat. 3330697. – 1967.
552. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. / Справочник под ред. В.Н. Кондратьева. - М.: Наука. - 1974. - 351 с.
553. Казенас Е.К. Испарение оксидов. / Казенас Е.К., Цветков Ю.В. // - М: Наука. – 1997. – 543 с.
554. Goldstein H.W. Rare Earths. I. Vaporization of La_2O_3 and Nd_2O_3 : Dissociation energies of gaseous LaO and NdO / Goldstein H.W., Walsh P.N., White D. // *The Journal of Physical Chemistry* – 1961. – V. 65 – № 8 – P.1400–1404.
555. Messier D.R. Vapor pressure of Gd_2O_3 from 2350° to 2590°K / Messier D.R. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1967. – V. 50 – № 12 – P.665–668.
556. White D. Thermodynamics vaporization of the rare-earth oxides at elevated temperatures. Dissociation energies of the gaseous monoxides / White D., Walsh P.W., Ames, H.W., Goldstein H.W. // *In: Thermodynamics of nuclear materials.* – Vienna. – 1962. – C. 417 – 444.
557. Walsh P.N. Vaporization of rare-earth oxides / Walsh P.N., Goldstein H.W., White D. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1960. – V. 43 – № 5 – P.229–233.
558. Ames L.L. Rare earths. IV. Dissociation energies of the gaseous monoxides of the rare earths / Ames L.L., Walsh P.N., White D. // *The Journal of Physical Chemistry* – 1967. – V. 71 – № 8 – P.2707–2718.
559. Sidorov L.N. Mass spectrometric method of determination of partial pressures of vapors and the relative ionization cross-sections based on the isotherms of the complete vaporization / Sidorov L.N., Akishin P.A. // *Doklady Akademii Nauk SSSR* – 1963. – V. 151 – P.136–139.
560. Sidorov L.N. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of the NaF-ZrF_4 system. I. Determination of the complex composition / Sidorov L.N., Akishin P.A., Belousov V.I., Shol'tz V.B. // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1963. – V. 38 – P.146–150.
561. Kemmitt T. Decomposition of coordinated acetylacetonate in lead zirconate titanate (PZT) precursor solutions / Kemmitt T., Daglish M. // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37 – № 8 – P.2063–2065.
562. Wang S. Decomposition and cycloaddition reactions of hfacac, and syntheses and structures of $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{hfacac})_4(\text{bdmap})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})_2$, $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bdmapH})_2(\text{hfacac})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)\text{L}$, and $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{hfacac})(\text{bdmap})_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{hfacacH})$ (Ln = Y, Pr, Nd; hfacac = hexafluoroac / Wang S., Pang Z., Smith K.D.L., Hua Y., Deslippe C., Wagner M.J. // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34 – № 4 – P.908–917.

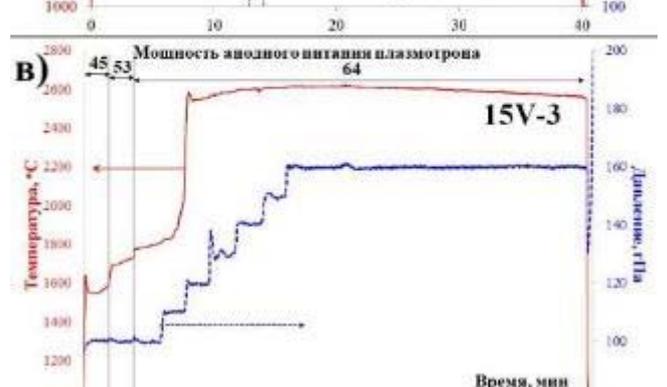
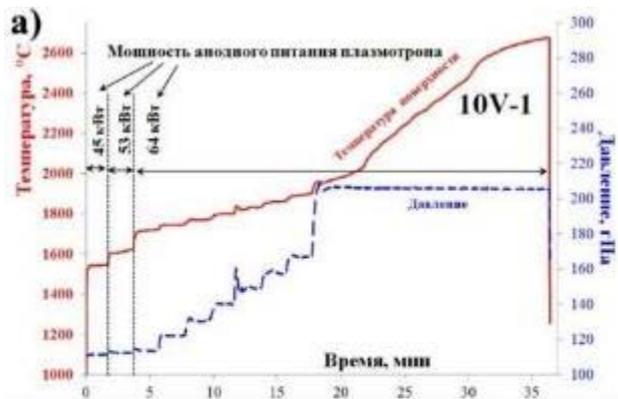
563. Симоненко Н.П. Золь-гель синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов: ZrO_2 , 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 , 15% Y_2O_3 –60% ZrO_2 –25% HfO_2 , $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Fe_5O_{12}$. - Дисс... канд. хим. наук. – 2013. – Москва.
564. Schmidt P.W. Small-angle x-ray scattering from the surfaces of reversed-phase silicas: Power-law scattering exponents of magnitudes greater than four / Schmidt P.W., Avnir D., Levy D., Höhr A., Steiner M., Röhl A. // *The Journal of Chemical Physics* – 1991. – V. 94 – № 2 – P.1474.
565. Beaucage G. Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach / Beaucage G., Schaefer D.W. // *J. Non-Cryst. Solids* – 1994. – V. 172-174 – P.797–805.
566. López-López E. Elastic behaviour of zirconium titanate-zirconia bulk composite materials at room and high temperature / López-López E., Erauw J.P., Moreno R., Cambier F., Baudín C. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33 – № 15-16 – P.3195–3200.
567. Zhu L.Y. Preparation and characterization of zirconium titanate fibers with good high temperature performance / Zhu L.Y., Xu D., Yu G., Wang X.Q. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2009. – V. 49 – № 3 – P.341–346.
568. Raghuwanshi V.S. Crystallization of $ZrTiO_4$ nanocrystals in lithium-alumino-silicate glass ceramics: an anomalous small-angle X-ray scattering investigation / Raghuwanshi V.S., Rüssel C., Hoell A. // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14 – № 6 – P.2838–2845.
569. Wang J. Effect of nucleating agents and heat treatments on the crystallization of magnesium aluminosilicate transparent glass-ceramics / Wang J., Cheng J., Tang L., Tian P. // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2013. – V. 28 – № 1 – P.69–72.
570. Симоненко Е.П. Влияние условий карбонизации ксерогелей на реакционную способность высокодисперсных составов SiO_2 -С при золь-гель синтезе нанокристаллического карбида кремния / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Г.П. Копица, V. Pipich, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // *Журн. неорган. хим.* – 2016. – Т. 11. в печати.

Приложения

Приложение А Режимы воздействия потока диссоциированного воздуха (мощность анодного питания и давление в барокамере плазмотрона) на поверхность полученных материалов HfB_2/SiC и ее средняя температура (пирометр)

А.1. Образцы 10V-1 (а), 10V-2 (б), 10V-3 (в)

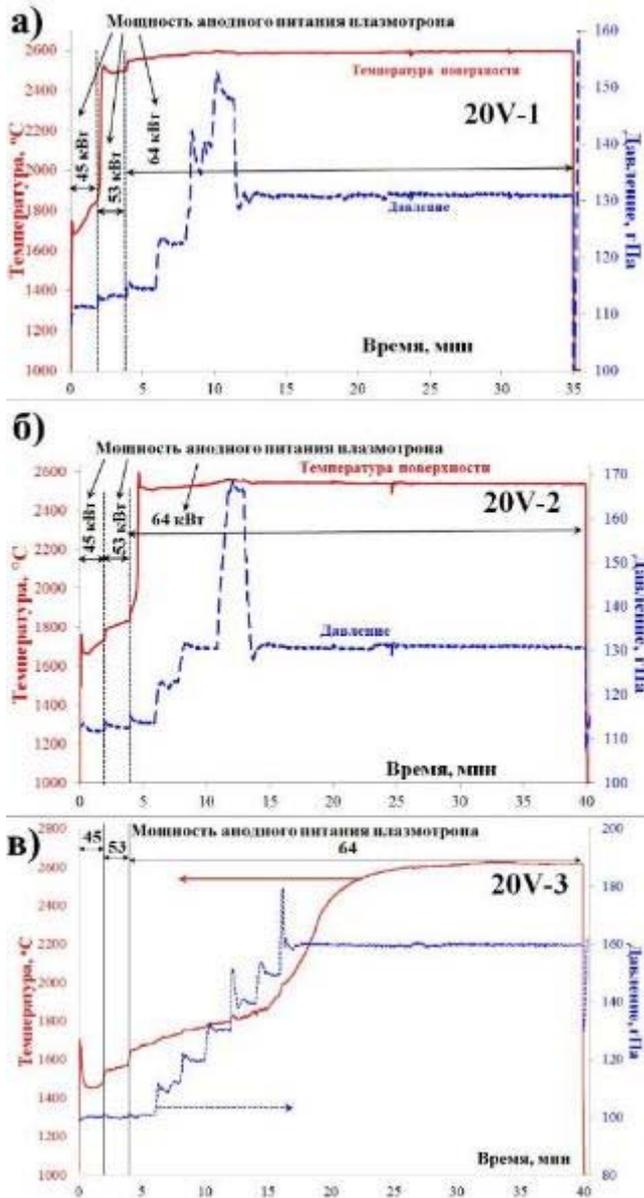
А.2. Образцы 15V-1 (а), 15V-2 (б), 15V-3 (в)



А.1.

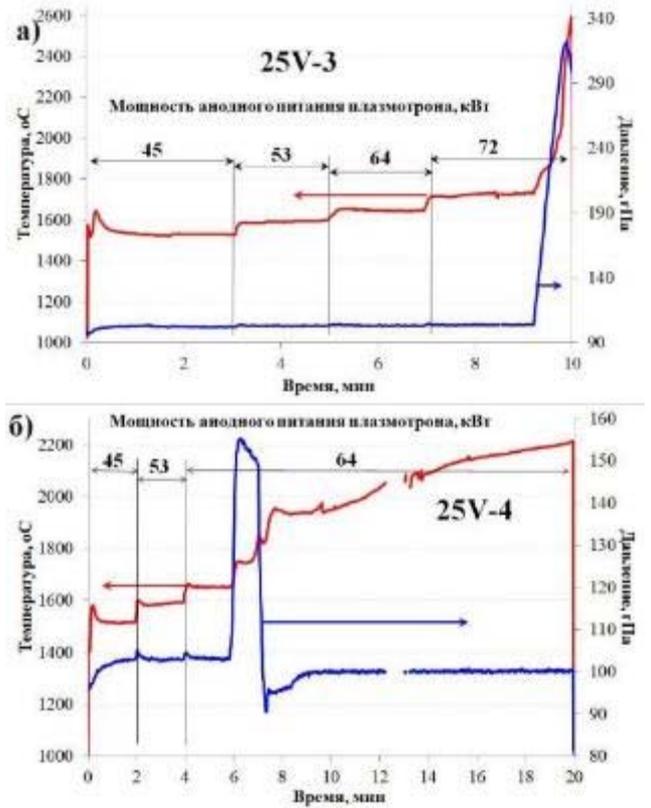
А.2.

А.3. Образцы 20V-1 (а), 20V-2 (б), 20V-3 (в)



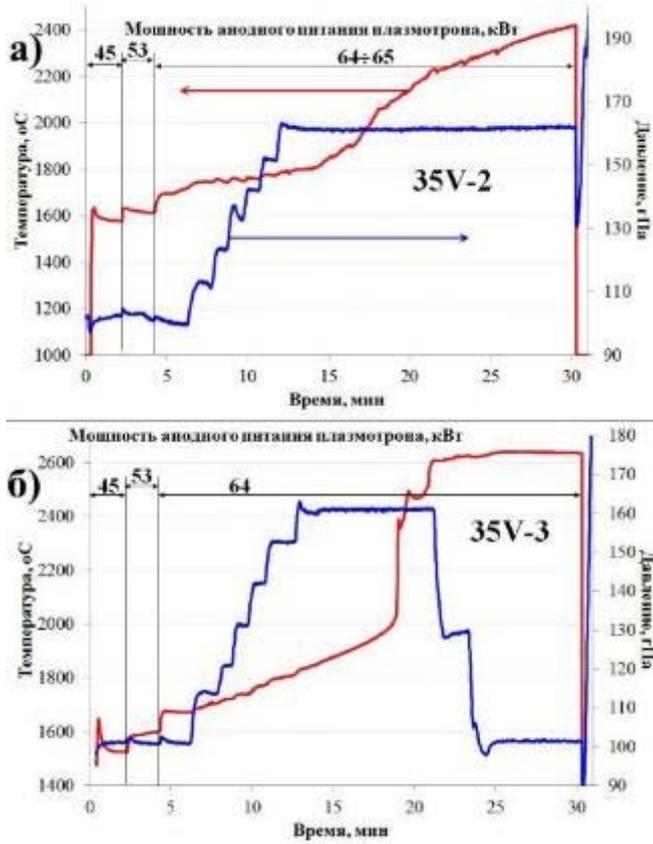
А.3.

А.4. Образцы 25V-3 (а), 25V-4 (б)



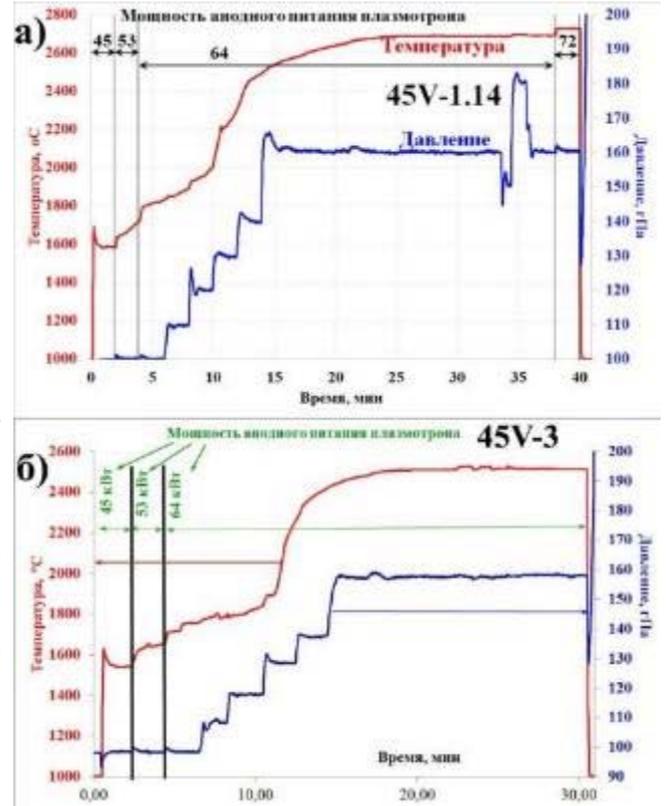
А.4.

А.5. Образцы 35V-2 (а), 35V-3 (б)



А.5.

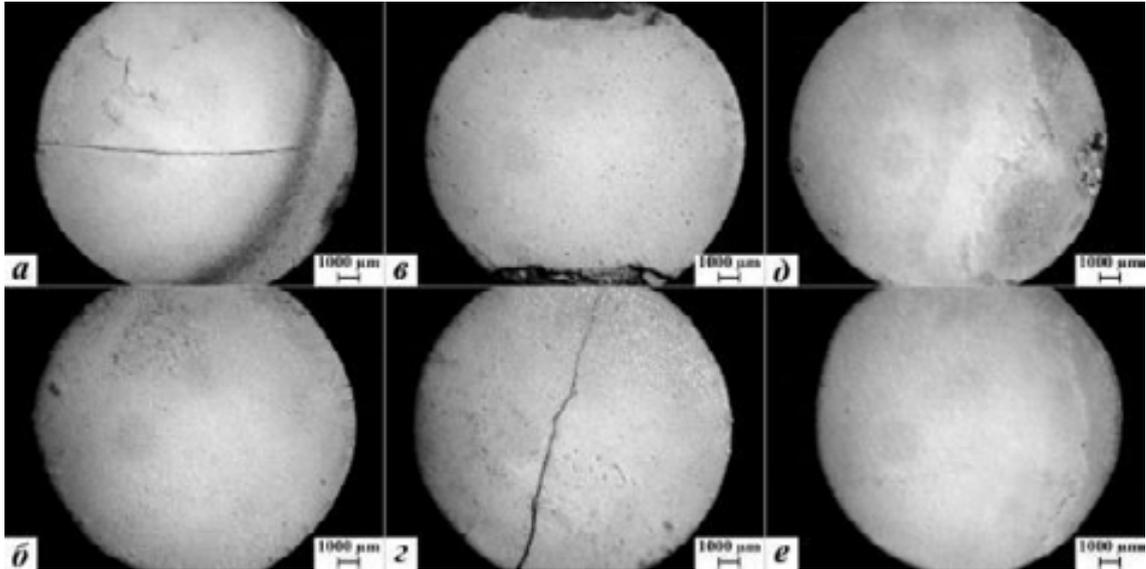
А.6. Образцы 45V-1.14 (а), 45V-3 (б)



А.6.

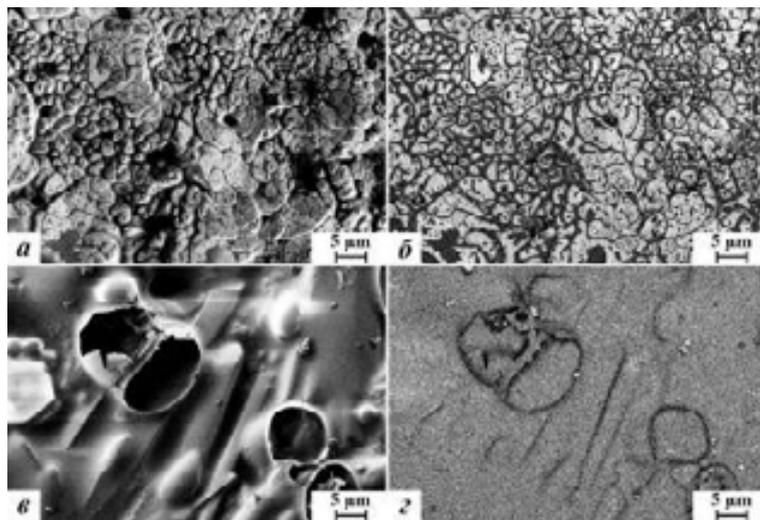
Приложение Б – Микроструктура поверхности и шлифов образцов HfB₂/SiC, подвергнутых длительному воздействию потока диссоциированного воздуха (оптической микроскопией, СЭМ, рентгеновская компьютерная томография)

Б.1. Внешний вид лицевой поверхности образцов состава HfB₂-SiC после воздействия на них потоков диссоциированного воздуха: 10V-1 (а), 10V-2 (б), 15V-1 (в), 15V-2 (г), 20V-1 (д) и 20V-2 (е)



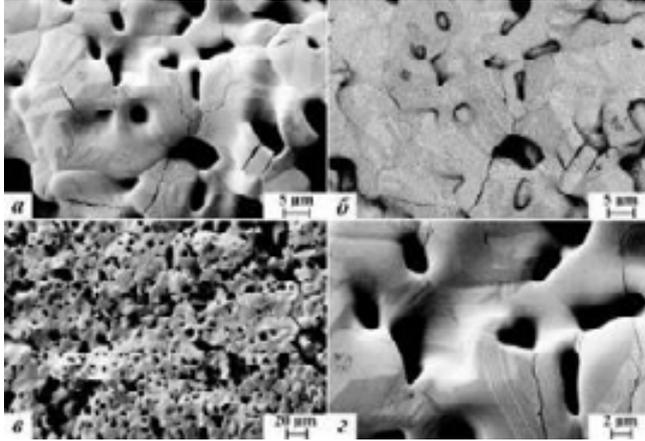
Б.1.

Б.2. Микроструктура поверхности образца 10V-1 после воздействия потоков диссоциированного воздуха (по данным СЭМ): морфология поверхности по данным детектора вторичных электронов для «горячей» (а) и «холодной» (в) зон, а также в режиме контраста по среднему атомному номеру – (б) и (г), соответственно.



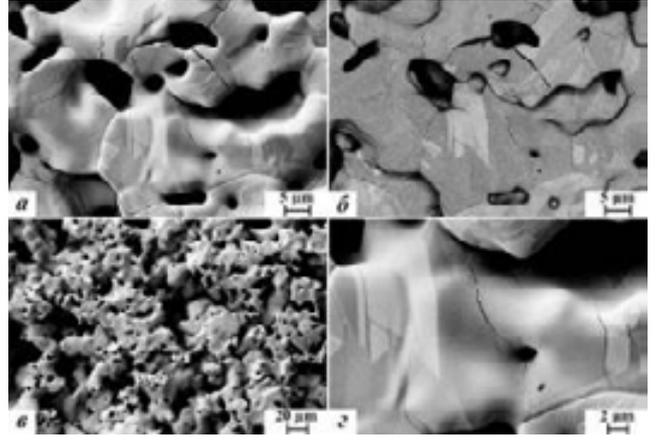
Б.2.

Б.3. Микроструктура поверхности образца 10V-2 после плазмохимического воздействия (по данным СЭМ): морфология поверхности по данным детектора вторичных электронов (а,в,г), в режиме контраста по среднему атомному номеру (б)



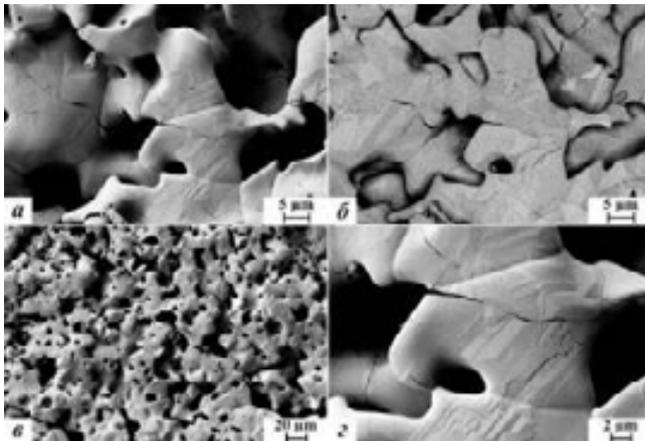
Б.3.

Б.4. Микроструктура поверхности образца 15V-1 после плазмохимического воздействия (по данным СЭМ): морфология поверхности по данным детектора вторичных электронов (а,в,г), в режиме контраста по среднему атомному номеру – (б)



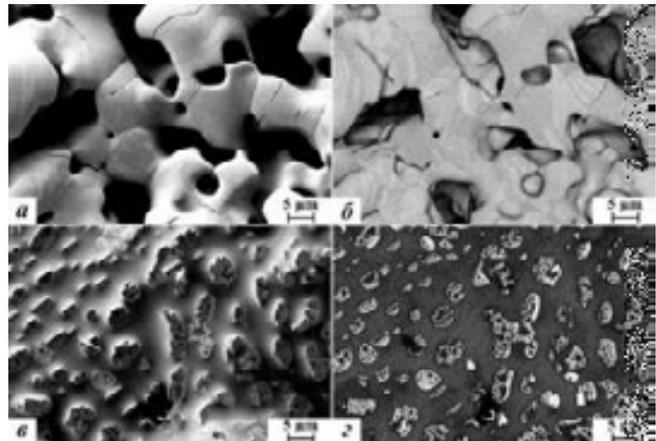
Б.4.

Б.5. Микроструктура поверхности образца 15V-2 после плазмохимического воздействия (по данным СЭМ): морфология поверхности по данным детектора вторичных электронов (а,в,г), в режиме контраста по среднему атомному номеру – (б)



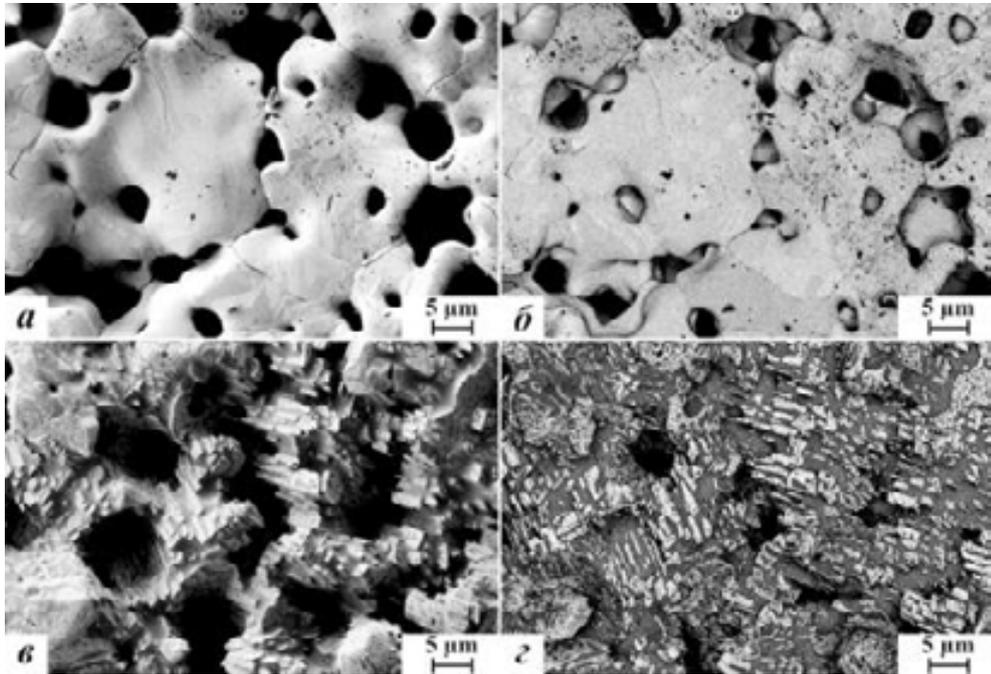
Б.5.

Б.6. Микроструктура поверхности образца 20V-1 после плазмохимического воздействия (по данным СЭМ): морфология поверхности по данным детектора вторичных электронов для «горячей» (а) и «холодной» (в) зон, и в режиме контраста по среднему атомному номеру – (б) и (г)



Б.6.

Б.7. Микроструктура поверхности образца 20V-2 после воздействия потоков диссоциированного воздуха (по данным СЭМ): морфология поверхности по данным детектора вторичных электронов для «горячей» (а) и «холодной» (в) зон, и в режиме контраста по среднему атомному номеру – (б) и (г), соответственно.



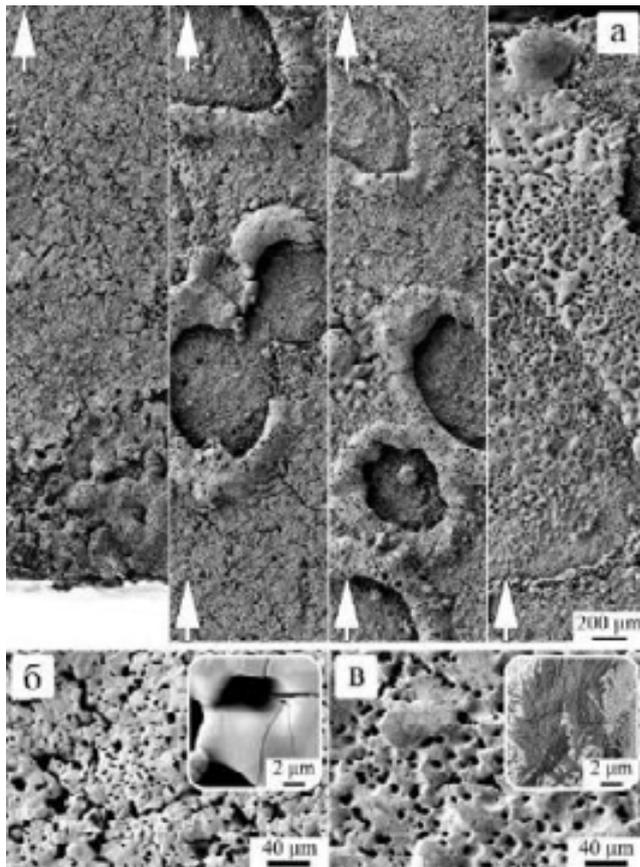
Б.7.

Б.8. Внешний вид образцов 10V-3, 15V-3 и 20V-3 после воздействия на них потоков диссоциированного воздуха



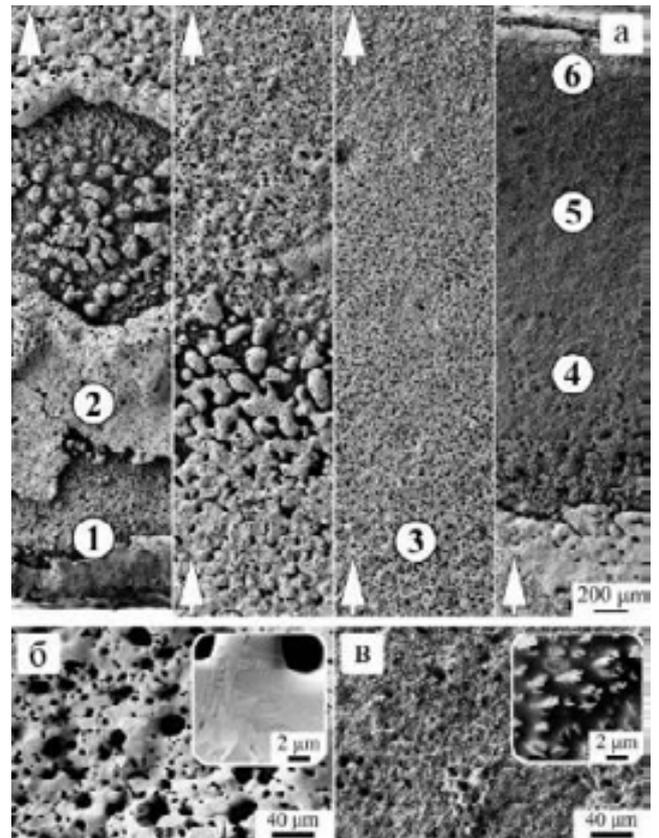
Б.8

Б.9. Микроструктура поверхности 10V-3 состава HfB_2/SiC (10 об. % SiC) после воздействия по данным СЭМ: сканирование по диаметру образца (склейка слева направо от наиболее горячей к относительно холодной области): (а), укрупненные микрофотографии горячего (б) и относительно холодного (в) участков



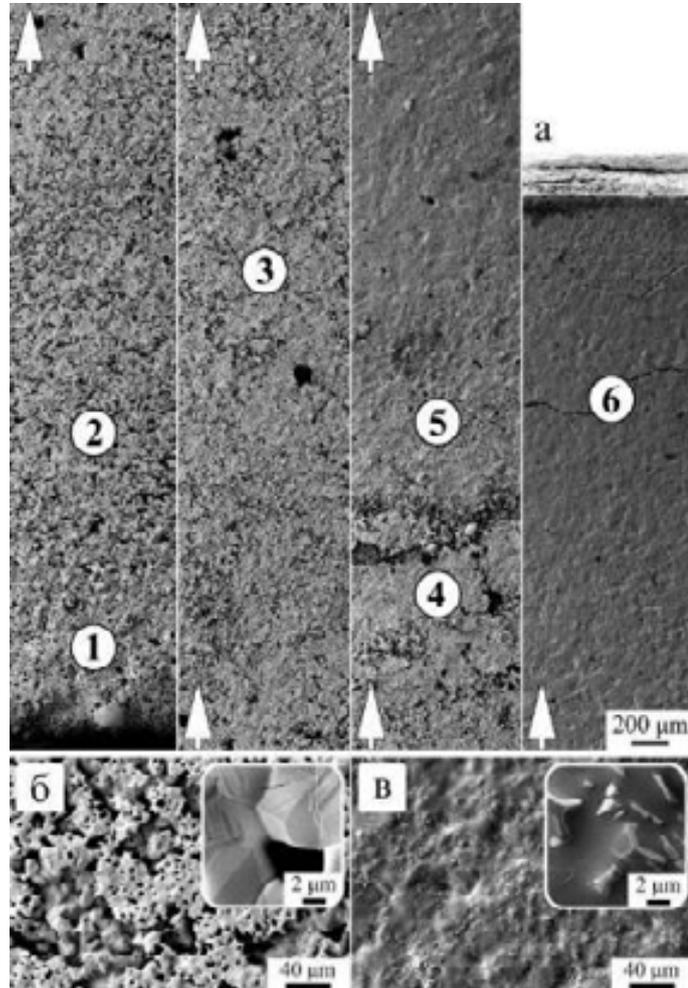
Б.9.

Б.10. Микроструктура поверхности 15V-3 состава HfB_2/SiC (15 об. % SiC) после воздействия по данным СЭМ: сканирование по диаметру образца (склейка слева направо от горячей к холодной области): (а), укрупненные микрофотографии горячего (б) и холодного (в) участков



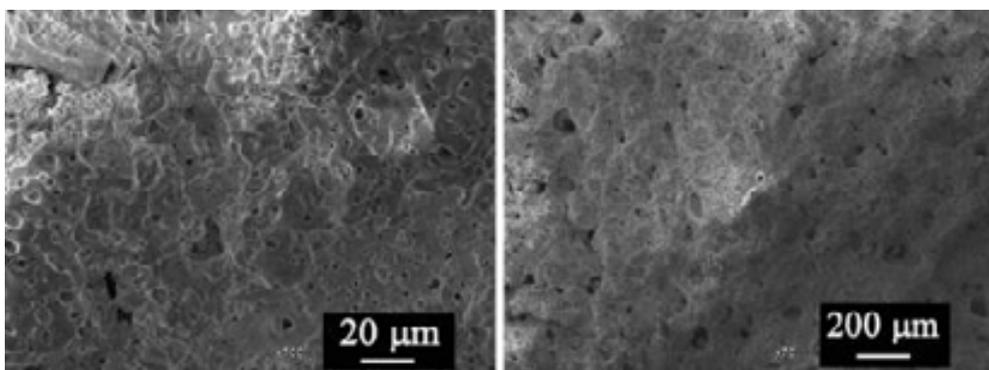
Б.10

Б.11. Микроструктура поверхности 20V-3 состава HfB_2/SiC (20 об. % SiC) после воздействия по данным СЭМ: сканирование по диаметру образца (склейка слева направо от горячей к холодной области) – (а), укрупненные микрофотографии горячего (б) и холодного (в) участков



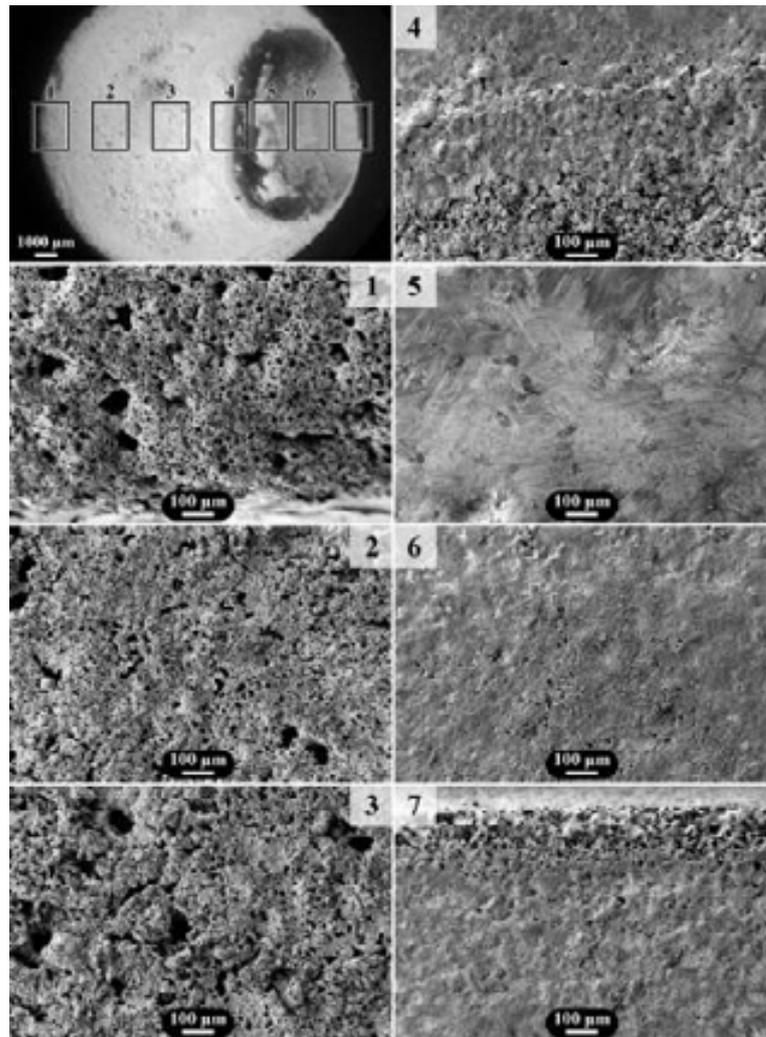
Б.11.

Б.12. Микроструктура поверхности образца 35V-3 после испытаний, по данным СЭМ



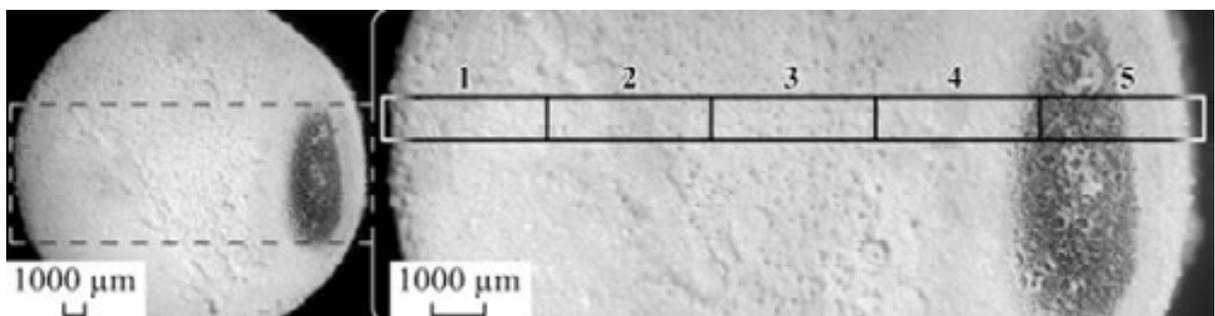
Б.12.

Б.13. Микроструктура отдельных участков поверхности образца 45V-3 после длительного нагрева в потоках диссоциированного воздуха



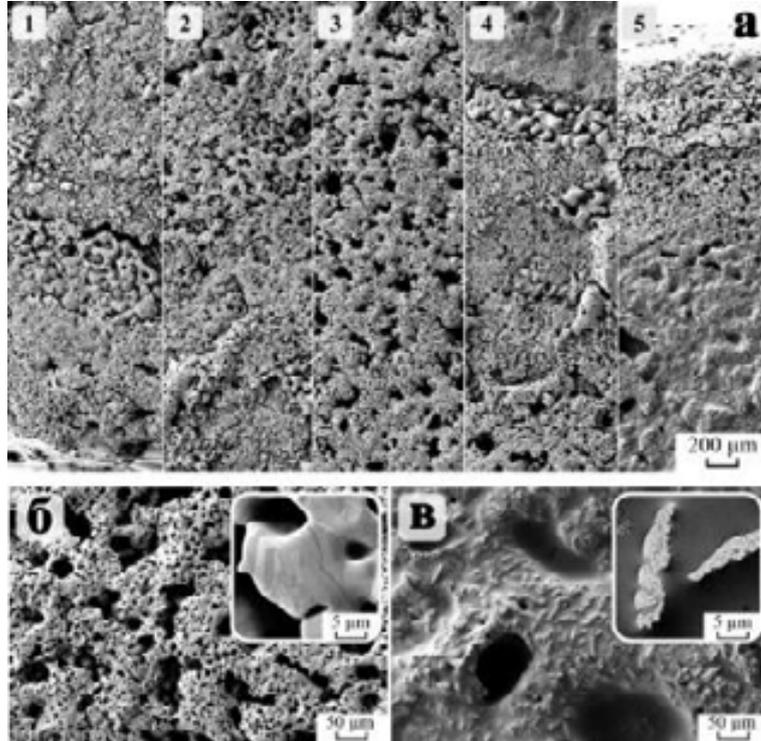
Б.13.

Б.14. Микроструктура лицевой поверхности образца 45V-1.14 после воздействия струи диссоциированного воздуха (по данным оптической микроскопии); размеченные участки исследовались СЭМ (Б.15).



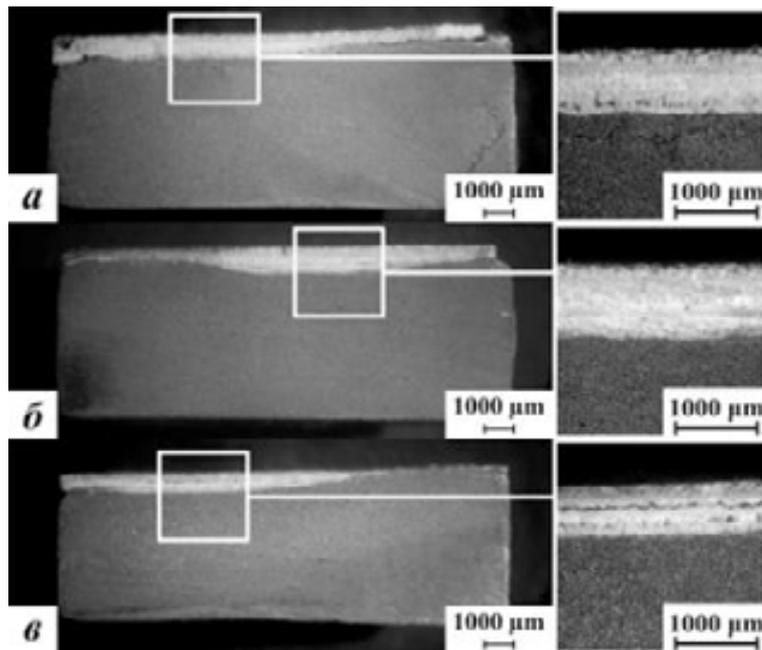
Б.14.

Б.15. Микроструктура (по данным СЭМ) поверхности образца 45V-1.14 после воздействия струи диссоциированного воздуха: участков, отмеченных на Б.14, (а), в том числе, в большем увеличении - высокотемпературных (б) и низкотемпературных (в) участков.



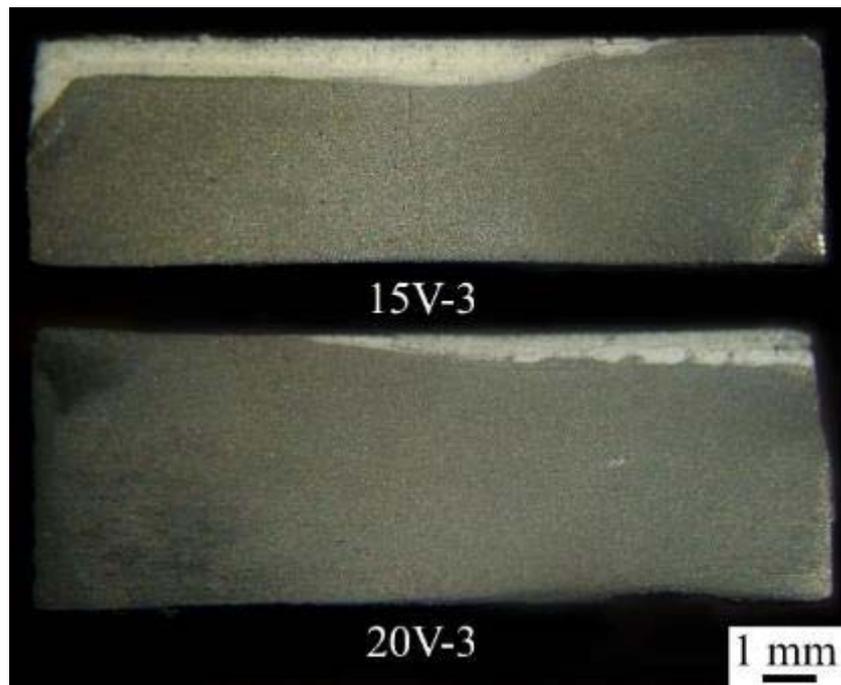
Б.15

Б.16. Микроструктура срезов образцов 10V-2 (а), 15V-1 (б), 20V-1 (в) по данным оптической микроскопии:



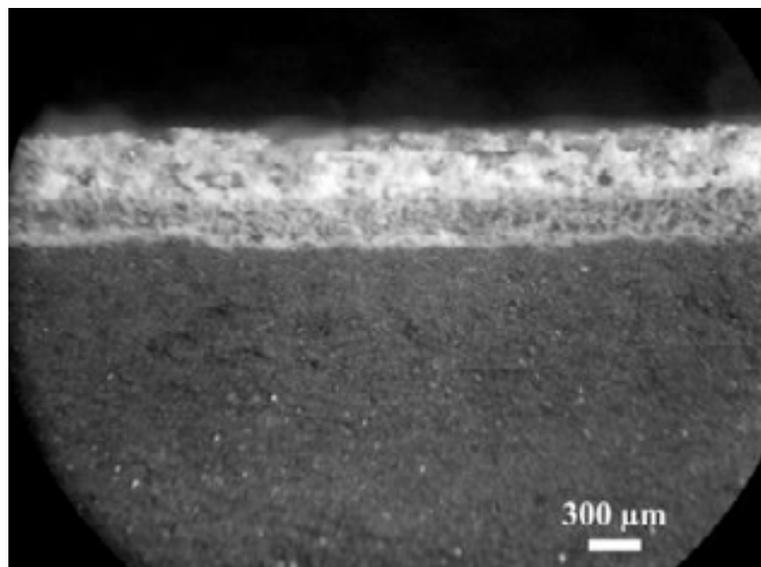
Б.16.

Б.17. Микроструктура шлифов образцов 15V-3 и 20V-3 после испытания по данным оптической микроскопии:



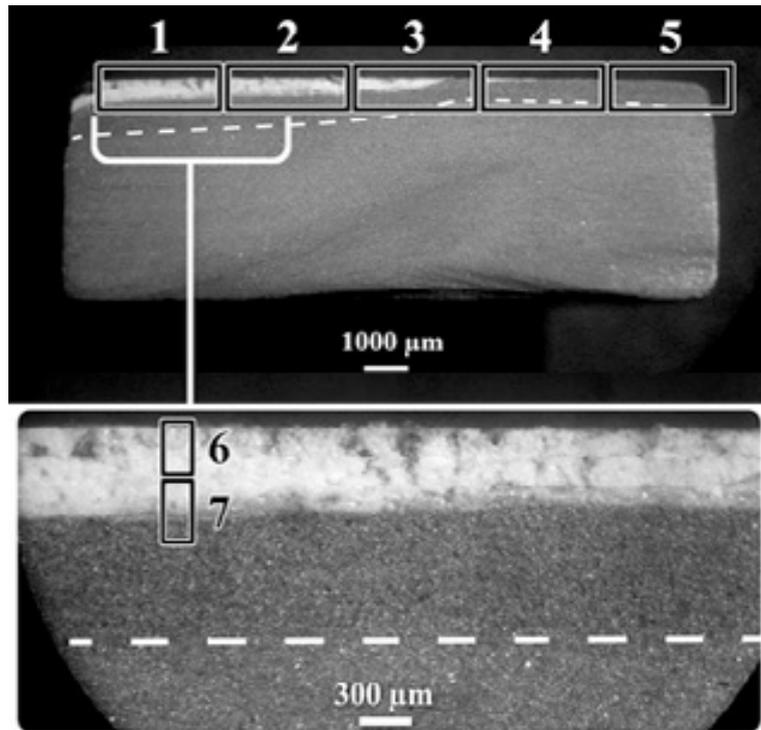
Б.17.

Б.18. Морфология шлифа образца 35V-3 после плазмохимического воздействия по данным оптической микроскопии (центральная зона образца)



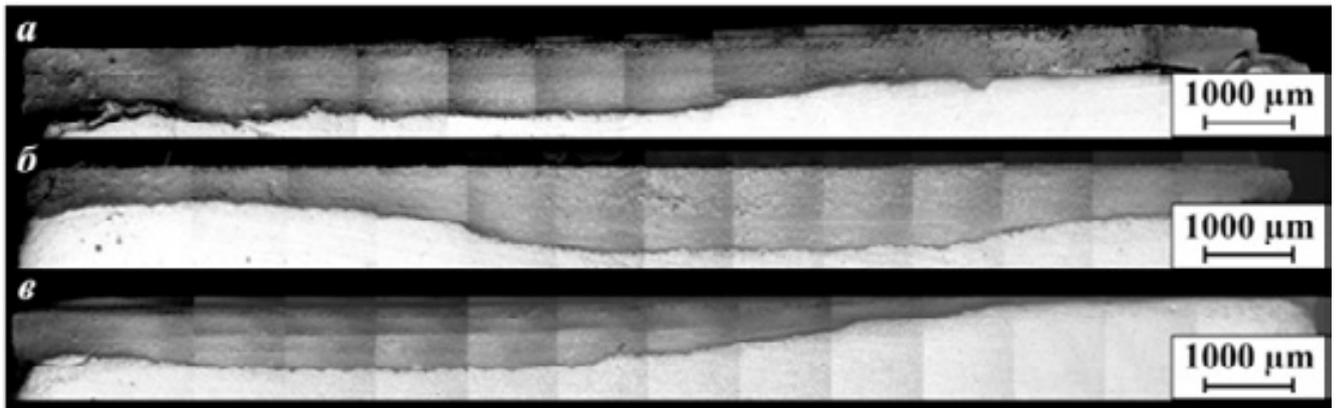
Б.18.

Б.19. Структура шлифа образца состава 45V-3 после длительного воздействия потока диссоциированного воздуха, оптическая микроскопия



Б.19.

Б.20. Микроструктура шлифов образцов 10V-2 (а), 15V-1 (б), 20V-1 (в) по данным СЭМ (детектор вторичных электронов InLens).



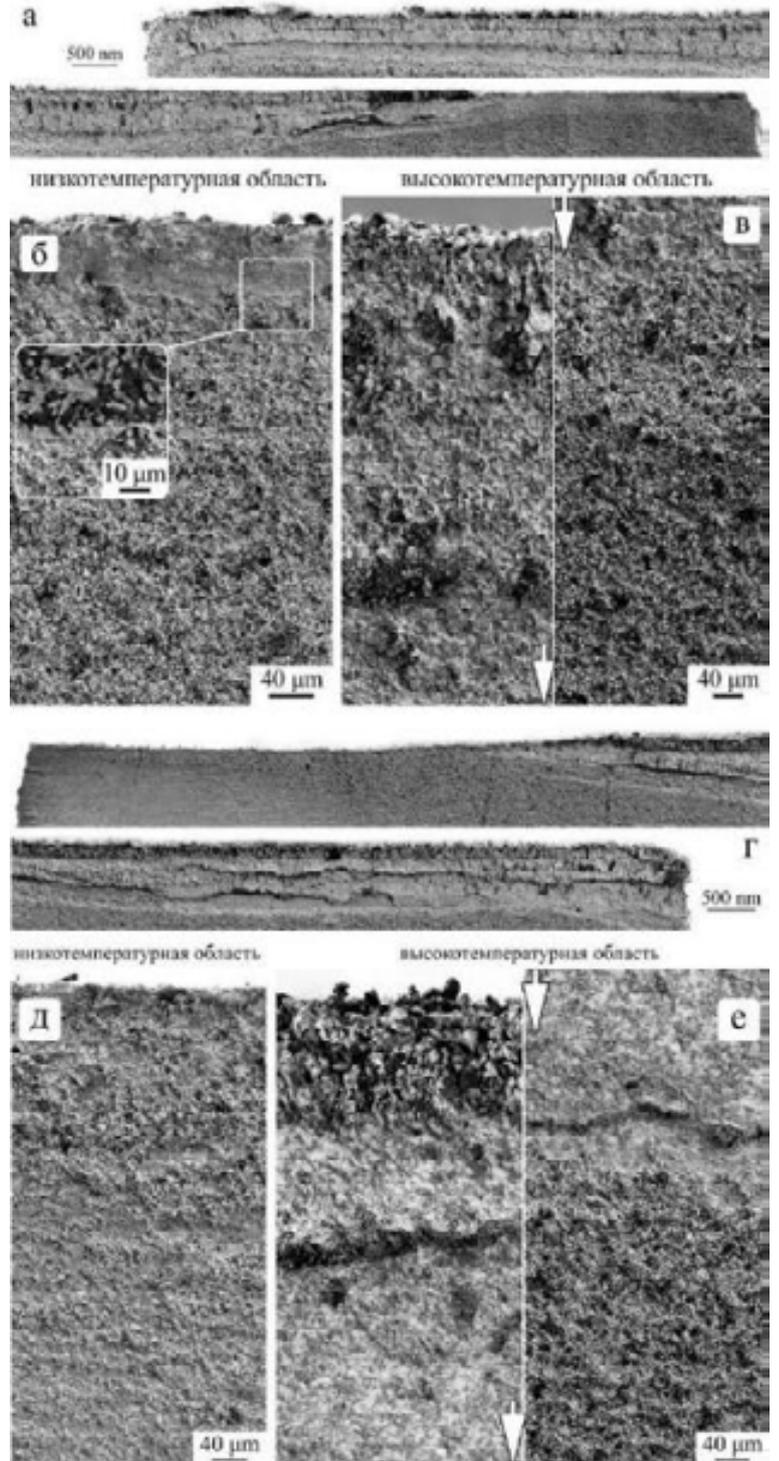
Б.20.

Б.21. Микроструктура среза образца 10V-2 («горячая» зона) по данным СЭМ (детектор вторичных электронов SE2)



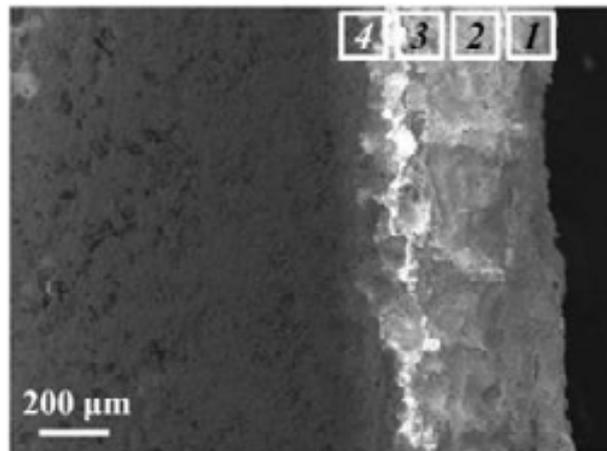
Б.21.

Б.22. Микроструктура шлифов образцов 15V-3 (а-в) и 20V-3 (г-е) после испытаний: сканирование вдоль поверхности (а, г), укрупненные микрофотографии низко- (б, д) и высокотемпературных (в, е)



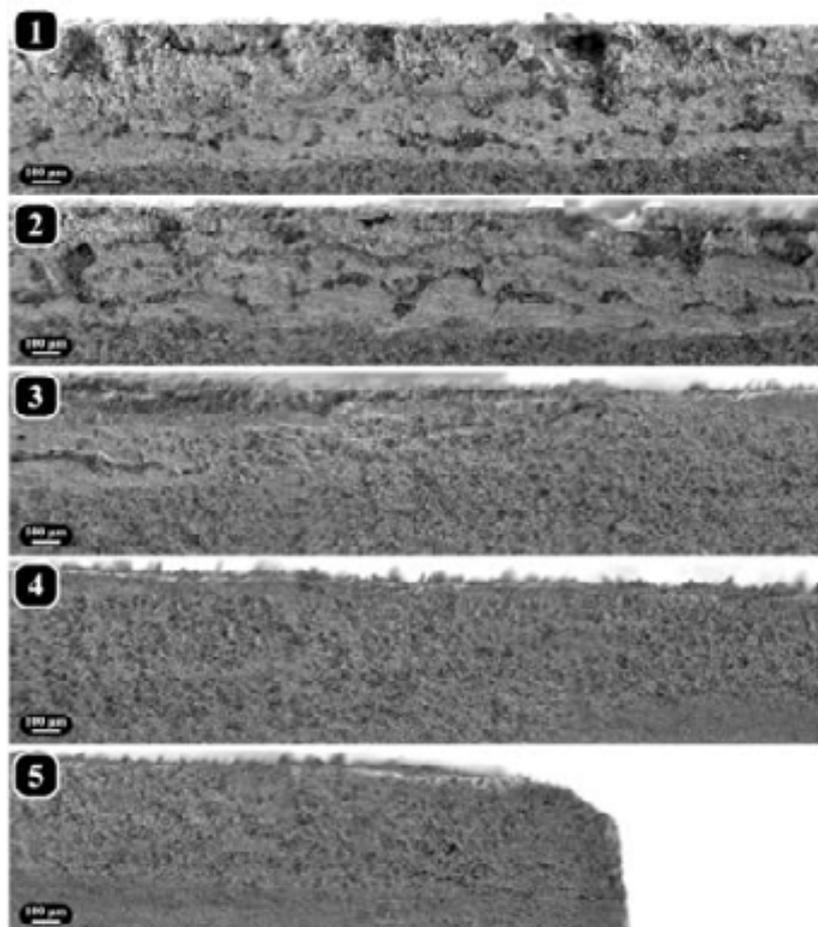
Б.22.

Б.23. Микроструктура шлифа образца 35V-3 после плазмохимического воздействия по данным СЭМ



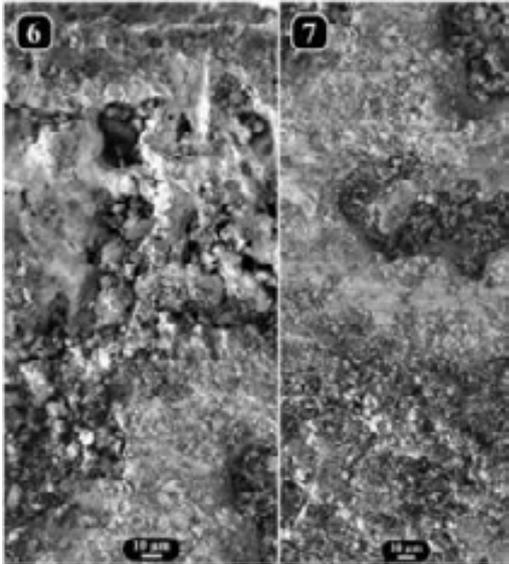
Б.23.

Б.24. Микроструктура (по данным СЭМ) отдельных участков приповерхностного окисленного слоя образца 45V-3, отмеченных в Б.19, – сканирование вдоль поверхности.



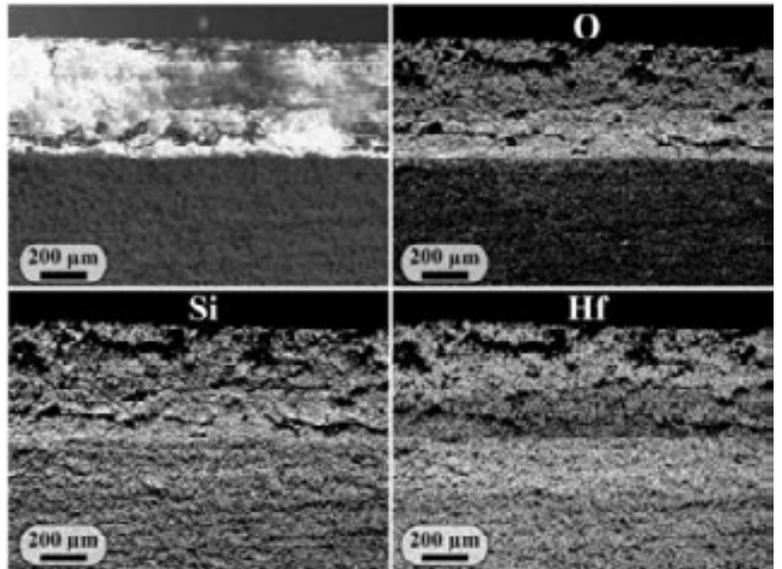
Б.24.

Б.25. Микроструктура (по данным СЭМ) отдельных участков приповерхностного окисленного слоя образца 45V-3, отмеченных в Б.19*



Б.25.

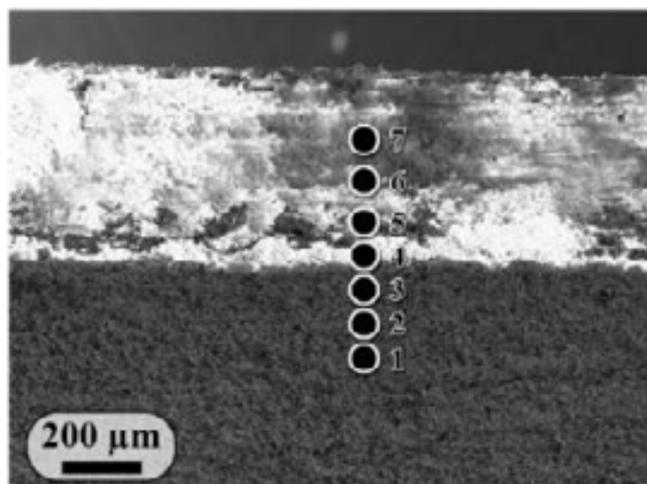
Б.26. Карты распределения кислорода, кремния и гафния в приповерхностных областях образца 45V-3, подвергнутого воздействию потока диссоциированного воздуха (температура на поверхности ~2500-2700°C)



Б.26.

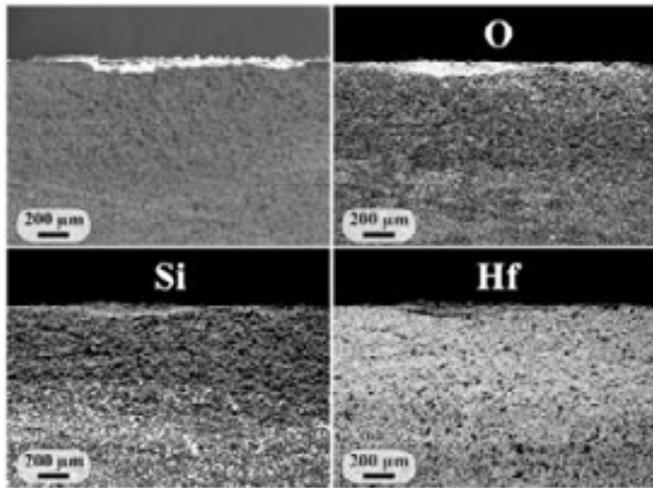
*Сканирование вглубь высокотемпературной области

Б.27. Микроструктура высокотемпературной зоны 1 (Б.19) образца 45V-3 с отмеченными областями для выполнения энергодисперсионного микроанализа.



Б.27.

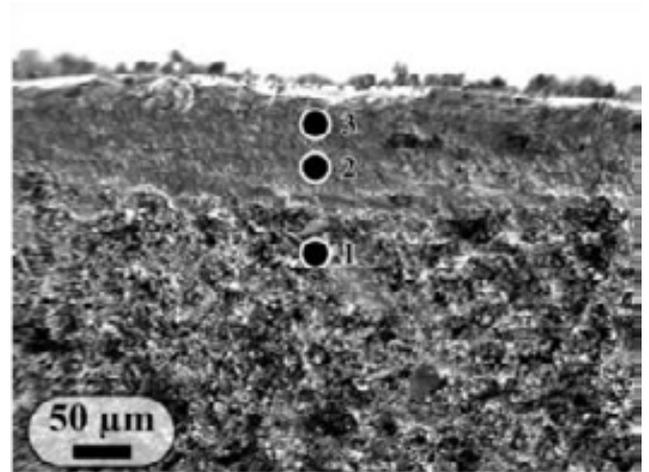
Б.28. Карты распределения кислорода, кремния и гафния в приповерхностных областях образца 45V-3*



Б.28.

*Низкотемпературная область (температура на поверхности ~1700-1800 °C)

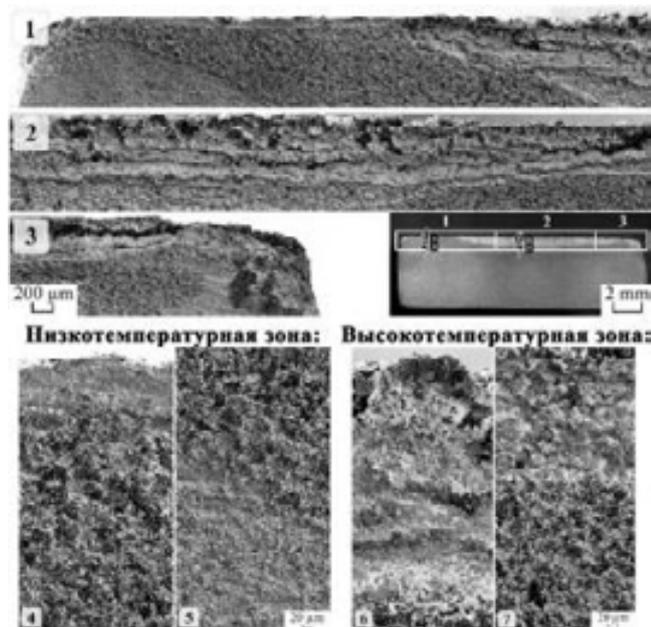
Б.29. Микроструктура низкотемпературной зоны 4 (Б.19) образца 45V-3*



Б.29.

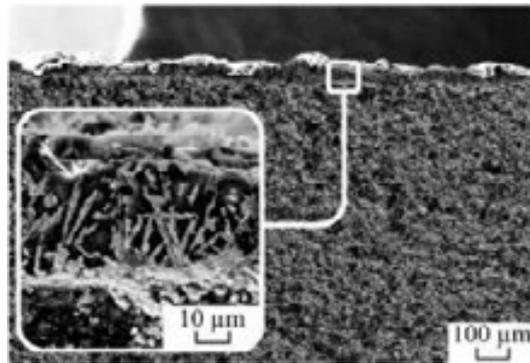
*Отмечены области EDS

Б.30. Микроструктура (по данным СЭМ) участков среза образца 45V-1.14 после воздействия струи диссоциированного воздуха; внизу – микроструктура по СЭМ участков низко- (4, 5) и высокотемпературных (6, 7) областей; на врезке приведена разметка взаимного расположения участков (по данным оптической микроскопии), ускоряющее напряжение 1кВ.



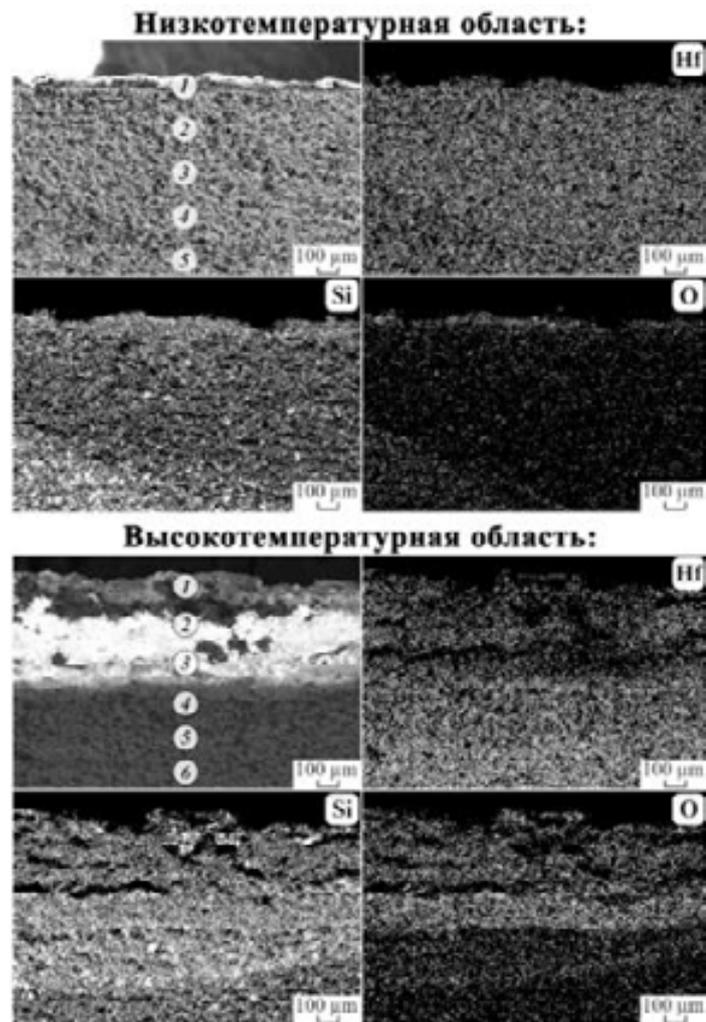
Б.30.

Б.31. Микроструктура среза образца 45V-1.14 после воздействия струи диссоциированного воздуха; низкотемпературная область, СЭМ, ускоряющее напряжение 20 кВ



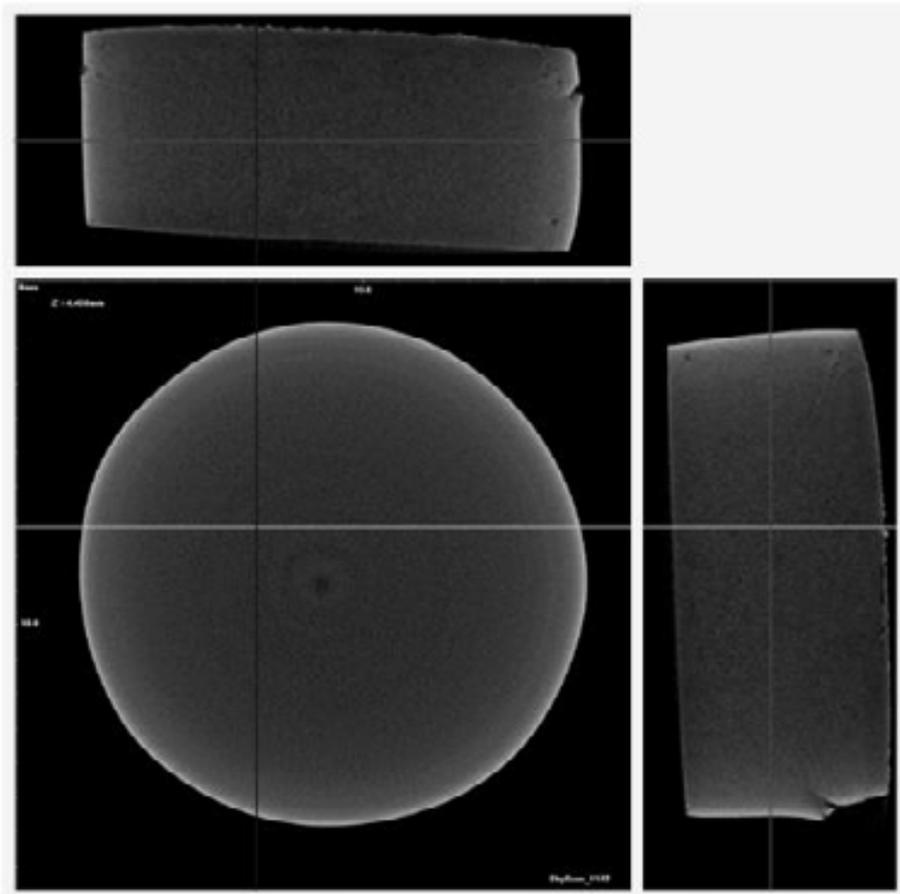
Б.31.

Б.32. Микроструктура и соответствующие распределения гафния, кремния и кислорода для низко- (вверху) и высокотемпературных (внизу) областей образца 45V-1.14



Б.32.

Б.33. Плоскостные срезы образца 35V-3 после плазмохимического воздействия по данным рентгеновской компьютерной микротомографии



Б.33.

Б.34. Плоскостной срез по диаметру образца 45V-3 после плазмохимического воздействия (по данным рентгеновской компьютерной микротомографии)

1 mm



Б.34.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему учителю и наставнику чл.-корр. РАН В.Г. Севастьянову за свое становление как ученого, за постоянное внимание, всестороннюю поддержку и ценную помощь на всех этапах работы, д.х.н. Ю.С. Ежову за выполненные им термодинамические расчеты и формирование интереса к связи между строением молекул и свойствами соответствующих веществ, к.х.н. Н.П. Симоненко за всестороннюю помощь в экспериментальной работе и моральную поддержку, своим коллегам и соавторам к.х.н. В.С. Попову, к.х.н. Р.Г. Павелко, к.х.н. Н.А. Игнатову, к.х.н. М.А. Чистякову, к.х.н. С.В. Сизовой, В.И. Якимову, А.В. Дербеневу, В.А. Николаеву, К.А. Сахарову, А.С. Мокрушину и Ф.Ю. Горобцову за помощь на различных этапах исследования. Большую признательность за совместные исследования автор выражает акад. Е.Н. Каблову и к.т.н. Д.В. Гращенкову, чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой и д.х.н. С.И. Лопатину, д.ф.-м.н. А.Ф. Колесникову и к.ф.-м.н. А.Н. Гордееву, чл.-корр. РАН В.А. Авраменко, к.х.н. Е.К. Папынову и О.О. Шичалину, д.т.н. И.Д. Симонову-Емельянову и к.т.н. Н.Л. Шембель, к.т.н. Л.А. Орловой, к.х.н. Ю.А. Великодному, к.т.н. В.И. Перепеченых, Г.П. Копице, д.х.н. М. Хаддажу.

Отдельную огромную благодарность автор выражает своим коллегам из Лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, особенно, акад. Н.Т. Кузнецову за поддержку, внимание и важные замечания.