

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.261:832+546.261:883

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА
ТАНТАЛА-ГАФНИЯ Ta_4HfC_5

© 2019 г. Е. П. Симоненко¹, *, Н. П. Симоненко¹, М. И. Петричко²,
В. Г. Севастьянов¹, Н. Т. Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

²Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*E-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2019 г.

После доработки 06.05.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Получены порошки нанокристаллического карбида Ta_4HfC_5 с применением золь-гель синтеза высокодисперсного композиционного порошка состава $Ta_2O_5-HfO_2-C$ (прекурсоры – пентаамилоксид тантала и ацетилацетонат гафния, источник углерода – фенолформальдегидная смола) и последующего низкотемпературного карботермического синтеза (1200–1300°C, 2–4 ч, динамический вакуум). Состав исходного композиционного порошка $Ta_2O_5-HfO_2-C$ оптимизирован путем снижения содержания избыточного количества углерода. Определен элементный и фазовый состав полученного карбидного продукта. Показано, что при низкой температуре карботермического процесса возможен распад однофазного карбида состава Ta_4HfC_5 на смесь фаз карбидов тантала-гафния и гафния-тантала, однако однозначный вывод сделать невозможно из-за высокой дисперсности (размер кристаллитов составляет ~23–40 нм, размер частиц (по данным СЭМ) – ~37–45 нм). Изучено термическое поведение в токе воздуха при температуре 20–1000°C полученных высокодисперсных порошков состава Ta_4HfC_5 ; установлено влияние дисперсности образцов на положение экзотермических эффектов, связанных с окислением. Отмечено, что в качестве продукта окисления полученных порошков Ta_4HfC_5 помимо фазы Ta_2O_5 образуется сложный оксид $Hf_6Ta_2O_{17}$.

Ключевые слова: золь-гель технология, карбид тантала, карбид гафния, карботермический синтез, сверхтугоплавкий карбид

DOI: 10.1134/S0044457X19110199

ВВЕДЕНИЕ

Сверхтугоплавкие карбиды с температурой плавления $>3000^\circ\text{C}$ вызывают большой интерес, поскольку для них свойственны высокая теплопроводность, низкое давление пара [1] и хорошие механические характеристики, в частности, повышенная твердость [2].

Твердые монокарбиды металлов являются изоструктурными (кубическая граноцентрированная кристаллическая решетка), поэтому практически все карбиды металлов IV–VB групп, за исключением VC, образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов [3–5]. Наибольший интерес вызывает система $TaC-HfC$, для которой еще в 1930 г. авторы [6] установили существование экстремальной зависимости температуры плавления с максимумом для состава $4TaC \cdot HfC$ (4215 K). Интерес к этой проблеме возник в 60-х годах, когда для этого состава или вблизи него были отмечены экстремумы и других свойств [3, 7–9];

электропроводности, давления пара, скорости испарения. В работе [10] подтверждена наивысшая температура плавления (3990°C) именно для состава $4TaC-HfC$.

Начиная с 2000-х годов наблюдается всплеск научного и прикладного интереса к сверхтугоплавким карбидам, в том числе сложного состава, связанный, вероятно, с прогрессом в области ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС), перспективных для применения в наиболее термонагруженных участках гиперзвуковых летательных аппаратов [11–20].

В последние годы вновь возникла дискуссия о существовании максимума температуры плавления для состава Ta_4HfC_5 . В работе [21] методом лазерного нагрева показано, что этот состав уступает по температуре плавления карбиду гафния (4178 ± 82 K для Ta_4HfC_5 по сравнению с 4232 ± 84 K для HfC). Однако в работе [22], посвященной этому вопросу, где был использован метод быст-

рого нагрева микросекундным импульсом электрического тока, показано, что температура плавления для обсуждаемого состава составляет 4300 ± 80 К, что существенно превышает данные [21] и подтверждает результаты [10]. Причиной ошибки в температуре плавления Ta_4HfC_5 , полученной в [21], авторы [22] считают неправильно выбранный для этого соединения коэффициент излучения. Помимо температуры плавления состава Ta_4HfC_5 в [22] определена энтальпия этого процесса и теплоемкость в интервале 2000–4300 К.

Новый виток интереса к получению порошков и керамики на основе сложных карбидов в системе TaC–HfC, для которых отмечаются неплохие механические характеристики и окислительная стойкость, связан, с нашей точки зрения, с пришедшими в область бескислородной керамики (боридной, карбидной) представлениями о высокоэнтропийных сплавах [23, 24]. Для них за счет искажения кристаллической решетки из-за хаотичного распределения атомов различных металлов можно получить нехарактерно высокие для индивидуальных компонентов прочность, трещиностойкость, тепловые свойства и др.

Так, для получения керамики в системе $(100 - x)TaC - xHfC$ ($x = 20, 50$ и 80 мол. %) смешанные порошки карбидов тантала и гафния спекали при температурах 2050–2450°C [25] в ходе искрового плазменного спекания (SPS). Изучены механические свойства, теплоемкость и теплопроводность изготовленных материалов, отмечена их перспективность для применения в гиперзвуковых летательных аппаратах. Метод SPS (2000–2200°C, 1 ч, вакуум) применялся также и в [26] для сравнения эффективности получения твердого раствора состава Ta_4HfC_5 в результате твердофазного спекания порошков TaC и HfC и реакционного спекания $Ta_2O_5 - HfO_2 - C$.

Смешанный порошок, содержащий карбиды тантала и гафния, после их совместного помола консолидировался методом искрового плазменного спекания (1850°C, 10 мин, 60 МПа, вакуум) для получения керамических материалов состава $(100 - x)TaC - xHfC$, где $x = 0, 20, 50, 80, 100$ мол. % [27]. Термический анализ в токе воздуха таких образцов [28] показал, что твердый раствор $1TaC - 1HfC$ обладает большей окислительной стойкостью, особенно по сравнению с индивидуальными карбидами. Для данных образцов в [29] установлена хорошая стойкость к окислению в высокоскоростной и высокоэнтальпийной струе воздуха. Наименьшая толщина окисленного слоя отмечена для твердого раствора TaC–HfC, что свидетельствует о перспективности применения таких составов для материалов, работоспособных при жестких аэродинамических нагрузках.

Твердые растворы в системе TaC–HfC–VC получали также по твердофазной реакции между соответствующими карбидами в ходе изготовления керамических материалов методом горячего прессования (1700–2000°C, 45 мин, 40 МПа) [30]. Установлено, что для состава $Ta_{0.75}Hf_{0.20}V_{0.05}C$ при некоторых условиях изготовления (1800°C, относительная плотность ~96%) вязкость разрушения превышает 5 МПа м^{1/2}. Для последнего состава в [31] была сделана попытка изготовления монокристаллической керамики путем запрессовки (холодное и последующее горячее прессование, 1800°C) выкладки из волокон соответствующего состава с некоторым избытком углерода. В результате получены сетчатые пористые материалы, для которых из-за введения регулярной слабой фазы (графит) изменился характер разрушения и значительно повысился K_{IC} (до 6.6 ± 0.4 МПа м^{1/2}).

Сложный карбид тантала-гафния, содержащий 18 ат. % HfC, получен в [32] методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с предварительной механоактивацией исходного порошка Ta–Hf–C. На основе полученного твердого раствора методами горячего прессования и искрового плазменного спекания (2000°C) изготовлены керамические материалы соответствующего состава с относительной плотностью 91–93%.

Методы синтеза, в которых металлсодержащие прекурсоры смешиваются через жидкую фазу (золь-гель технология [33–35], сольвотермический метод [36], термолиз полимерных предшественников [37, 38]), позволяют существенно снизить температуру карботермического восстановления (до 1200–1300°C) и получить целевые сложные карбиды в нанодисперсном состоянии. Синтез сложных сверхтугоплавких карбидов именно в нанокристаллическом состоянии значительно облегчает их введение в состав других, более окислительно стойких ультравысокотемпературных керамических материалов, например состава $ZrB_2/HfB_2 - SiC$ [39–43], а также приводит к замедлению роста зерен керамики при высокотемпературном изготовлении. Поэтому разработка методов низкотемпературного синтеза нанокристаллических карбидов тантала-гафния является важной и актуальной задачей.

Ранее нами [39] показана принципиальная возможность получения карбида тантала-гафния Ta_4HfC_5 с использованием золь-гель метода и последующего карботермического синтеза в условиях динамического вакуума уже при температурах ~1200–1500°C, однако при этом применялись длительные выдержки (6 ч) и присутствовал неконтролируемый избыток углерода, что с учетом наличия эвтектических составов для TaC (при

температуре 3275 или 3476°C по данным [44] и [45] соответственно) и HfC (при температуре 3000 или 3180°C по данным [46] и [47] соответственно) должно отрицательно сказываться на свойствах керамических материалов на их основе.

Цель настоящей работы – изучение возможности получения карбида тантала-гафния Ta₄HfC₅ с применением золь-гель синтеза высокодисперсной системы Ta₂O₅–HfO₂–C и ее последующей термической обработки при относительно низких температурах (1200–1300°C) и времени выдержки 2 и 4 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые реактивы: ацетилацетонат гафния [Hf(O₂C₅H₇)₄] (99%, синтезирован из HfOCl₂ · 8H₂O путем взаимодействия с ацетилацетоном C₅H₈O₂ “ч.” и 5%-ным раствором гидрата аммиака NH₃ · H₂O), раствор пентаамилокситантала Ta(OC₅H₁₁)₅ (синтезирован в результате взаимодействия TaCl₅ “ос. ч.” с амиловым спиртом “ч.” при воздействии сухого аммиака [48]), лак бакелитовый марки ЛБС-1 (раствор в 1-бутаноле).

Изменение реологических свойств коллоидного раствора во время гидролиза прекурсоров в присутствии фенолформальдегидной смолы и поликонденсации изучали с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда Fungilab Smart L (скорость сдвига 100 об./мин, шпиндель L2).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α, разрешение 0.02°).

Термическое поведение продуктов в токе аргона и воздуха (250 мл/мин) в интервале температур 20–1000°C (скорость нагрева 20 град/мин) изучали с применением совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выполнена на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss; элементный состав микрообластей определен с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез смешанного карбида тантала-гафния Ta₄HfC₅ осуществляли с применением гибридной методики, в соответствии с которой на первом этапе путем гидролиза тантал- и гафнийсодержащих прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы ЛБС-1), гелеобразования, сушки и карбонизации в условиях динамического вакуума образуется высокодисперсная химически активная система Ta₂O₅–HfO₂–C, которая на втором

этапе подвергается термической обработке при пониженном давлении (остаточное давление ~ (1–5) × 10⁻⁶ атм) и температурах 1200, 1250 и 1300°C (скорость нагрева 110 град/мин) с выдержкой при максимальной температуре 2 и 4 ч.

Получение композиционного порошка Ta₂O₅–HfO₂–C с применением золь-гель метода проводили путем добавления ацетилацетоната гафния в раствор алкоксида тантала (полное растворение) в соотношении *n*(Ta) : *n*(Hf) = 4 : 1. В полученный раствор вводили при перемешивании бутанольный раствор фенолформальдегидной смолы в количестве, рассчитанном исходя из полного протекания реакции:



Массовое содержание углерода, образующегося при пиролизе смолы, определено в результате предварительных исследований. Кроме того, поскольку при пиролизе тантал-гафнийсодержащего ксерогеля помимо углерода, источником которого является фенолформальдегидная смола, образуется еще некоторое количество углерода при термической деструкции лигандов прекурсоров, проведены предварительные эксперименты по оптимизации (уменьшению) количества вводимой смолы. В рамках экспериментов выбран необходимый избыток аморфного углерода, составляющий 20% от стехиометрического соотношения.

Методом ротационной вискозиметрии изучено изменение реологических свойств системы при смешении всех компонентов и гелеобразовании (рис. 1). Видно, что при введении в раствор алкоксиацетилацетонатов гафния и тантала раствора фенолформальдегидной смолы происходит скачкообразное повышение вязкости с 8.3–8.5 до 23.3 сП, что вызвано как протекающим гидролизом прекурсоров водой, содержащейся во втором растворе, и гелеобразованием за счет процессов поликонденсации, так и высаливанием полимера. При продолжении эксперимента при скорости сдвига 100 об./мин происходит снижение вязкости системы в результате разрушения некоторого количества сформировавшихся первоначально агрегатов и через ~10–11 мин наблюдается стабилизация вязкости системы на значении 14–15 сП.

Полученный гель высушивали в роторном испарителе при температуре 50–60°C, размалывали и подвергали термической обработке в условиях динамического вакуума. Температура карбонизации выбрана на основании термического анализа в токе аргона тантал-гафний-полимерсодержащего ксерогеля, полученного после высушивания геля (рис. 2). Как видно из рис. 2, основная потеря массы образца завершается при температуре <600°C. Основываясь на этих данных, композиционный порошок Ta₂O₅–HfO₂–C получали при

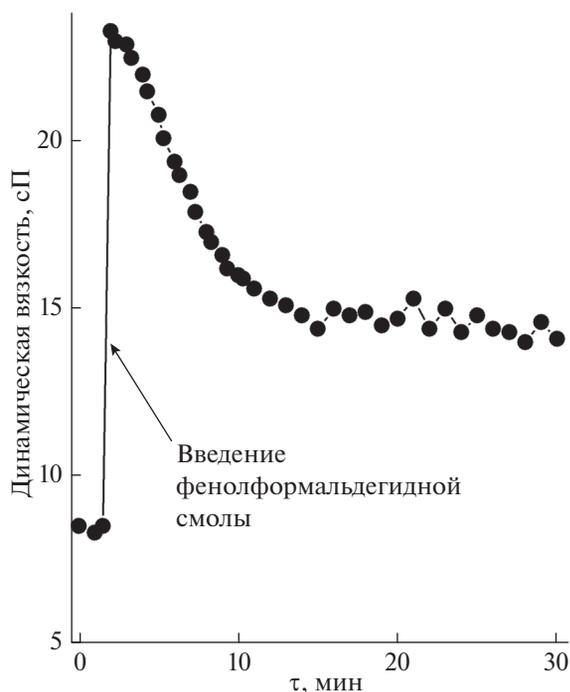


Рис. 1. Изменение динамической вязкости системы при смешении компонентов — растворов металлсодержащих прекурсоров и фенолформальдегидной смолы.

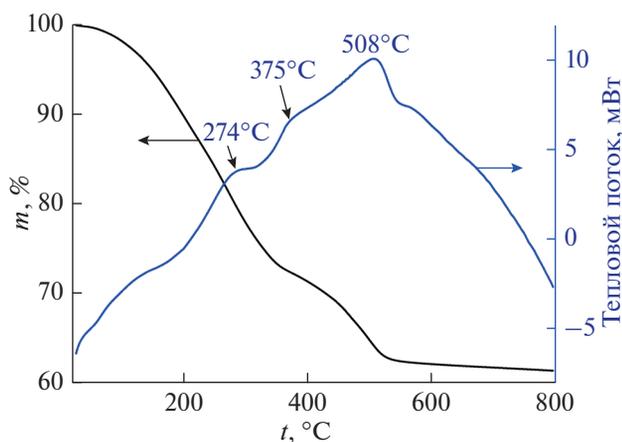


Рис. 2. Кривые ДСК (синяя) и ТГА (черная) полученного тантал-гафний-полимерсодержащего ксерогеля в токе аргона.

температуре 600°C (выдержка в течение 2 ч в условиях динамического вакуума).

Совмещенный ДСК/ДТА/ТГА подтвердил, что полученный высокодисперсный состав $Ta_2O_5-HfO_2-C$ содержит заданное количество углерода (рис. 3): потеря массы, соответствующая интенсивному экзотермическому эффекту с максимумом при 569°C, составляет 18%. Второй эк-

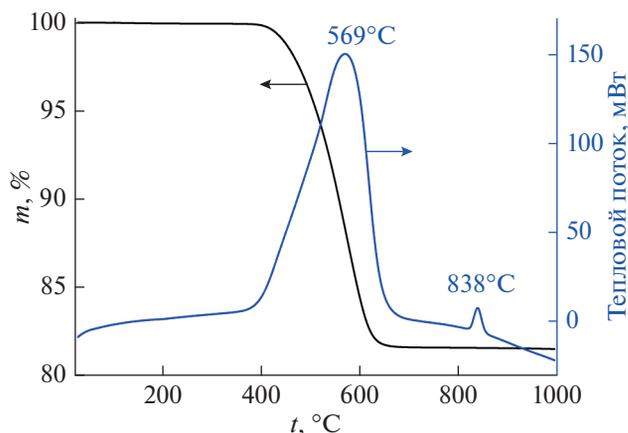


Рис. 3. Кривые ДСК (синяя) и ТГА (черная) полученного композиционного порошка $Ta_2O_5-HfO_2-C$ в токе воздуха.

зотермический эффект при 838°C относится к кристаллизации оксида тантала, что подтверждает рентгенограмма продукта после ДСК (рис. 4); рефлексов кристаллического HfO_2 не обнаружено.

Рентгенограмма 1, представленная на рис. 5, свидетельствует о том, что полученный при карбонизации ксерогеля композиционный порошок $Ta_2O_5-HfO_2-C$ является рентгеноаморфным.

Карботермический синтез Ta_4HfC_5 выполнен в графитовой лодочке при пониженном давлении и температурах 1200, 1250 и 1300°C с выдержкой 2 и 4 ч. Как видно на рис. 5 (рентгенограммы 2–7), этих условий оказалось достаточно для полной конверсии оксидов тантала и гафния в кубический сложный карбид; положения уширенных рефлексов соответствуют таковым для сложного карбида тантала-гафния [33]. Однако некоторая асимметричность рефлексов и наличие невыраженных сильно уширенных гало при $2\theta \sim 57^\circ$ и 68° позволяют предположить при столь низких температурах твердофазный распад, возможность которого отмечалась в [51, 52]. Полнопрофильный анализ позволил определить средний размер кристаллитов, который для всех полученных продуктов находился в интервале 23–40 нм.

Данные СЭМ (рис. 6) подтверждают вывод о том, что синтезированные продукты являются нанодисперсными — наблюдается незначительное увеличение размера частиц с 37 ± 8 (1200°C, 2 ч) до 45 ± 11 нм (1300°C, 4 ч) по мере ужесточения режима синтеза. Выполненный EDX-анализ свидетельствует о том, что в пределах погрешности ($\sim 6\%$) заданное соотношение $n(Ta) : n(Hf) = 4 : 1$ в полученных образцах выполняется.

Результаты изучения термического поведения полученных карбидов в токе воздуха (рис. 7) показали, что при температуре $>800-850^\circ C$ происходит полное окисление полученных нанодис-

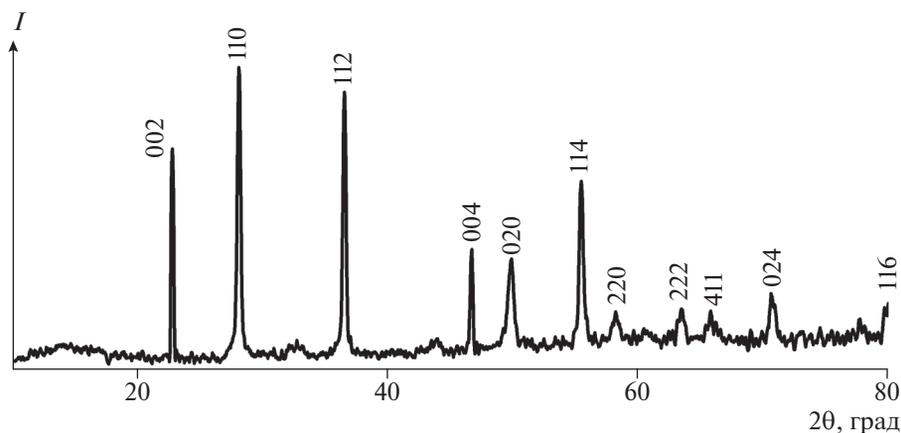


Рис. 4. Рентгенограмма продукта, полученного в результате термического анализа полученного порошка $Ta_2O_5-HfO_2-C$ в токе воздуха; отмеченные индексы Миллера соответствуют фазе Ta_2O_5 [49].

персных карбидов, что подтверждает и РФА продуктов после ДСК (рис. 8). Причем прирост массы, связанный с окислением синтезированных Ta_4HfC_5 , начинается уже при температуре $>100^\circ C$. На кривых ДСК наблюдается три перекрывающихся экзотермических эффекта с максимумами при $437-460$, $567-602$ и $739-753^\circ C$, которые можно отнести к окислению синтезированной карбидной фазы и имеющегося небольшого избытка углерода, заложенного при синтезе. Причем наличие двух очень близких по температурам экзотермических эффектов и двух максимумов на кривых ТГА косвенно может под-

тверждать то, что при карботермическом синтезе при низких температурах ($1200-1300^\circ C$) возможно формирование не одного твердого раствора заданного состава, а двух твердых растворов – на основе карбида тантала и на основе карбида гафния. Вторым объяснением таких особенностей вида кривых ДСК и ТГА может быть то, что процесс окисления синтезированного карбидного продукта является двухступенчатым, вторая стадия которого затруднена диффузией кислорода через образовавшийся на поверхности частиц слой оксидов тантала и гафния. Необходимо также отметить, что по мере повышения температуры и времени карботермического синтеза Ta_4HfC_5 происходит смещение положения максимумов всех экзотермических эффектов на $\sim 20-25^\circ C$ для таковых в интервале температур $430-600^\circ C$ и на $10-14^\circ C$ – для пика с максимумом при температуре $730-760^\circ C$, что, вероятно, связано со снижением дисперсности полученного карбида.

РФА (рис. 8) показал, что при окислении карбидных продуктов в результате нагрева в токе воздуха до $1000^\circ C$ образуются две кристаллические фазы оксидов – Ta_2O_5 [49] и $\sim 20\% Hf_6Ta_2O_{17}$ [53]. Необходимо отметить, что фаза сложного оксида $Hf_6Ta_2O_{17}$ не кристаллизовалась при окислении исходного порошка $Ta_2O_5-HfO_2-C$ (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением золь-гель метода получен высокодисперсный композиционный порошок состава $Ta_2O_5-HfO_2-C$. При этом в качестве прекурсоров применялся пентаамилоксид тантала и ацетилацетонат гафния, а в качестве источника углерода – фенолформальдегидная смола. Состав композиционного порошка был оптимизирован с точки зрения снижения избыточного количества углерода.

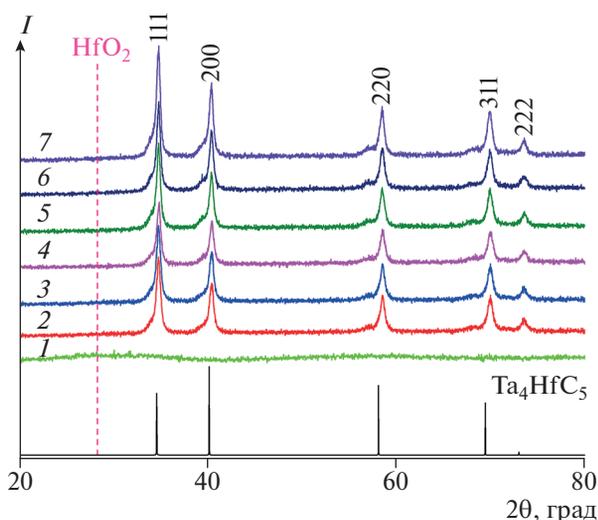


Рис. 5. Рентгенограммы композиционного порошка $Ta_2O_5-HfO_2-C$ (1) и полученных на его основе порошков Ta_4HfC_5 при температуре 1200 (2, 3), 1250 (4, 5) и $1300^\circ C$ (6, 7) в течение 2 (2, 4, 6) и 4 ч (3, 5, 7); розовой штриховой линией отмечено положение наиболее интенсивного рефлекса HfO_2 [50], внизу приведены рефлексы Ta_4HfC_5 , полученные в [33].

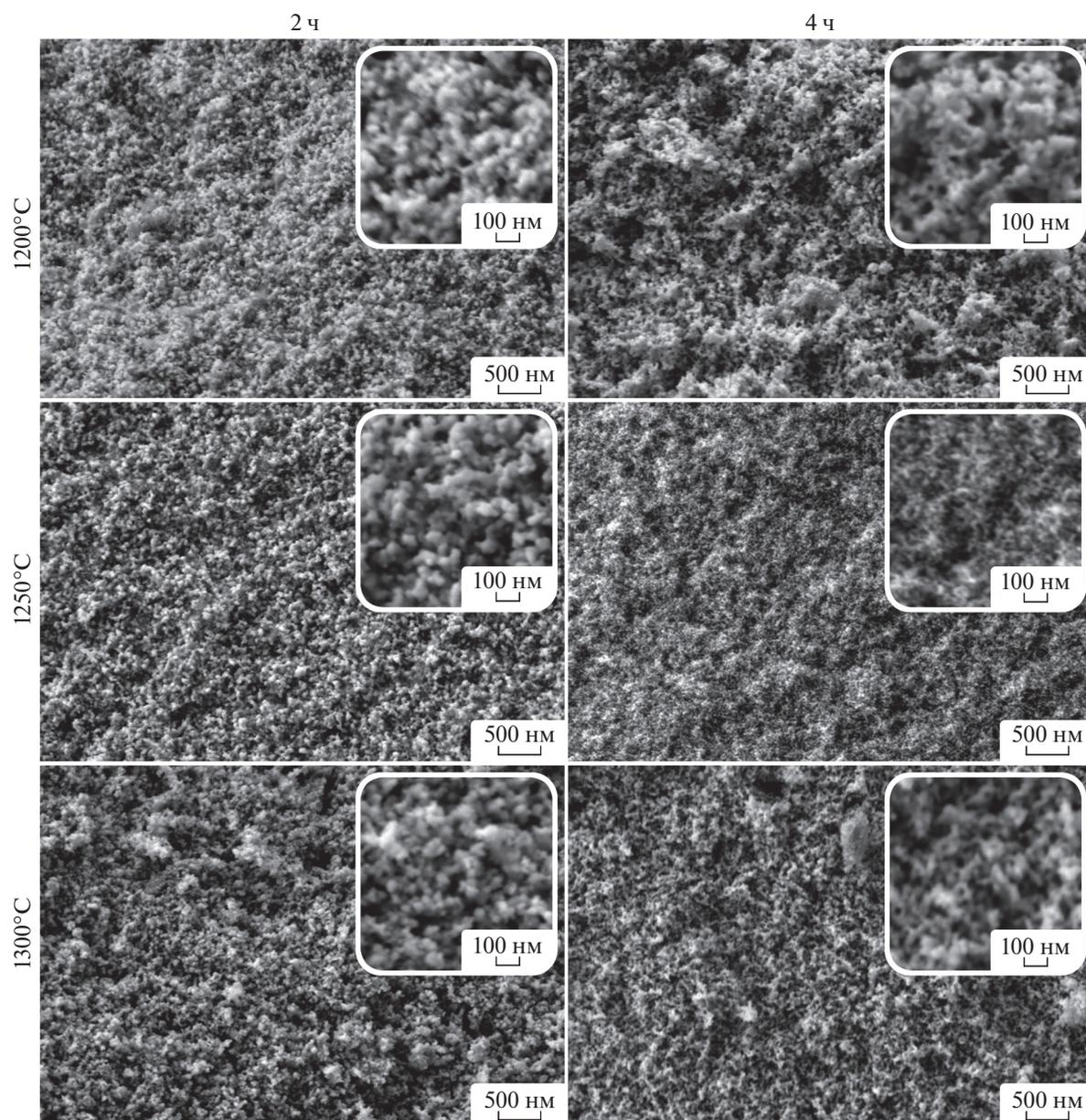


Рис. 6. Микроструктура полученных порошков состава Ta_4HfC_5 при различных температурах и времени выдержки карботермического синтеза.

Нанокристаллические порошки сложного карбида состава Ta_4HfC_5 синтезированы путем относительно низкотемпературной термической обработки в вакууме полученного композиционного порошка $Ta_2O_5-HfO_2-C$ (при температурах 1200, 1250 и 1300°C) и достаточно коротких временах выдержки (2 и 4 ч). Установлено, что при всех режимах синтеза происходит полная конверсия оксидов тантала и гафния в карбид. На основании данных РФА и термического анализа полученных порошков Ta_4HfC_5 можно предположить, что при таких низких температурах карботермии возможен распад однофазной области соответствующего

сложного карбида с образованием двух карбидных фаз – карбидов тантала-гафния и гафния-тантала. Однако полностью подтвердить данное утверждение не представляется возможным из-за высокой дисперсности полученного продукта – размер кристаллитов, по данным полнопрофильного анализа рентгенограмм, находится в интервале 23–40 нм, а размер частиц, по данным СЭМ, составляет 37–45 нм. При этом существует явная тенденция к повышению размера частиц и соответствующему снижению их реакционной способности при окислении в токе воздуха по мере ужесточения условий карботермиче-

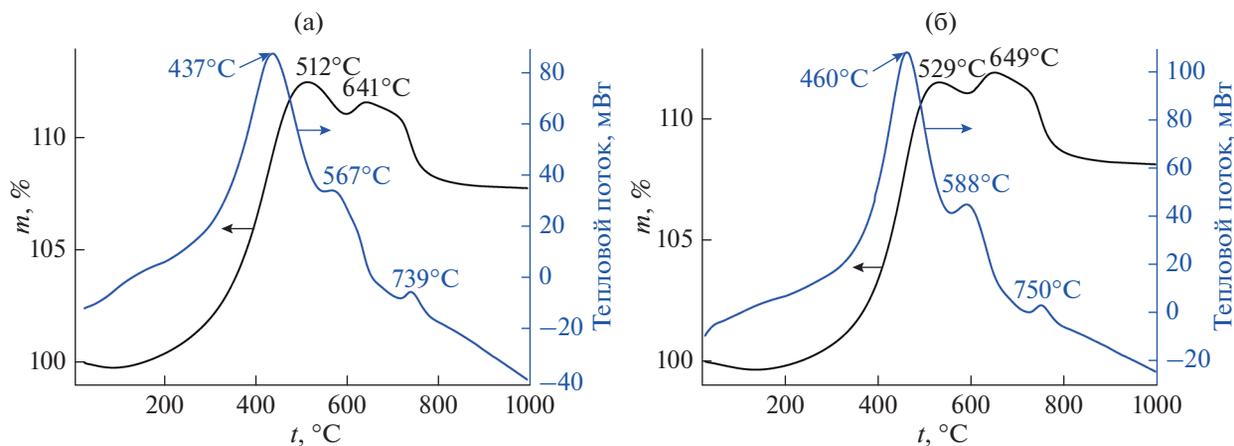


Рис. 7. Кривые ДСК (синие) и ТГА (черные) образцов Ta_4HfC_5 , полученных при температуре 1200 (а) и 1300°C (б) в течение 2 ч в токе воздуха.

ского синтеза – увеличения температуры и времени выдержки.

Особенно важным с практической точки зрения является то, что при окислении полученных карбидных образцов помимо фазы оксида тантала образуется также кристаллический сложный оксид состава $Hf_6Ta_2O_{17}$, который, как утверждается в [29], является одной из причин повышенной окислительной стойкости керамических материалов состава $TaC-HfC$ и повышения механической прочности окисленной области этих материалов под воздействием высокоскоростных и высокоэнтальпийных потоков воздуха.

Таким образом, показано, что комбинированным методом, включающим золь-гель синтез высокодисперсного и химически активного порошка $Ta_2O_5-HfO_2-C$ с содержанием углерода, близким к стехиометрическому, и последующий карботермический синтез при температурах 1200–1300°C и времени выдержки 2–4 ч можно получить нанокристаллический карбид состава Ta_4HfC_5 с размерами частиц <50 нм без примеси оксидов металлов. Для получения однозначно однофазного карбида Ta_4HfC_5 можно рекомендовать повысить температуру карботермической реакции. Однако с учетом более низкого содержания углерода в исходном составе $Ta_2O_5-HfO_2-C$, который в наших предыдущих исследованиях [33, 34, 48, 54] выполнял функцию матрицы, препятствующей агрегации карбидных частиц и способствующей получению более высокодисперсных частиц сверхтугоплавких карбидов, возможно значительное снижение дисперсности продуктов. Изучение термического поведения полученных высокодисперсных порошков карбидов позволяет рекомендовать использовать их не только для создания ультравысокотемпературных керамиче-

ских материалов соответствующего состава Ta_4HfC_5 , но и в качестве модифицирующих компонентов УНТС состава $ZrB_2(HfB_2)-SiC$, которые могут быть полезны:

- для ингибирования роста зерен при высокотемпературном прессовании,
- для модифицирования состава боросиликатного стекла оксидом тантала, который не только должен повышать вязкость его расплава, но и вызывать явление ликвации,
- для повышения прочности и устойчивости к уносу твердого каркаса окисленных областей материала за счет формирования фазы $Hf_6Ta_2O_{17}$.

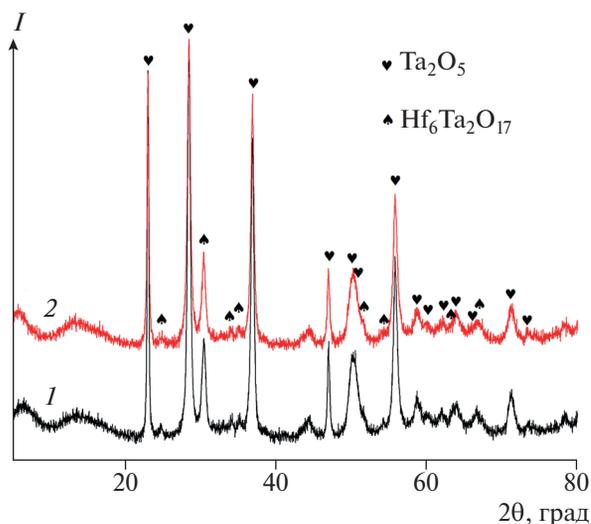


Рис. 8. Рентгенограммы продуктов окисления в токе воздуха в интервале температур 20–1000°C образцов Ta_4HfC_5 , полученных в результате карботермии при температуре 1200°C, 2 ч (1) и 1300°C, 4 ч (2).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). М.: Металлургия, 1976. 550 с.
2. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение карбидов. М.: Красанд, 2017. 800 с.
3. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы (пер. с нем.). М.: Металлургия, 1968. 384 с.
4. Rudy E., Nowotny H. // Monatsh. Chem. Verw. Teile anderer Wiss. 1963. В. 94. № 3. S. 507. <https://doi.org/10.1007/BF00903490>
5. Markström A., Andersson D., Frisk K. // CALPHAD. 2008. V. 32. P. 615. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.07.014>
6. Agte C., Alterthum H. // Z. Techn. Phys. 1930. № 6. S. 182.
7. Barantseva I.G., Paderno V.N., Paderno Yu.B. // Sov. Powder Metall. 1967. V. 6. № 2. P. 139. <https://doi.org/10.1007/BF00775649>
8. Deudmore D.L. // NASA technical note D-2512. Lewis Research Center Cleveland, Ohio, Washington D.C. 1964.
9. Fischer J.J. // Am. Ceram. Soc. Bull. 1964. V. 43. № 3. P. 183.
10. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I. et al. // Sov. Powder Metall. 1967. V. 6. № 1. P. 65. // J. Nano Res. 2013. V. 21. P. 145. <https://doi.org/10.1007/BF00773385>
11. Arianpour F., Rezaie H.R., Golestani Fard F., et al. // J. Nano Res. 2013. V. 21. P. 145. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.21.145>
12. Vorotilo S., Sidnov K., Mosyagin I.Yu. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 480. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.219>
13. Wang C.R., Yang J.-M., Hoffman W. // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 74. P. 272. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00486-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00486-2)
14. Savino R., De Stefano Fumo M., Silvestroni L., Sciti D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 2. № 9. P. 1899. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.021>
15. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabayy M. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.009>
16. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Ebrahimi S. // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 1985. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.050>
17. Gaballa O., Cook B.A., Russell A.M. // Int. J. Refract. Metals. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 293. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.04.018>
18. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 1479. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.017>
19. Arianpour F., Golestani Fard F., Rezaie H. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2016. V. 56. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.11.011>
20. Zhou C., Qi Y., Cheng Y., Han W. // J. Mater. Eng. Performe. 2019. V. 28. № 1. P. 512. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3807-7>
21. Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. Article № 37962. <https://doi.org/10.1038/srep37962>
22. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 907. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030>
23. Mayrhofer P.H., Kirnbauer A., Ertelthaler Ph., Koller C.M. // Scripta Mater. 2018. V. 149. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.008>
24. Peng C., Gao X., Wang M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. Article № 011905. <https://doi.org/10.1063/1.5054954>
25. Cedillos-Barraza O., Grasso S., Al Nasiri N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 1539. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.009>
26. Feng L., Kim J.-M., Lee S.-H., Park S.-J. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 4. P. 1129. <https://doi.org/10.1111/jace.14144>
27. Zhang C., Gupta A., Seal S. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. P. 1. <https://doi.org/10.1111/jace.14778>
28. Zhang C., Loganathan A., Boesl B., Agarwal A. // Coatings. 2017. V. 7. Article № 111. <https://doi.org/10.3390/coatings7080111>
29. Zhang C., Boesl B., Agarwal A. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 14798. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.227>
30. Rezaei F., Ghassemi Kakroudi M., Shahedifar V., Pourmohammadie Vafa N. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 15537. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.103>
31. Shahedifar V., Ghassemi Kakroudi M. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 71. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.025>
32. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 4320. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.024>
33. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. P. 1681. [Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Симоненко Н.П. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 11. С. 1763.] <https://doi.org/10.1134/S0036023611110258>
34. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S. et al. // Phys. Atom. Nucl. 2015. V. 78. № 12. P. 1357. <https://doi.org/10.1134/S106377881512011X>
35. Jiang J., Wang S., Li W. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. P. 3198. <https://doi.org/10.1111/jace.14436>
36. Zhang J., Wang S., Li W. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 1455. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.292>
37. Foroughi P., Zhang C., Agarwal A., Cheng Z. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 11. P. 5056. <https://doi.org/10.1111/jace.15065>
38. Lu Y., Sun Y., Zhang T. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.012>

39. *Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 14. P. 1669.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
40. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1484. [*Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1465.
<https://doi.org/10.1134/Sp.0044457X1811017X>
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110177>
41. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1345. [*Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1329.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18100173>
<https://doi.org/10.1134/S0036023618100170>
42. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 421. [*Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 393.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040186>
43. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Parunov E.K. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1. [*Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Папынов Е.К. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 3.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18010014>
<https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>
44. *Kaufman L.* // CALPHAD. 1991. V. 15. P. 243.
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90004-4)
45. *Frisk K., Fernandez Guillermet A.* // J. Alloys Compd. 1996. V. 238. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02197-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02197-4)
46. *Benesovsky F., Rudy E.* // Planseeberichte f. Pulvermetallurg. 1960. V. 8. P. 66.
47. *Okamoto H.* C-Hf (Carbon-Hafnium). Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. V. 1. P. 849.
48. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A. et al.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 5. P. 495. [*Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А. и др.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 5. С. 563.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X10050106>
<https://doi.org/10.1134/S0020168510050109>
49. *Hummel H.U., Fackler R., Remmert P.* // Chem. Ber. 1992. V. 125. P. 551.
<https://doi.org/10.1002/cber.19921250304>
50. *Henderson S.J., Shebanova O., Hector A.L. et al.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 7. P. 1712.
<https://doi.org/10.1021/cm062864a>
51. *Fedorov T.F.* Carbon-Hafnium-Tantalum Ternary Alloy Phase Diagram 1000C. in ASM Alloy Phase Diagrams Center, 2007.
52. *Гусев А.И.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 579.
53. *Спирidonов Ф.М., Муленкова М.Н., Цырельников В.И., Комиссарова Л.Н.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 922.
54. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 5. P. 661. [*Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 707.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023611050214>