# \_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ <u> </u> И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:28+ 546.832:27

# ОКИСЛЕНИЕ ПОРИСТЫХ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $HfB_2$ —SiC C ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КАРБИДА КРЕМНИЯ (65 ОБ. %) СВЕРХЗВУКОВЫМ ПОТОКОМ ВОЗЛУХА

© 2020 г. Е. П. Симоненко<sup>a</sup>, \*, Н. П. Симоненко $^{a}$ , А. Н. Гордеев $^{b}$ , А. Ф. Колесников $^{b}$ , А. С. Лысенков $^{c}$ , И. А. Нагорнов $^{a}$ , В. Г. Севастьянов $^{a}$ , Н. Т. Кузнецов $^{a}$ 

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, пр-т Вернадского, 101, корп. 1, Москва, 119526 Россия

Поступила в редакцию 15.11.2019 г. После доработки 26.11.2019 г. Принята к публикации 27.11.2019 г.

Методом реакционного горячего прессования композиционного порошка  $HfB_2-(SiO_2-C)$  при температуре  $1800^{\circ}C$  (скорость нагрева 10 град/мин, длительность выдержки 15 мин) и давлении 30 МПа изготовлены пористые образцы состава  $HfB_2-65$  об. % SiC (пористость составляет 34.5%). С помощью высокочастотного индукционного плазмотрона изучена их стойкость к окислению под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха (тепловые потоки в ходе эксперимента изменялись от 363 до 779 Вт/см²). Наблюдение в ходе эксперимента за распределением температур по поверхности образца показало, что резкий рост температуры от  $\sim 1770-1850$  до  $\sim 2600^{\circ}C$  происходит при меньших тепловых потоках и длительности воздействия по сравнению с более плотными образцами состава  $HfB_2-30$  об. % SiC (пористость 9-11%). Это свидетельствует о том, что повышение пористости материала  $HfB_2$ —SiC, а также увеличение содержания карбида кремния приводят к снижению стойкости к окислению. Однако тот факт, что образец выдержал 37-минутное воздействие высокоэнтальпийного потока диссоциированного воздуха (из них 27 мин с температурой поверхности  $2560-2620^{\circ}C$ ) без разрушения и полного окисления, позволяет отнести его к классу ультравысокотемпературных.

*Ключевые слова*: UHTC, термохимическое воздействие, высокоэнтальпийный поток воздуха, индукционный плазмотрон

**DOI:** 10.31857/S0044457X20040194

# **ВВЕДЕНИЕ**

Исследования в области создания наиболее эффективных ультравысокотемпературных керамических материалов (UHTC) состава ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)-SiC, способных сохранять работоспособность при аэродинамическом нагреве до температур ~2000-2500°C, традиционно связаны с проблемой разработки материалов острых кромок крыльев и носовых частей высокоскоростных летательных аппаратов [1–16]. Активное развитие данного направления обусловлено удачным сочетанием таких свойств, как высокие температуры плавления, коэффициенты излучения и теплопроводности компонентов, относительно высокая стойкость материалов к окислению в потоках воздуха (в том числе содержащих

атомарный кислород) и неплохие для керамики механические свойства. Тем не менее прочностные характеристики, особенно трещиностойкость UHTC, недостаточны для решения прикладных задач. Поэтому в настоящее время осушествляются обширные исследования влияния на целевые свойства получаемой керамики различных добавок: тугоплавких карбидов [17-21], силицидов [12, 22], нитридов металлов [23-25]. Кроме того, в последние годы большое внимание уделяется модифицированию UHTC металлами: хромом [26], никелем [27], ванадием [28], титаном [13, 29-31], алюминием [32] и др. Особенно плодотворным оказалось модифицирование различными формами углерода, прежде всего углеродными нанотрубками [33-35] и графеном [36-39]. Идея армирования керамики ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)—SiC уг-

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия \*e-mail: ep\_simonenko@mail.ru

леродными волокнами для повышения ее вязкости разрушения [40—42] постепенно трансформируется в разработку технологий создания керамоматричных композитов с боридно-карбидной матрицей [43—47].

Комплекс положительных свойств UHTC на основе  $ZrB_2(HfB_2)$ —SiC делает их перспективными и для создания керамических деталей для двигательных установок [48, 49].

Оптические свойства и высокая теплопроводность боридов циркония и гафния позволяют рассматривать керамику на их основе в качестве материалов, поглощающих солнечную энергию [50–54]. Повышенная электропроводность таких материалов, в том числе при повышенных температурах, делает их довольно перспективными для создания керамических топливных элементов [55, 56]. Эти области применения требуют от материалов достаточно высокой пористости [50–56].

Общеизвестно, что пористость негативно влияет как на механические характеристики керамики, так и на ее стойкость к окислению. Тем не менее во многих работах сделаны попытки повысить стойкость к тепловому удару и вязкость разрушения путем формирования контролируемой пористости [57–64]. Так, в работах [60–62] показано, что данные показатели не всегда линейно возрастают по мере повышения пористости, большое значение имеет распределение пор по размерам и метод изготовления. При этом уменьшение размера пор позволяет значительно повысить остаточную прочность.

Для плотной керамики ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)-SiC известно, что остаточную прочность можно повысить в результате предварительного поверхностного окисления [63, 64]. Аналогичные исследования выполнены для пористых материалов в [65]: образцы состава ZrB<sub>2</sub>-SiC с различной пористостью окислены на воздухе при температуре 1200°С и далее изучена их остаточная прочность после закаливания с температур 325-725°C в водяной бане (25°C). Установлено [65], что  $\Delta T_c$  пористых образцов после окисления превышает таковую для неокисленных образцов, что соответствует общим представлениям. Однако существует обратная зависимость  $\Delta T_c$  образцов после окисления от их исходной пористости, что авторы связывают с большей глубиной окисления, характерной для образцов с большей пористостью.

Возможно, эту проблему могло бы решить описанное в [66] поверхностное окисление лазером пористого материала состава  $ZrB_2$ —39 мол. %  $\alpha$ -SiC, изготовленного методом свободного спекания при температуре 1900°С (2.5 ч). Авторы показали, что лазерная обработка поверхности приводит к формированию сплошного и однородного стекловидного слоя толщиной ~8 мкм,

который может выполнять защитные функции при окислении пористых материалов.

Таким образом, можно сделать вывод, что изучение стойкости к окислению пористых керамических материалов на основе диборидов циркония или гафния, допированных карбидом кремния, является весьма актуальной и практически значимой задачей, поскольку дает возможность оценить их применимость в предполагаемых условиях эксплуатации. Несмотря на большое количество работ [3, 26, 67-71], в которых описатермическое поведение UHTC  $ZrB_2(HfB_2)$ —SiC в статическом воздухе, высокоскоростной аэродинамический нагрев более корректно моделируется с использованием кислородно-ацетиленовых горелок, а также в электродуговых установках, индукционных плазмотронах или в камере гиперзвукового прямоточного воздушнореактивного двигателя [2, 5–8, 15, 16, 43, 45, 46, 72-77].

Целью настоящей работы является изучение воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха на пористый ультравысокотемпературный керамический материал  $HfB_2$ —SiC с повышенным содержанием карбида кремния.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультравысокотемпературный керамический материал  $HfB_2$ –65 об. % SiC изготавливали с помощью пресса горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20) путем реакционного спекания композиционного порошка  $HfB_2$ –(SiO<sub>2</sub>–C) [15, 16, 69, 73–75]. Горячее прессование осуществляли при температуре 1800°C (время выдержки 15 мин) со скоростью нагрева 10 град/мин при одноосном давлении 30 МПа.

Эксперимент по воздействию сверхзвуковой струи диссоциированного воздуха на поверхность пористого образца проводили на 100-киловаттном высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4. Образец вводили в струю плазмы при минимальной мощности анодного питания плазмотрона (N) 30 кВт. Затем проводили ступенчатое увеличение N от 30 до 60 кВт с шагом 10 кВт, длительность выдержки на каждой ступени при N == 30-60 кВт составляла 3 мин. Далее мощность увеличивали до N = 67 кВт (длительность выдержки 1.5 мин), а при N = 70 кВт образец выдерживали до завершения эксперимента. Суммарное время воздействия составляло 37 мин. В эксперименте использовали звуковое сопло диаметром выходного сечения 30 мм. Расстояние от сопла до образца составляло 25 мм, расход воздуха -3.6 г/с, давление в камере — 13—14 гПа. Для определения усредненной температуры поверхности образца использовали пирометр Mikron M-770S в режиме пирометра спектрального отношения (температурный интервал  $1000-3000^{\circ}$ С, диаметр области визирования  $\sim$ 5 мм). Для регистрации распределения температуры по поверхности образца использовали термовизор Тандем VS-415U: измерения проводили при установленном значении спектрального коэффициента излучения  $\epsilon$  на длине волны 0.9 мкм, равном 0.65 [8, 15, 16, 73—76].

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образцов до и после воздействия потока диссоциированного воздуха выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, разрешение  $0.02^{\circ}$ ).

Исследования методом растровой электронной микроскопии (**P9M**) проводили на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss. Элементный состав микрообластей определяли с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

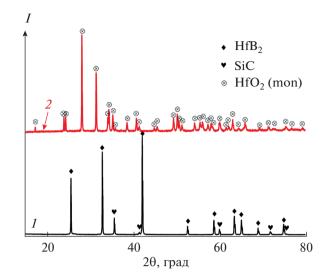
В результате реакционного горячего прессования композиционного порошка  $HfB_2$ —( $SiO_2$ —С), синтезированного золь-гель методом [69, 78], получен пористый керамический материал, содержащий нанокристаллический карбид кремния. Средний размер кристаллитов, оцененный по методу Шеррера, составил  $60 \pm 2$  нм. Плотность образцов равна  $3.93 \text{ г/см}^3$ , что соответствует 65.5% от теоретического значения, рассчитанного аддитивным методом (где плотность  $HfB_2$  принята равной  $11.2 \text{ г/см}^3$  [79], а  $SiC - 3.2 \text{ г/см}^3$  [80]).

РФА (рис. 1, кривая I) показал, что примесных кристаллических фаз (непрореагировавшего  $SiO_2$ , побочного продукта карботермического синтеза — ZrC или продукта окисления диборида гафния —  $HfO_2$ ) в образце не найдено, присутствуют исключительно фазы гексагонального  $HfB_2$  [81] и кубического SiC [82].

Полноту превращения оксида кремния в карбид непосредственно при горячем прессовании композиционного порошка  $HfB_2$ —( $SiO_2$ —C) подтверждают и данные UK-спектроскопии диффузионного отражения. В частности, после синтеза исчезла интенсивная и широкая полоса поглощения в интервале волновых чисел  $950-1200~cm^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям группы Si-O, и появилась полоса поглощения при  $700-900~cm^{-1}$ , характерная для v(Si-C).

Растровая электронная микроскопия подтвердила равномерность взаимного распределения зерен  $HfB_2$  и синтезированного SiC.

Для *in situ* исследования окисления полученного керамического материала состава  $HfB_2$ —30 об. % SiC сверхзвуковым потоком диссоциированного воздуха образец закрепляли в составную медную модель [15, 16, 73—76]. Оправка, в которую непо-



**Рис. 1.** Рентгенограммы поверхности образца HfB<sub>2</sub>—65 об. % SiC до (*I*) и после (*2*) воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха.

средственно помещали образец, вдвигается по скользящей посадке в водоохлаждаемую державку. Тепловой контакт торцевой поверхности деталей модели обеспечивался подпружиниванием стяжной шпильки, контактные поверхности были смазаны термопастой для улучшения теплоотдачи от оправки к водоохлаждаемой державке. С целью предотвращения контакта образца с медной оправкой и уменьшения передачи тепла образец устанавливали с выступом ~1 мм относительно лицевой поверхности модели с использованием трех жгутиков из ваты на основе вискеров SiC.

Ввод образца в струю диссоциированного воздуха проводили при мощности анодного питания плазмотрона 30 кВт, которую далее ступенчато повышали до 70 кВт. Конкретные значения параметров воздействия и средней температуры поверхности образцов, определенной с применением пирометра спектрального отношения, приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что уже при мощности анодного питания плазмотрона 40 кВт (3—6 мин испытания,  $q=484~\rm BT/cm^2$ ) наблюдается тенденция к небольшому приросту температуры поверхности по мере воздействия. Существенно более заметна данная тенденция на второй ступени, когда за 3 мин средняя температура поверхности повысилась на 130°С от 1640 до 1770°С. При переходе же к  $N=60~\rm kBt$  ( $q=691~\rm Bt/cm^2$ ) менее чем за одну минуту происходит резкий рост средней температуры поверхности до 2625°С. Дальнейшее повышение мощности анодного питания плазмотрона до 67 и 70 кВт приводило лишь к незначительному увеличению температуры поверхности образ-

**Таблица 1.** Изменение средней температуры поверхности образца  $HfB_2-65$  об. % SiC в окрестности критической точки (пирометр спектрального отношения, t) в зависимости от времени воздействия и параметров процесса: мощности анодного питания (N) и давления в камере плазмотрона ( $p_{ch} = 13 \pm 1$  г $\Pi$ a), а также соответствующие значения теплового потока  $^1$  (q)

| Время, мин            | <i>N</i> , кВт | <i>q</i> , Вт/см <sup>2</sup> | t, °C     |
|-----------------------|----------------|-------------------------------|-----------|
| 0→3                   | 30             | 363                           | 1408→1405 |
| 3→6                   | 40             | 484                           | 1515      |
| 6                     | 50             | 598                           | 1640      |
| 8                     | 50             | 598                           | 1740      |
| 9→9.5                 | 60             | 691                           | 1770→2625 |
| 10                    | 60             | 691                           | 2590      |
| $12 \rightarrow 13.5$ | 67             | 760                           | 2615→2600 |
| $13.5 \rightarrow 15$ | 70             | 779                           | 2620→2605 |
| 20                    | 70             | 779                           | 2585      |
| 25                    | 70             | 779                           | 2570      |
| 30                    | 70             | 779                           | 2570      |
| 35                    | 70             | 779                           | 2560      |
| 37                    | 70             | 779                           | 2560      |

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Тепловые потоки к водоохлаждаемому медному калориметру были определены в отдельных экспериментах, описанных в [83].

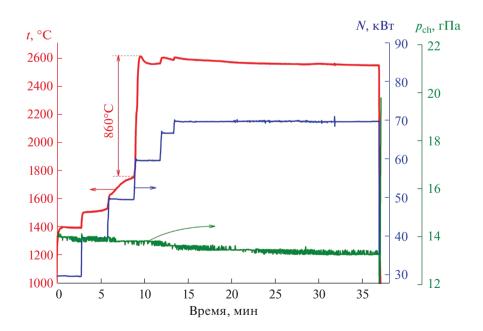
ца с последующим снижением ее до стабилизированного во времени значения 2570—2600°C.

Для более детального изучения процессов, протекающих на поверхности и в приповерхност-

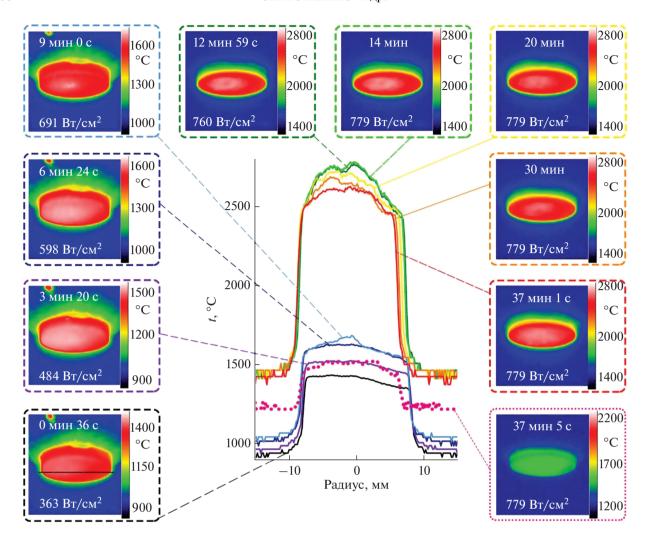
ных слоях материала, которые приводят к описанному изменению средней температуры, с использованием термовизора определено распределение температуры поверхности на различных этапах эксперимента (рис. 3, 4). Установлено, что, как это было показано в работах [15, 16, 74], под воздействием сверхзвукового потока, в отличие от дозвукового, даже при относительно невысоких тепловых потоках (363-598 Вт/см²) не наблюдается равномерного распределения температур по всей поверхности окисляющегося образца. По мере повышения мощности анодного питания плазмотрона происходит формирование локальной области повышенных температур не на периферии образца, как это характерно для нагрева дозвуковым воздушным потоком, а в центральной области.

Именно из центральной перегретой области начинается разрастание площади области высоких (>2000°С) температур (рис. 4, 5). Если на первых ступенях (N = 30-50 кВт) разница температур между точками в центре и на краю образца составляла ~50°, то после резкого и очень быстрого (за 40 с) роста средней температуры эта разница уже составила 160-260°С (рис. 4).

Необходимо отметить, что скорость нагрева всей поверхности образца от температуры 1750-1800 до 2600-2500°C очень высока даже по сравнению с таковой, наблюдавшейся при воздействии сверхзвукового потока на образцы  $HfB_2$ —SiC, полученные аналогичным методом, но содержащие меньшее количество карбида кремния (30 об. %) и обладающие меньшей пористостью. На рис. 6



**Рис. 2.** Изменение средней температуры поверхности пористого образца  $HfB_2$ —65 об. % SiC в зависимости от времени воздействия и параметров воздействия — мощности анодного питания N и давления в камере плазмотрона  $p_{ch}$ .



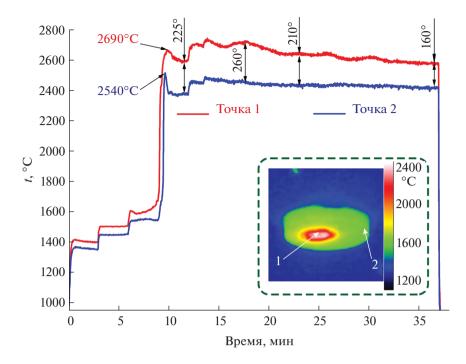
**Рис. 3.** Распределение температуры по поверхности образца на различных стадиях воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха, а также вдоль диаметра, обозначенного черной прямой.

наложены начальные участки кривых изменения средней температуры поверхности (по данным пирометра спектрального отношения) для образца состава  $HfB_2$ -65 об. % SiC (пористость 34.5%), изученного в настоящей работе, и для образцов состава  $HfB_2$ -30 об. % SiC, несколько различающихся по пористости (10.8% [15] и 9.0% [16]). Изменение мощности анодного питания и давление в камере плазмотрона в пределах погрешности эксперимента во всех трех случаях совпадают. Видно, что резкий рост температуры от 1750—1800 до  $2600-2700^{\circ}$ С<sup>1</sup> для более пористого образца, содержащего к тому же большее количество SiC, происходит при меньшем тепловом потоке, чем для более плотных образцов HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC  $(q = 691 \text{ BT/cm}^2 \text{ по сравнению с 779 BT/cm}^2 [15]$ 

16]). При этом существуют различия и в поведении образцов одинакового состава (30 об. % SiC): длительность нагрева, необходимая для "скачка температуры поверхности" [84], больше для более плотного образца HfB<sub>2</sub>—30 об. % SiC (рис. 6).

Кроме того, значительно различаются и скорости нагрева поверхности от температур 1770—1820 до  $2600-2700^{\circ}\mathrm{C}$ : для наиболее плотного образца  $\mathrm{HfB_2}-30$  об. % SiC (пористость 9.0% [16]) она составляет  $\sim 9$  град/с, для образца аналогичного состава, но имеющего пористость 10.8% [15], —  $\sim 11$  град/с, а для рассмотренного в настоящей работе пористого образца  $\mathrm{HfB_2}-65$  об. % SiC (пористость 34.5%) скорость больше практически в два раза — 21 град/с. Таким образом, помимо состава ультравысокотемпературного керамического материала на условия и скорость испарения с поверхности силикатного стекла существенно влияет их пористость.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Из-за испарения слоя силикатного стекла и появления на поверхности пористого, высококаталитичного и малотеплопроводного HfO<sub>2</sub> [8, 15, 16, 73–76, 83].



**Рис. 4.** Изменение температуры поверхности образца в ходе воздействия в центре (точка 1, красная кривая) и на периферии образца (точка 2, синяя кривая).

Несмотря на более интенсивное окисление пористого образца  $HfB_2$ —SiC, содержащего повышенное количество карбида кремния — 65 об. %, он выдержал 37-минутное воздействие сверхзвукового потока диссоциированного воздуха без разрушения. После отключения нагрева не наблюдалось растрескивания образца от теплового удара при резком охлаждении.

Суммарная потеря массы образца после 37 мин воздействия составила 8.6%, что существенно превышает значения  $\Delta m$  для более плотных образцов  $HfB_2-30$  об. % SiC, изученных в [15, 16] (2.6–3%). Увеличение толщины цилиндрического образца  $HfB_2-65$  об. % SiC после окисления составило  $\sim$ 3%.

Рентгенофазовый анализ (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о том, что основным кристаллическим продуктом окисления является моноклинный оксид гафния.

Растровая электронная микроскопия (рис. 7) показала, что при окислении сформировалась типичная пористая керамическая структура, которая в данном случае являлась более объемной. Микроструктура центральной и периферийной областей схожа, однако на краях образца на поверхности присутствуют следы силикатного стекла. По результатам энергодисперсионного анализа установлено, что в среднем n(Hf): n(Si) = 1:14.5, т.е. преимущественно на поверхности находится оксид гафния, как это наблюдалось для большин-

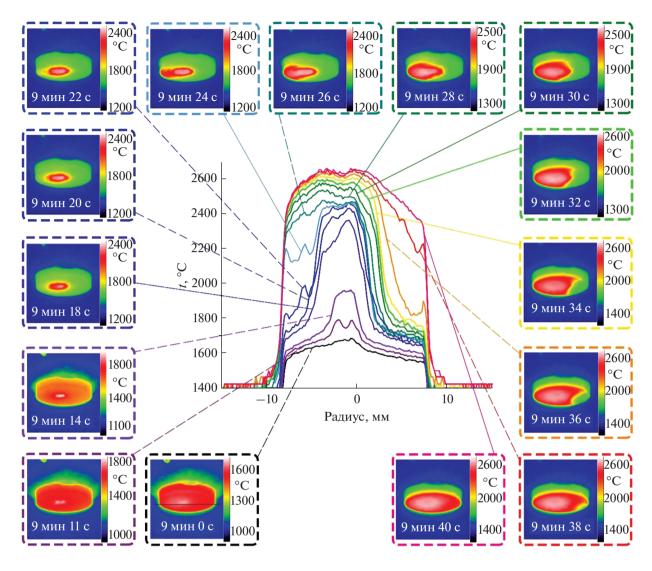
ства образцов, длительное время нагретых до температур 2500—2700°С [8, 15, 16, 74—76, 83].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для полученного методом реакционного горячего прессования пористого керамического материала  $HfB_2$ —65 об. % SiC изучены особенности окисления сверхзвуковым потоком диссоциированного воздуха с использованием высокочастотного индукционного плазмотрона.

Установлено, что основные этапы окисления соответствуют описанным ранее для ультравысокотемпературной боридно-карбидной керамики:

- 1) поверхностное окисление HfB<sub>2</sub> и SiC;
- 2) формирование защитного расплавленного силикатного слоя на поверхности;
- 3) дальнейшее окисление керамики  $HfB_2$ —SiC в объеме кислородом, диффундировавшим через слой силикатного стекла (для карбида кремния окисление по активному механизму с образованием газообразного SiO);
- 4) достижение при некоторых условиях эксперимента (сочетание значений теплового потока, давления в камере плазмотрона и длительности воздействия) температуры поверхности ~1750—1850°C;
- 5) испарение с поверхности расплава силикатного стекла, после чего на поверхности появляется пористый высококаталитичный и малотепло-



**Рис. 5.** Распределение температуры по поверхности образца в момент так называемого "скачка температур" (9-10 мин воздействия), а также вдоль диаметра, обозначенного черной прямой.

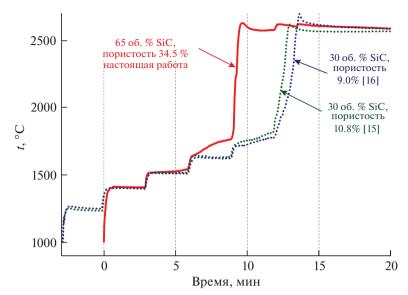
проводный диоксид гафния; на данном этапе происходит "скачок температуры" до значений  $\sim 2500-2700$ °C;

6) стабилизация температуры поверхности и некоторого (относительно невысокого) содержания оксидов кремния и бора в газовой фазе в пограничном слое над образцом. Это свидетельствует о том, что локализованный в более глубоких областях материала слой боросиликатного стекла продолжает выполнять свою защитную функцию и не позволяет произойти полному окислению образца, несмотря на его высокую пористость (34.5%).

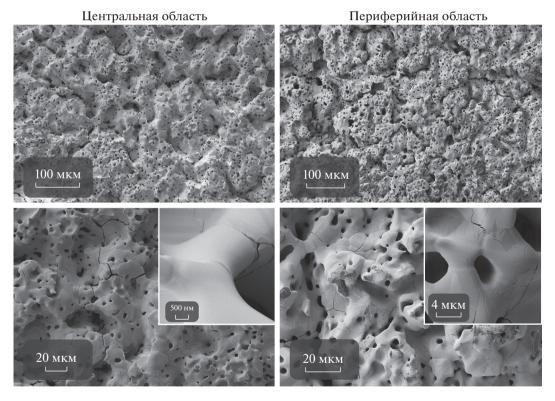
Тем не менее отмечено, что резкий рост температуры от  $1770-1800^{\circ}$ С до  $\sim 2600^{\circ}$ С для пористого образца  $HfB_2-65$  об. % SiC происходит при меньшем тепловом потоке и меньшей общей длительности воздействия сверхзвукового потока диссо-

циированного воздуха, чем это наблюдалось ранее для образцов состава  $HfB_2$ —30 об. % SiC, обладающих пористостью 9—11% [15, 16] и полученных аналогичным методом. Помимо этого в настоящей работе наблюдалась более высокая скорость установления температуры порядка 2600°C на всей поверхности образца (за ~40 с).

Обобщая полученные данные, можно сделать закономерный вывод о существенно меньшей стойкости к окислению пористых материалов HfB<sub>2</sub>—SiC, содержащих повышенное количество (65 об. %) карбида кремния. Однако, несмотря на это, образец выдержал без разрушения и полного окисления длительное воздействие сверхзвукового потока диссоциированного воздуха в течение 37 мин, из которых в течение 27 мин температура поверхности составляла 2560—2620°C.



**Рис. 6.** Наложение начальных участков кривых изменения температуры поверхности под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха (при аналогичных значениях теплового потока) для образца  $HfB_2-65$  об. % SiC и образцов  $HfB_2-30$  об. % SiC, несколько различающихся по пористости [15, 16].



**Рис. 7.** Микроструктура окисленной поверхности образца  $HfB_2$ -65 об. % SiC в центральной и периферийной областях.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. 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
- 2. *Savino R., Criscuolo L., Di Martino G.D., Mungiguerra S.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 8. P. 2937. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043

- 3. *Cissel K.S., Opila E.* // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 4. P. 1765. https://doi.org/10.1111/jace.15298
- Parthasarathy T.A., Petry M.D., Cinibulk M.K. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 3. P. 907. https://doi.org/10.1111/jace.12180
- Jin X., He R., Zhang X., Hu P. // J. Alloys Compd. 2013.
  V. 566. P. 125. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.067
- Silvestroni L., Mungiguerra S., Sciti D. et al. // Corros. Sci. 2019. V. 159. № 108125. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108125
- 7. Monteverde F., Savino R., De Stefano Fumo M., Di Maso A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 2313. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.029
- 8. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 421. https://doi.org/10.1134/S0036023618040186
- Lv H., Dong H., Wang Z., Meng X. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 211–212 (Pt. 1). P. 270. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.211-212.270
- Squire T.H., Marschall J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010.
  V. 30. P. 2239. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.026
- Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. // Metall. Mater. Trans. A. 2011. V. 42a. P. 878. https://doi.org/10.1007/s11661-010-0540-8
- Yang Y., Li M., Xu L. et al. // Corros. Sci. 2019. V. 157.
  P. 87.
  https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.027
- 13. *Gopinath N.K., Jagadeesh G., Basu B.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 11. P. 6925. https://doi.org/10.1111/jace.16548
- 14. Li N., Hu P., Xing P.F., Ke B. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 479. Art. № 012067. https://doi.org/10.1088/1757-899X/479/1/012067
- 15. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 386. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05029-9
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.023
- 17. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. https://doi.org/10.1134/S0036023619140079
- 18. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. https://doi.org/10.31857/S0044457X20030149
- 19. Ghassemi Kakroudi M., Dehghanzadeh Alvari M., Shahedi Asl M. et al. // Ceramics International. in print. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.093
- Kubota Y., Arai Y., Yano M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 2812. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.010
- 21. *Nesmelov D.D., Shabalkin I.D., Lysenkov A.S., Ordan'yan S.S.* // Refract. Industr. Ceram. 2019. V. 59. № 5. P. 514. https://doi.org/10.1007/s11148-019-00264-7
- Xu L., Yang Y., Wang S. et al. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 53. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.044

- 23. *Thimmappa S.K., Golla B.R., Bhanu P.V. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45 (7\_Part\_A). P. 9061. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.243
- Nasiri Z., Mashhadi M. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 78. P. 186. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.009
- 25. *Pham D., Dycus J.H., LeBeau J.M. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 2. P. 757. https://doi.org/10.1111/jace.15911
- 26. *Bannykh D., Utkin A., Baklanova N.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 84. Art. № 105023. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105023
- Yan X., Jin X., Li P. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 16707. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.151
- Nayebi B., Ahmadi Z., Shahedi Asl M. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 805. P. 725. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.117
- 29. *Ghasali E., Shahedi Asl M.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18078. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.011
- 30. *Purwar A., Thiruvenkatam V., Basu B.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 10. P. 4860. https://doi.org/10.1111/jace.15001
- 31. *Purwar A., Mukherjee R., Ravikumar K. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2016. V. 124. № 4. P. 393. https://doi.org/10.2109/jcersj2.15260
- 32. Mohammadpour B., Ahmadi Z., Shokouhimehr M., Shahedi Asl M. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 4262. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.098
- 33. *Hassan R., Omar S., Balani K.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 84. Art. № 105041. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105041
- 34. *Nisar A., Khan M.M., Balani K.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 5. P. 6198. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.097
- 35. *Shahedi Asl M., Farahbakhsh I., Nayebi B.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 1\_Part\_B. P. 1950. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.165
- 36. *Cheng Y., Lyu Y., Zhou S. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 3. P. 4113. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.250
- 37. *Cheng Y., Yang L., Han W. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 4. P. 2041. https://doi.org/10.1111/jace.16068
- Zhang B., Cheng L., Lu Y., Zhang Q. // Carbon. 2018.
  V. 139. P. 1020. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.067
- 39. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1772. https://doi.org/10.1134/S003602361814005X
- Gui K., Hu P., Hong W. et al. // J. Alloys Compd. 2017.
  V. 706. P. 16. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.227
- 41. *Balak Z., Azizieh M., Kafashan H. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 196. P. 333. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.062
- 42. Fang C., Hu P., Dong S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 9. P. 2805. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.038
- Zhang J.-P., Qu J.-L., Fu Q.-G. // Corros. Sci. 2019.
  V. 151. P. 87. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.02.015

- 44. Binner J., Porter M., Baker B. et al. // Int. Mater. Rev. 2019. 56 p.
  - https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1652006
- Mungiguerra S., Di Martino G.D., Cecere A. et al. // Corros. Sci. 2019. V. 149. P. 18. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.039
- Silvestroni L., Vinci A., Failla S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 2771. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.031
- 47. *Arai Y., Inoue R., Goto K., Kogo Y. //* Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 14481. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.065
- 48. Sadegh Moghanlou F., Vajdi M., Motallebzadeh A. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 17742. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.344
- Xie W., Peng Z., Meng S. et al. // Compos. Pt A Appl. Sci. Manuf. 2017. V. 99. P. 157. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.03.034
- Silvestroni L., Sciti D., Zoli L. et al. // Renew. Energy. 2019. V. 133. P. 1267. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.036
- 51. Sani E., Mercatelli L., Meucci M. et al. // Condensed Matter. arXiv.org. 2018. 14 p. https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.068
- Musa C., Licheri R., Orru R. et al. // Solar Energy. 2018.
  V. 169. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.04.036
- Sani E., Mercatelli L., Sans J.-L. et al. // Opt. Mater. 2013. V. 36. P. 163. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.08.020
- Sani E., Landi E., Sciti D., Medri V. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 144. P. 608. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.068
- 55. *Lonne Q., Glandut N., Lefort P.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 4. P. 955. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.027
- Mahmod D.S.A., Khan A.A., Munot M.A. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 146. P. 012002/1-012002/7. https://doi.org/10.1088/1757-899X/146/1/012002
- 57. *Du J.*, *Zhang X.*, *Hong C.*, *Han W.* // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 2. P. 953. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.012
- Zhao B., Jiang Y., Yang B. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 51. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.053
- 59. *Qi Y., Chen G., Cheng Y. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2019. V. 127. № 7. P. 469. https://doi.org/10.2109/jcersj2.18207
- Jin X., Zhang X., Han J. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 588. P. 175. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.09.046
- 61. *Jin X., Dong L., Xu H. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 9051. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.164
- 62. *Jin X., Dong L., Li Q. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 11. P. 13 309. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.040
- 63. Wu Z., Wang Z., Shi G., Sheng J. // Compos. Sci. Technol. 2011. V. 71. № 12. P. 1501. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.06.008

- 64. Wang Z., Zhou P., Wu Z. // Corros. Sci. 2015. V. 98. P. 233. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.035
- 65. *Jin X., Chen L., Dong L. et al.* // Adv. Appl. Ceram. 2019. in print. https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1678854
- Mahmod D.S.A., Glandut N., Khan A.A., Labbe J.-C. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 357 (Part\_B). P. 1982. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.164
- Feng X., Wang X., Liu Y. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 5311. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.041
- 68. Silvestroni L., Failla S., Neshpor I., Grigoriev O. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 2467. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.025
- 69. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1134/S0036023618010187
- Grigoriev O.N., Panasyuk A.D., Podchernyaeva I.A. et al. // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. V. 57. P. 71. https://doi.org/10.1007/s11106-018-9956-2
- Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5887. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77
- Monteverde F., Cecere A., Savino R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 2325. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.018
- 73. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1484. https://doi.org/10.1134/S0036023618110177
- 74. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. https://doi.org/10.1134/S0036023619130084
- 75. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1345. https://doi.org/10.1134/S0036023618100170
- 76. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1361. https://doi.org/10.1134/S0036023614120250
- Xie W., Peng Z., Jin H. et al. // J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed. 2018. V. 33. P. 375. https://doi.org/10.1007/s11595-018-1832-9
- 78. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P. 1483. https://doi.org/10.1134/S0036023616120172
- Wong-Ng W., Hubbard C.R. // Powder Diffr. 1987. V. 2. P. 242. https://doi.org/10.1017/S0885715600012884
- 80. *Kawamura T.* // Mineral J. 1965. V. 4. P. 333. https://doi.org/10.2465/minerj1953.4.333
- 81. Holleck H. // J. Nucl. Mater. 1967. V. 21. P. 14. https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90724-6
- 82. *Burdick C.L., Owen E.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1749. https://doi.org/10.1021/ja02245a001
- 83. Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1203. https://doi.org/10.1134/S003602361610017X
- 84. Marschall J., Pejakovic D., Fahrenholtz W.G. et al. // J. Thermophys. Heat Transf. 2012. V. 26. P. 559. https://doi.org/10.2514/1.T3798