

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:832+546.261:883

ВЛИЯНИЕ НА РЕАКЦИОННОЕ ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ  
СИСТЕМЫ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–C НЕДОСТАТКА УГЛЕРОДА И ДОПИРОВАНИЯ  
ОКСИДОМ ГАФНИЯ

© 2021 г. Е. П. Симоненко<sup>a,\*</sup>, Н. П. Симоненко<sup>a</sup>, И. А. Нагорнов<sup>a,b</sup>, О. О. Шичалин<sup>c, d</sup>, А. А. Белов<sup>c, d</sup>,  
Д. Х. Шлык<sup>c</sup>, Е. К. Папынов<sup>c, d</sup>, А. С. Мокрушин<sup>a</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>c</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

<sup>d</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690091 Россия

\*e-mail: ep\_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2021 г.

После доработки 05.08.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Изучены особенности применения метода искрового плазменного спекания как одного из наиболее эффективных и перспективных для изготовления сверхтугоплавкой бескислородной керамики, для реакционной консолидации высокодисперсного порошка Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–HfO<sub>2</sub>–C с недостатком углерода по сравнению с необходимым для синтеза монокарбидов металлов. Исходный порошок получен золь-гель методом при расчетном соотношении  $n(\text{Ta}) : n(\text{Hf}) = 9 : 1$ , экспериментально подтвержденном методом EDX. Эксперименты по искровому плазменному спеканию полученной системы выполнены в условиях динамического вакуума при давлении 25 МПа и температурах 1600 и 1700°C (более высокие температуры приводили к выплавлению оксидов из пресс-форм до начала карботермического синтеза TaC–HfC). Отсутствие в составе полученной керамики субкарбида тантала Ta<sub>2</sub>C, наличие которого более выгодно по сравнению с оксидными примесями и образование которого в выбранных условиях спрогнозировано термодинамическими расчетами, можно объяснить тем, что за время нагрева, выдержки и охлаждения образца не успевает установиться равновесие.

**Ключевые слова:** золь-гель технология, SPS, сверхтугоплавкий карбид, керамика, карботермическое восстановление

DOI: 10.31857/S0044457X21120175

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуализировался научный и технологический интерес к сверхтугоплавким карбидам, имеющим экстремально высокие температуры плавления, прежде всего к карбидам тантала, циркония и гафния или сложным карбидам на их основе [1–8]. Это связано с новым подходом к созданию ультравысокотемпературной керамики, востребованной в авиакосмической отрасли, в частности, с переносом подходов к созданию высокоэнтропийных сплавов на керамические материалы [9–15].

Кроме того, существуют исследования о положительном влиянии введения сверхтугоплавких карбидов (ZrC, HfC, WC и др.) в состав керамических материалов на основе практически важных систем ZrB<sub>2</sub>–SiC и HfB<sub>2</sub>–SiC [16–24], а также о применении таких составов в качестве антиокис-

лительных покрытий для композитов C<sub>f</sub>/C- и C<sub>f</sub>/SiC [25–31].

Большой проблемой для бескислородной (в том числе карбидной) керамики является примесь оксидов металлов, образовавшихся на поверхности порошков базовых карбидов и других бинарных тугоплавких веществ, поскольку наблюдается резкое снижение хороших прочностных свойств при повышенной температуре (ориентировочно выше 1200°C) [32–35]. Это происходит из-за размягчения легкоплавких оксидных слоев на границах зерен и облегчения взаимного скольжения, в связи с чем при консолидации керамики возникает необходимость введения специальных добавок, позволяющих удалить оксидные примеси, например карбидов бора, вольфрама или ванадия.

Искровое плазменное спекание является относительно новым и чрезвычайно полезным методом формирования как оксидных, так и бес-

кислородных керамических материалов [7, 14, 22, 36–41]. Особенно привлекательными для карбидной керамики становятся преимущества данного метода с точки зрения возможности его применения в режиме реакционного спекания [36, 42–44]. Однако чрезвычайно важным является строгое соблюдение соотношения исходных оксидов металлов и углерода, необходимого для протекания карботермического синтеза в полной мере.

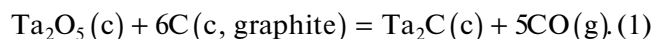
Термодинамическое моделирование, выполненное в [45], свидетельствует о том, что при некоторых условиях карботермическое восстановление системы  $Ta_2O_5-C$  при недостатке углерода приводит к формированию низшего карбида тантала  $Ta_2C$ , примесь которого в керамике  $TaC$  существенно более выгодна по сравнению с примесью  $Ta_2O_5$ .

Современные проблемы неорганического материаловедения смещают фокус внимания от индивидуальных карбидов металлов к созданию керамики на основе сложных карбидов. Особенно перспективной представляется система  $TaC-HfC$ , все составы которой являются рекордно тугоплавкими [46–48]. Однако введение оксида гафния в исходный состав  $Ta_2O_5-C$  может значительно влияет на характер процесса, это связано с существованием сложного оксида  $Hf_6Ta_2O_{17}$ , термодинамические функции которого нами в литературе не найдены (что не позволяет учесть его влияние при термодинамическом моделировании реакций).

Цель настоящей работы – изучение влияния недостатка углерода и добавки оксида гафния на процесс восстановления в условиях искрового плазменного спекания высокодисперсного оксида тантала.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Для более подробного прогноза поведения системы  $Ta_2O_5-C$  при нагреве в условиях динамического вакуума в случае недостатка углерода выполнен расчет равновесных составов при соотношении  $n(Ta) : n(O) : n(C) = 2 : 5 : 6$  ( $Ta_2O_5-6C$ , уравнение (1)) в изобарном приближении с использованием программного комплекса ИВТАН-ТЕРМО со встроенной базой данных [49, 50].



В расчетах использовали вещества, существование которых возможно в системе  $Ta-C-O$  и которые применялись при моделировании в [45]. Твердую фазу представляют два карбида тантала ( $TaC$  и  $Ta_2C$ ), углерод в модификациях графита и алмаза, металлический тантал, а также оксид тантала  $Ta_2O_5$  (прочие оксиды тантала, упоминающиеся в литературе, являются метастабильными и на фазовой диаграмме отсутствуют). В списке газообразных компонентов присутствуют оксиды

углерода ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2O$ ,  $C_3O_2$ ) и тантала ( $TaO$ ,  $TaO_2$ ), кластеры углерода ( $C_n$ , где  $n = 1-5$ ) и тантала ( $Ta$ ,  $Ta_2$ ), а также карбидные молекулы  $TaC$ ,  $TaC_2$ ,  $Ta_2C$ ,  $Ta_2C_2$ ,  $Ta_3C_3$ .

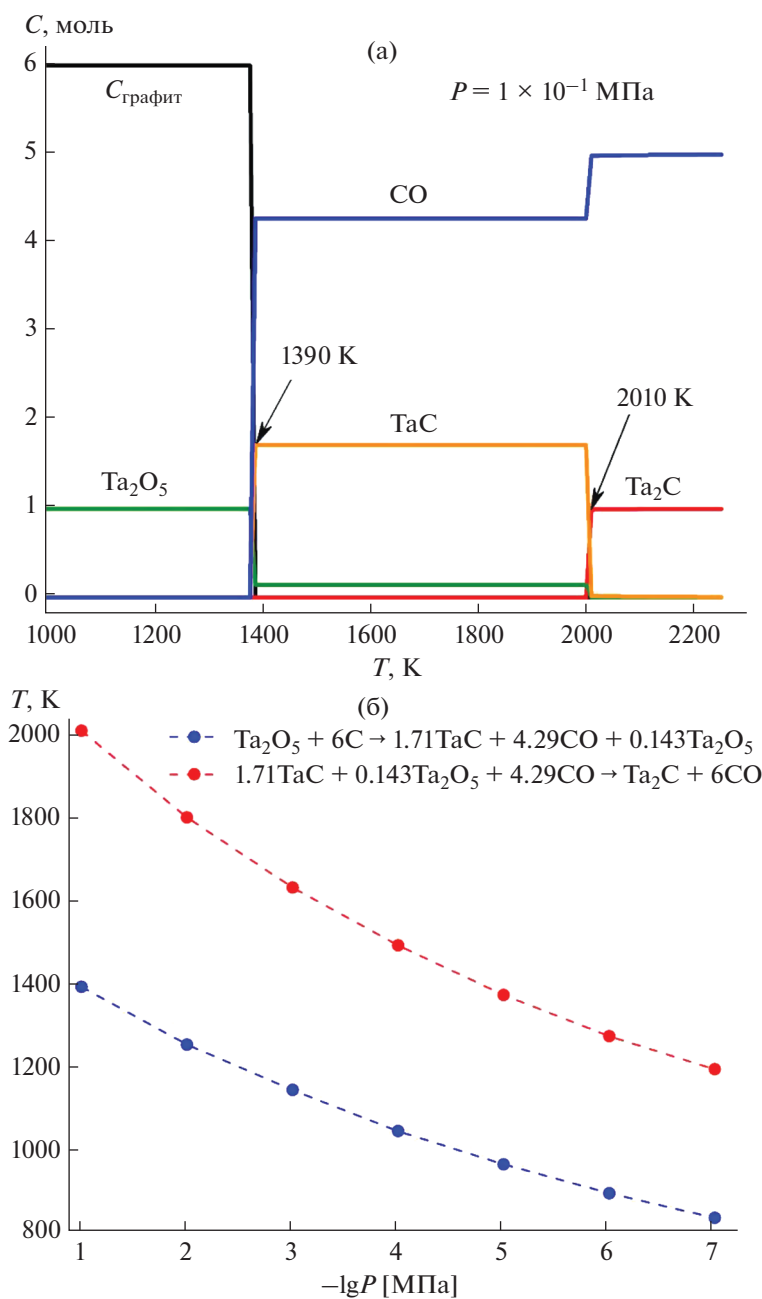
Расчет равновесных составов выполняли с помощью программы EQUICALC в изобарном приближении в интервале температур 673.15–2273.15 К при фиксации общего давления в интервале от  $1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-1}$  МПа. Данный интервал давлений выбран исходя из возможных условий реакционного искрового плазменного спекания.

Как установлено в [45] для другого значения давления (рис. 1а,  $P = 1 \times 10^{-1}$  МПа), на первом этапе происходит образование монокарбида тантала, а далее при существенно более высокой температуре в результате взаимодействия  $TaC$  с избыточным  $Ta_2O_5$  формируется  $Ta_2C$ . На основании данных расчетов при указанных величинах давления построены зависимости температур получения  $TaC$  и  $Ta_2C$  (рис. 1б) от отрицательного логарифма давления. Показано, что при давлении  $1 \times 10^{-6}$  МПа, которое предполагается использовать в процессе реакционного искрового плазменного спекания, реакция получения  $Ta_2C$  становится термодинамически разрешена при достаточно низких температурах ( $\sim 1000^\circ C$ ). Таким образом, использование температуры SPS  $\sim 1600-1700^\circ C$  в случае установления термодинамического равновесия должно приводить к конверсии избыточного  $Ta_2O_5$  в существенно более тугоплавкий  $Ta_2C$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исходного высокодисперсного состава  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  использовали следующие реактивы: ацетилацетонат гафния (>99%), пентахлорид тантала (99.995%, Lanhit), *n*-бутанол (>98%, Химмед), изоамиловый спирт (>98%, ЭКОС-1), лак бакелитовый марки ЛБС-1 (раствор в 1-бутаноле). Синтез прекурсоров – алкоксида тантала и алкоксоацетилацетоната гафния – подробно описан в [51, 52]. Получение состава  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  в результате гидролиза металлосодержащих прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидная смола ЛБС-1) обсуждалось в [52]. Мольное соотношение  $n(Ta) : n(Hf) = 9 : 1$ . Для изучения влияния пониженного содержания углерода (относительно стехиометрического соотношения для синтеза  $TaC-HfC$ ) закладывали его недостаток 20%. Температура карбонизации полученного ксерогеля составляла  $400^\circ C$  (динамический вакуум, 2 ч).

Получение керамических материалов методом искрового плазменного спекания в результате реакционной консолидации синтезированного по-



**Рис. 1.** Равновесный состав системы  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C}$  (уравнение (1)) при  $P = 1 \times 10^{-1}$  МПа (а) и зависимость температур синтеза  $\text{TaC}$  и  $\text{Ta}_2\text{C}$  от общего давления в системе (соответствующие реакции приведены на рисунке,  $\Delta G(T) < 0$ ) (б).

рошка  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2\text{-C}$  осуществляли на установке SPS-515S (Dr.Sinter·LAVTM, Япония). Для этого в графитовую пресс-форму (внутренний диаметр 15 мм) помещали ~4 г исходного порошка, выполняли подпрессовывание при давлении 20.7 МПа, заготовку вакуумировали до значения  $1 \times 10^{-6}$  МПа и выполняли спекание. Разогрев осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме On/Off, периодичность 12 импульсов/2 паузы (длительность пакета

импульсов составляла 39.6 мс и пауза 6.6 мс). Температуру процесса контролировали с использованием оптического пирометра с нижним пределом определения  $650^\circ\text{C}$ . Задаваемая температура спекания составляла 1600 и  $1700^\circ\text{C}$  для отдельных серий образцов. Предварительные эксперименты показали, что повышение температуры выдержки  $>1700^\circ\text{C}$  приводит к вытеканию образцов из пресс-формы, вероятно, из-за резкого нагрева и плавления оксидов тантала и тантала-гафния. Режим нагрева являлся ступенчатым: на первой ста-

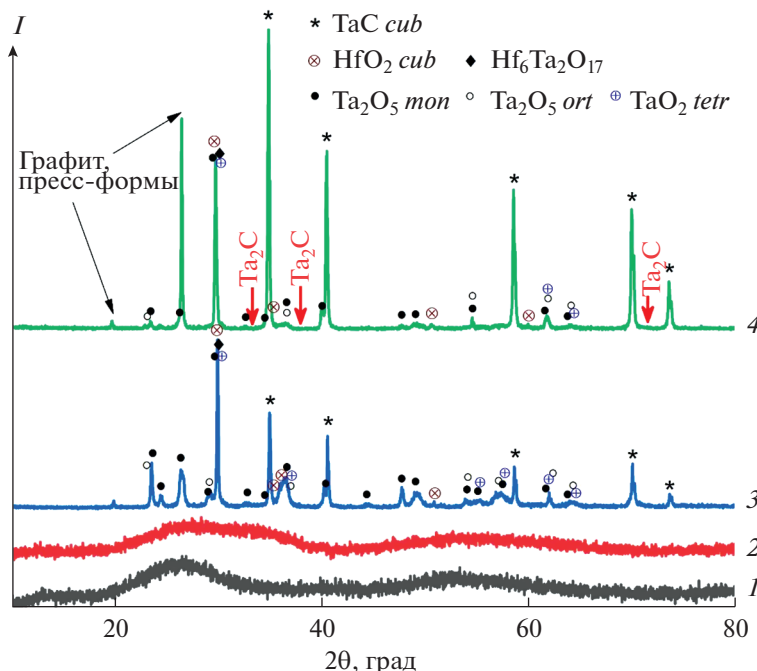


Рис. 2. Рентгенограммы полученных тантал-гафнийполимерсодержащего ксерогеля (1), исходного высокодисперсного порошка  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$  (2) и продуктов его реакционного искрового плазменного спекания при температурах 1600 (3) и 1700°C (4).

дии в диапазоне температур RT–650°C скорость нагрева составляла 300 град/мин. Вторая стадия нагрева в интервале температур >650°C характеризовалась скоростью нагрева величиной 90 град/мин. Время выдержки при заданной температуре (1600 и 1700°C) составляло 5 мин, далее образец охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования при консолидации составляло 25 МПа.

Исследование термического поведения полученного высокодисперсного порошка состава  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$ , а также полученной на его основе керамики выполняли на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q-600 в токе воздуха (скорость потока 250 мл/мин) при нагреве до 1000 и 1200°C соответственно (скорость нагрева 20 град/мин).

Рентгенограммы полученных порошков исходных систем  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$  и продуктов их восстановления записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , разрешение  $0.02^\circ$  при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), база данных Crystallography Open Database (COD).

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) промежуточных наноконкомпозитов выполняли на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl

Zeiss; элементный состав оценивали в областях размером  $2 \times 3$  мм с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА синтезированного в результате карбонизации высокодисперсного химически активного порошка  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$  показал, что последний, как и исходный тантал-гафнийполимерсодержащий ксерогель, является рентгеноаморфным (рис. 2, рентгенограммы 1 и 2).

Изучение особенностей микроструктуры порошка  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$  с использованием РЭМ (рис. 3) свидетельствует о том, что в составе полученных гранул, состоящих из сильно агрегированных наночастиц, отсутствуют явственные включения, т.е. наблюдается максимально равномерное распределение компонентов в объеме. При значительно более гладкой поверхности частиц на их сколах видно, что ее объем является равномерно пористым (размер пор <1 мкм). Элементный EDX анализ как в точке, так и усредненный по поверхности  $600 \times 800$  мкм, в пределах погрешности подтвердил, что соотношение  $n(\text{Ta}) : n(\text{Hf})$  соответствует заданному.

Термический анализ в токе воздуха показал (рис. 4), что в интервале температур <400°C для состава  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$  наблюдается значитель-

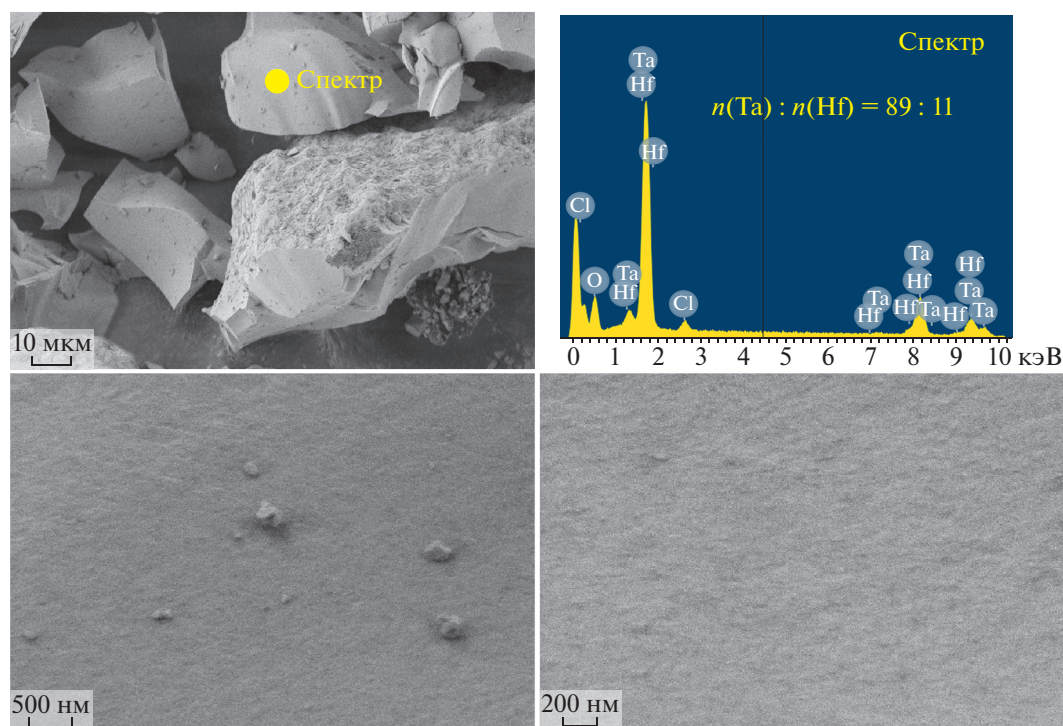


Рис. 3. Микроструктура порошка  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$  и данные энергодисперсионного анализа его состава, по данным РЭМ.

ная потеря массы, которая связана с удалением легколетучих компонентов, сорбировавшихся на довольно высокой поверхности порошка. При более высокой температуре потеря массы связана с двумя одновременно протекающими процессами – окислением аморфного углерода, образовавшегося при термоллизе фенолформальдегидной смолы, а также с деструкцией и выгоранием остаточных органических фрагментов ксерогелей (особенно остаточных ароматических фрагментов полимерного источника углерода). Это проявляется в том, что на кривой ДСК наблюдается образование пяти максимумов, связанных с этими экзотермическими процессами.

Исследование керамических образцов, полученных в результате искрового плазменного спекания, методом РФА свидетельствует о том, что помимо образования фазы целевого кубического монокарбида тантала [53] в составе присутствует большое количество некарбидных примесей – исходного оксида гафния в кубической модификации [54], сложного оксида  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  [55],  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в моноклинной [56] и орторомбической модификации [57], а также тетрагонального  $\text{TaO}_2$  [58]. Стоит отметить, что рефлексы упомянутых побочных фаз сильно перекрываются. Повышение температуры консолидации с 1600 до 1700°C приводит к увеличению относительного содержания  $\text{TaC}$ . Низкая интенсивность рефлексов фазы  $\text{HfO}_2$  при  $2\theta = 50.5^\circ$  и  $60.1^\circ$  говорит о невысоком

ее содержании, количество сложного оксида  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_7$  также крайне низкое. Вероятно, гафний включен в состав сложного карбида на его основе, о чем свидетельствует смещение положения рефлекса кубической фазы монокарбида тантала максимальной интенсивности при  $2\theta$  в области  $35^\circ$ , особенно характерное для образцов, полученных при температуре 1700°C. При этом независимо от температуры спекания в образцах не найдено рефлексов гексагональной фазы субкарбида тантала  $\text{Ta}_2\text{C}$  [59], получение которого ожидалось на основании термодинамических расчетов. Вероятно, это связано с тем, что при искровом плазменном спекании не успевает установиться равновесие, поскольку для данного метода характерны высокие скорости нагрева (что очень перспективно для создания керамики с наноразмерным зерном) и небольшие времена выдержки (3–5 мин), которые обычно являются достаточными даже для консолидации сверхтугоплавких керамических материалов [7, 14, 22].

Совмещенный ДСК/ДТА образца, полученного при минимальной температуре консолидации 1600°C (рис. 5), показал, что даже для относительно пористого материала, уплотнение которого не завершено, окисление карбидной фазы начинается только при температуре выше 400–500°C. При этом прирост массы, соответствующий данному процессу, происходит в два этапа: до температуры 730°C он составляет всего 0.5%, суммар-

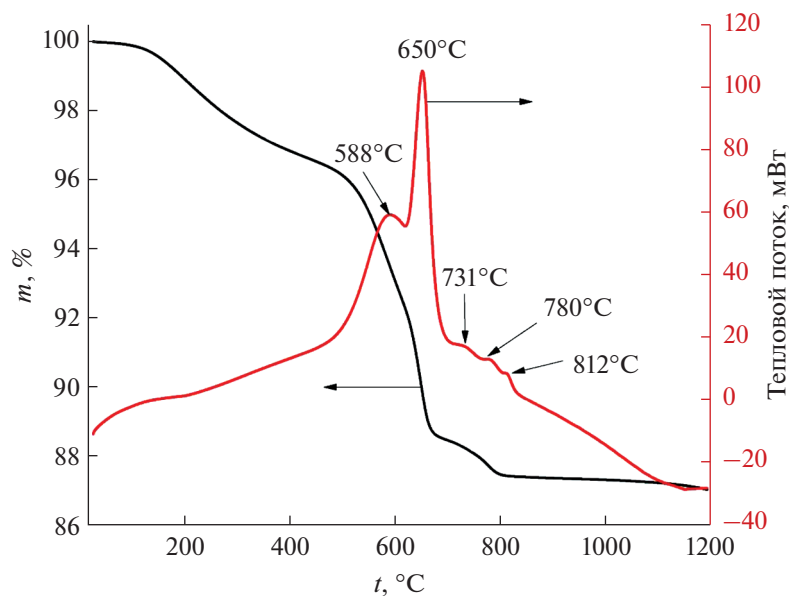


Рис. 4. Кривые ДСК (красная) и ТГА (черная) в токе воздуха синтезированного порошка  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2\text{-C}$ .

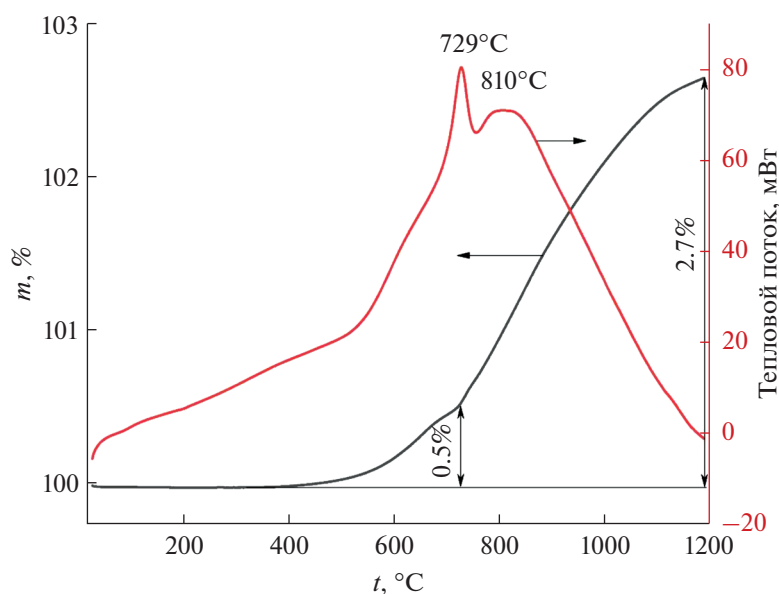


Рис. 5. Кривые ДСК (красная) и ТГА (черная) в токе воздуха керамического материала, полученного в результате реакционного искрового плазменного спекания  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2\text{-C}$  при температуре  $1600^\circ\text{C}$ .

ный же прирост массы при нагреве в токе воздуха до  $1200^\circ\text{C}$  составил 2.7%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности применения метода искрового плазменного спекания для реакционной консолидации высокодисперсного порошка  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2\text{-C}$  с недостатком углерода по сравнению с необходимым для синтеза монокарбидов

металлов. Исходный порошок получен золь-гель методом в результате гидролиза пентаалкоксида тантала и алкоксоацетилацетоната гафния в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидная смола) с карбонизацией образовавшегося ксерогеля в условиях динамического вакуума при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Содержание оксида гафния соответствовало соотношению  $n(\text{Ta}) : n(\text{Hf}) = 9 : 1$ . Эксперименты по искровому плазменному спеканию осуществ-

лялись в графитовых пресс-формах при вакуумировании, давлении 25 МПа и температурах 1600 и 1700°C.

Невзирая на то, что термодинамические расчеты показали возможность в выбранных условиях консолидации формирования субкарбида  $Ta_2C$ , в качестве основных примесей можно выделить  $Ta_2O_5$  в моноклинной и орторомбической модификациях,  $TaO_2$  в тетрагональной модификации. Примеси оксидов, содержащих гафний ( $Hf_6Ta_2O_{17}$ ,  $HfO_2$  sub), незначительны, вероятно, происходит внедрение гафния в состав монокарбида тантала. Сложившуюся ситуацию можно объяснить тем, что такое преимущество метода искрового плазменного спекания, как экспрессность, при реактивной консолидации системы  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  становится недостатком – за время нагрева, выдержки и охлаждения не успевает установиться равновесие.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00502). Изучение термического поведения в токе воздуха полученной керамики выполнено при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bokov A., Shelyug A., Kurlov A.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 12. P. 5801. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.007>
2. *Peng J., Tikhonov E.* // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 195. P. 110464. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110464>
3. *Guo S.* // Adv. Appl. Ceram. 2021. V. 120. № 2. P. 117. <https://doi.org/10.1080/17436753.2021.1892363>
4. *Li Z., Shi F., Liu L. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 95. P. 105436. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105436>
5. *Farhadizadeh A.R., Ghomi H.* // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 3. P. 036502. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab79d2>
6. *Liu G., Chen S., Zhao Y. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 17. P. 27283. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.213>
7. *Li S., Wei C., Cheng J. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 16. P. 25230. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.314>
8. *Shang Z., Bai H., Zhong L. et al.* // JOM. 2020. V. 72. № 8. P. 2974. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04177-6>
9. *Dusza J., Csanádi T., Medved' D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 11. P. 5417. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.002>
10. *Sangiovanni D.G., Tasnádi F., Harrington T. et al.* // Mater. Des. 2021. V. 204. P. 109634. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109634>
11. *Wang Y., Csanádi T., Zhang H. et al.* // Adv. Theory Simulations. 2020. V. 3. № 9. P. 2000111. <https://doi.org/10.1002/adts.202000111>
12. *Li Z., Wang Z., Wu Z. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 10. P. 14341. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.013>
13. *Dippo O.F., Mesgarzadeh N., Harrington T.J. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 21288. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78175-8>
14. *Liu J., Xiong J., Guo Z. et al.* // Metall. Mater. Trans. A. 2020. V. 51. № 12. P. 6706. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06034-2>
15. *Wang Y., Zhang R., Zhang B. et al.* // Corros. Sci. 2020. V. 176. P. 109019. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109019>
16. *Mohammadzadeh B., Jung S., Lee T.H. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 8. P. 11438. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.271>
17. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 446. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030146>
18. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1088. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
19. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
20. *Liu H.-L., Liu J.-X., Liu H.-T. et al.* // Scr. Mater. 2015. V. 107. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.005>
21. *Liu H.-L., Zhang G.-J., Liu J.-X. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 16. P. 4389. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.024>
22. *Snyder A., Quach D., Groza J.R. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. № 18. P. 6079. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.026>
23. *Zou J., Sun S.-K., Zhang G.-J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 5. P. 1575. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04278.x>
24. *Hu D.-L., Zheng Q., Gu H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 3. P. 611. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.007>
25. *Cai F., Ni D., Chen B. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 12. P. 5863. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.026>
26. *Fang C., Huang B., Yang X. et al.* // Corros. Sci. 2021. V. 184. P. 109347. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109347>
27. *Feng G., Li H., Yao X. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 6. P. 3207. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.050>
28. *Feng G., Li H., Yang L. et al.* // Corros. Sci. 2020. V. 170. P. 108649. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108649>

29. Wu H.-Y., Zou J., Eriksson M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.015>
30. Liu R., Liu X., Wang Y. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 16. P. 23610.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.080>
31. Huang D., Zhang M., Huang Q. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. № 5. P. 481.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.09.003>
32. Guo S., Liu T., Ping D.-H. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 4. P. 1152.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.040>
33. Shen Y., Wang X., Zhang G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 6. P. 3090.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16320>
34. Zou J., Zhang G.-J., Hu C. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05062.x>
35. Liu L., Vleugels J., Huang S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 4. P. 1067.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.013>
36. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. P. 748.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2>
37. Papynov E.K., Shichalin O.O., Mironenko A.Y. et al. // Radiochemistry. 2018. V. 60. № 4. P. 362.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362218040045>
38. Papynov E.K., Shichalin O.O., Medkov M.A. et al. // Glas. Phys. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 632.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659618060159>
39. Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Y. et al. // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 2. P. 185.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362219020097>
40. Papynov E.K., Portnyagin A.S., Modin E.B. et al. // Mater. Charact. 2018. V. 145. P. 294.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.044>
41. Safronova N.A., Kryzhanovska O.S., Dobrotvorska M.V. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6537.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137>
42. Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 629.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050168>
43. Feng L., Lee S., Lee H. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2017. V. 64. P. 98.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.01.006>
44. Miao Y., Yang Z., Liang B. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 32. P. 12739.  
<https://doi.org/10.1039/C6DT01894G>
45. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 5. P. 495.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168510050109>
46. Agte C., Alterthum H. // Z. Techn. Phys. 1930. V. 6. P. 182.
47. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I. et al. // Powder Metall. Met. Ceram. 1967. V. 6. № 1. P. 65.  
<https://doi.org/10.1007/BF00773385>
48. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 907.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030>
49. Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. // Calphad. 1999. V. 23. № 2. P. 173.  
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(99\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00023-1)
50. Gurvich L.V., Iorish V.S., Yungman V.S. // IVTANTERMO. A thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. Inc.: Boca Raton, 1993.
51. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 747.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362105020X>
52. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Petrichko M.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1317.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110196>
53. von Schwarz M., Summa O. // Met. Met. Met. 1933. V. 12. P. 298.
54. Wyckoff R.W.G. // Cryst. Struct. 1963. P. 239.
55. Spiridonov F.M., Mulenkova M.N., Tsirel'nikov V.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1981. V. 26. № 6. P. 922.
56. Stephenson N.C., Roth R.S. // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. № 2. P. 145.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90018-1)
57. Aleshina L.A., Loginova S.V. // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. № 3. P. 415.  
<https://doi.org/10.1134/1.1481927>
58. Khitrova V.I., Klechkovskaya V.V., Pinsker Z.G. // Sov. Physics, Crystallogr. 1967. V. 12. P. 907.
59. Lissner F., Schleid T. // Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. 2001. V. 216. № 1-4. P. 351.  
<https://doi.org/10.1524/ncrs.2001.216.14.351>