

Синтез порошка карбида гафния в атмосферной дуговой плазме

© Ю.З. Васильева, П.В. Поваляев, А.П. Корчагина, С.А. Янковский, А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: yzv1@tpu.ru

Поступило в Редакцию 9 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2023 г.

Принято к публикации 12 апреля 2023 г.

Описан реализованный впервые метод термического синтеза порошка карбида гафния с использованием дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. Установлены зависимости влияния силы тока разряда и длительности термического воздействия на фазовый состав получаемого порошкового продукта. Определены достаточные параметры процесса, обеспечивающие синтез порошка, содержащего ~ 98 mass.% кубической фазы карбида гафния: термическая обработка исходной смеси, содержащей стехиометрическое соотношение гафния к углероду, в течение 60 s при силе тока 220 А. Охарактеризованы размер, форма и субструктура частиц синтезированного карбида. Дифференциально-термический анализ, проведенный в окислительной среде, показал, что полученный порошок карбида гафния окисляется наиболее интенсивно при температуре ~ 700°C.

Ключевые слова: карбид гафния, атмосферная плазма, электродуговой реактор, самоэкранирующаяся среда.

DOI: 10.21883/JTF.2023.06.55601.244-22

Введение

С развитием аэрокосмической отрасли потребность в материалах, выдерживающих высокие температуры и имеющих уникальные физические свойства, растет с каждым годом. Наиболее перспективными соединениями, подходящими для этих целей, являются карбиды переходных металлов, образующие семейство высокотемпературной керамики (УНТС) [1–3]. Одним из соединений, входящих в данное семейство и привлекающих значительное внимание за счет своих физико-химических свойств, является карбид гафния (HfC). Сверхвысокая температура плавления (> 3800°C) [4–8], высокие модуль упругости (350–510 GPa) [9,10] и твердость (26.1 GPa) [11,12], отличная стойкость к коррозии [13,14] и тепловому удару [9], хорошая химическая стабильность [15–18] и низкое удельное электрическое сопротивление [12,14] делают данный материал перспективным для применения в различных областях промышленности. Карбид гафния может использоваться для производства режущего инструмента [19–21], источников термополевой эмиссии [2,19,21], гиперзвуковых летательных аппаратов [5,12] и других изделий, работающих в экстремальных условиях [22]. Известны несколько способов получения карбида гафния: процесс искрового плазменного спекания (SPS) [3,14,20], высокоэнергетическое механическое измельчение порошковых смесей, содержащих металл и углерод, с последующим отжигом в инертной атмосфере [23], карботермическое восстановление оксидов металлов [19,21,22], прямая карбидизация металла [24] и другие методы. В тех случаях, когда требуется нанесение покрытий

из HfC, используются процессы осаждения из газовой фазы (CVD) [10,16,25]. Несмотря на многочисленность различных методов синтеза, каждый из них имеет те или иные недостатки, и, в силу этого, целесообразно развивать простые и энергоэффективные методы получения карбида гафния.

Известным методом получения различных керамических материалов является электродуговой метод. Необходимая высокая температура для синтеза материала обеспечивается плазмой дугового разряда в реакционной зоне. В предшествующих работах авторов настоящей работы описан и апробирован безвакуумный электродуговой метод синтеза карбидов кремния и вольфрама [26,27]. Процесс синтеза реализовывался в открытой воздушной среде, что стало возможным благодаря эффекту самоэкранирования зоны реакции газами моноксида и диоксида углерода [27]. Обычно электродуговой синтез проводится в атмосфере инертного газа, что впоследствии сказывается на стоимости конечного продукта за счет затрат на дополнительное оборудование (вакуумный насос, герметичная камера и т.д.) [28–30]. Так как описанный метод не требует создания инертной среды, это позволяет существенно упростить устройство дугового реактора.

Целью настоящей работы является развитие оригинального подхода к получению порошкообразного карбида гафния методом термического синтеза с использованием дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде, и исследование полученного продукта методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

1. Материалы и методы

1.1. Исходные материалы

В качестве исходного сырья использовали порошки гафния (производитель Shenzhen Finida Imp & Exp Co., Ltd, средний размер частиц $10\text{--}5\ \mu\text{m}$, чистота 99,9%) и углерода марки „Сибунит“ (производитель ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, мезопористая структура, удельная площадь поверхности $355\ \text{m}^2/\text{g}$, зольность не более 1,0%).

Стехиометрическую смесь готовили, согласно реакции (1), путем взвешивания точного количества отдельных компонентов и перемешивания в вибрационной шаровой мельнице марки Mixer/Mill 8000M в течение 30 min в емкости из нитрида кремния Si_3N_4 :



1.2. Лабораторный электродуговой реактор

Электродуговой реактор, используемый для синтеза карбида гафния, представляет собой реактор совмещенного типа, упрощенная схема которого представлена на рис. 1.

Реактор состоит из источника постоянного тока I с рабочим диапазоном токов $20\text{--}220\ \text{A}$, подключенного к стандартной электрической сети $220\ \text{V}$, и автоматизированного привода перемещения анода для регулирования

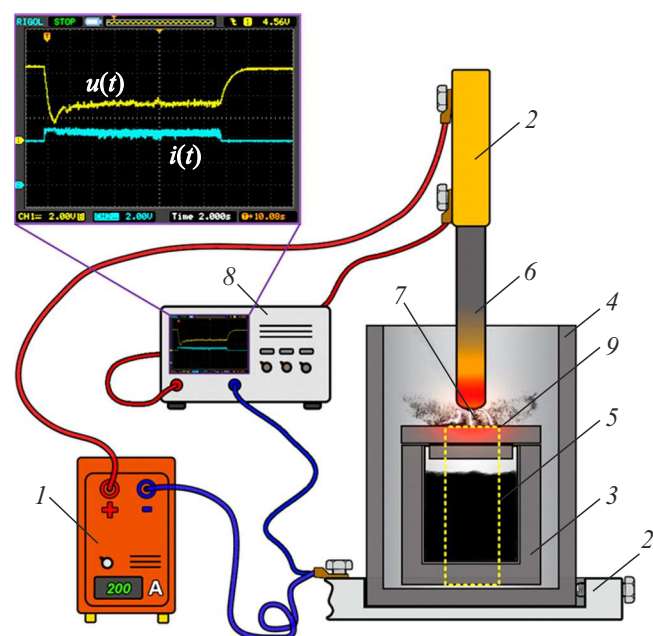


Рис. 1. Упрощенная схема электродугового реактора для получения карбида гафния: 1 — источник постоянного тока, 2 — токоведущие держатели, 3 — малый графитовый тигель, 4 — большой графитовый тигель (катод), 5 — исходная смесь, 6 — графитовый стержень (анод), 7 — электродуговой разряд, 8 — осциллограф, 9 — проточка в большом графитовом тигле (для тепловизионной съемки; проточка выполняется только при условии использования системы визуальной фиксации).

разрядного промежутка, где установлены токоведущие держатели электродов 2. При данной модификации разрядного контура используются графитовые тигли разных размеров (далее малый тигель 3 и большой тигель 4). Малый тигель используется для загрузки исходной смеси 5. Контакты источника постоянного тока соединены с токоведущими частями реактора: к алюминиевой подложке для тиглей подводится отрицательный вывод источника, тем самым собранные тигли выполняют функцию катода, к держателю электродов — положительный вывод источника. В данной системе анод представляет собой графитовый стержень 6. При соприкосновении анода с тиглем в системе возникает короткое замыкание, и при отведении его от катода образуется электродуговой разряд 7. Окисление продуктов синтеза предотвращается путем самоэкранирования реакционной зоны внутри большого тигля газами CO и CO_2 , что было описано как авторами других работ при получении углеродных наноструктур [31], так и в предыдущих работах авторов настоящей работы при получении карбидов кремния и вольфрама [26,27]. Для регистрации электрических параметров системы в схеме устройства присутствует осциллограф 8.

1.3. Эксперимент

В ходе работы провели две серии экспериментов (не считая пусконаладочных): в первой серии повышали силу тока от 50 до $220\ \text{A}$ при термическом воздействии электродуговой плазмы в течение $60\ \text{s}$, во второй серии изменяли длительность воздействия от 15 до $75\ \text{s}$ с шагом $15\ \text{s}$.

В малый графитовый тигель с внутренним диаметром $14\ \text{mm}$ засыпали образец массой $\approx 1.5\ \text{g}$ (внешние размеры тигля: диаметр $20\ \text{mm}$ и высота $20\ \text{mm}$). Во избежание реакции между графитовым тиглем и порошком была помещена прослойка из графитового листа толщиной $0.2\ \text{mm}$ [32]. Малый графитовый тигель закрывался крышкой и помещался в графитовый тигель большего размера (внешний диаметр $30\ \text{mm}$ и высота $40\ \text{mm}$). Между двумя тиглями установлен графитовый лист толщиной $0.5\ \text{mm}$ для предотвращения перемещения малого тигля внутри большого тигля. Тигли с порошком помещались на алюминиевую подложку лабораторного электродугового реактора, выполнявшую роль токоведущей части, после чего малый графитовый тигель подвергался воздействию электродугового разряда путем подведения к нему графитового стержня (длина $100\ \text{mm}$ и диаметр $8\ \text{mm}$) с использованием автоматизированного электропривода.

На рис. 1 (увеличение экрана осциллографа) показаны типичные осциллограммы напряжения и тока, зарегистрированные в процессе термической обработки исходного сырья электродуговой плазмой. В начальный момент времени напряжение дуги равно напряжению холостого хода источника постоянного тока и составляет $65\ \text{V}$, ток в разрядном контуре не протекает. Да-

Таблица 1. Оценка энергетических параметров в сериях экспериментов

№	I , A	t , s	W , kJ
1	220	75	336
2	220	60	281
3	220	45	213
4	220	30	173
5	220	15	73
6	220	60	281
7	150	60	258
8	100	60	194
9	50	60	98

лее в момент инициирования дугового разряда путем соприкосновения анода с крышкой малого графитового тигля в разрядном контуре начинает протекать ток, напряжение снижается до минимального значения (~ 15 В) — напряжения короткого замыкания. После установления разрядного промежутка напряжение и ток стабилизируются до уровня дуговой стадии (в зависимости от конкретного эксперимента ~ 30 – 35 В). Затем после окончания термического воздействия дугового разряда постоянного тока разрядный контур размыкается путем отведения анода от катода, вследствие чего дуговой разряд гаснет, а напряжение на электродах восстанавливается до напряжения холостого хода. Путем перемножения массивов тока и напряжения была получена зависимость изменения электрической мощности от времени, последующим ее интегрированием по времени рассчитывалось количество подведенной к системе энергии.

В табл. 1 представлены результаты оценки энергетических параметров проведенных серий экспериментов (сила тока разрядного контура I , длительность процесса термической обработки t , количество подведенной энергии W).

Для исследования температурного поля в процессе термического воздействия дугового разряда постоянного тока была выполнена тепловизионная съемка с помощью инфракрасной камеры Optiris PI 1M при силе тока разрядного контура 220 А. Для этого в стенке большего тигля была выполнена проточка 9 в форме прямоугольника (рис. 1), равного высоте малого тигля; область электродуговой плазмы отделялась от объектива камеры защитным экраном для исключения возможности повреждения матрицы камеры излучением дуги. Была измерена температура в верхней и нижней частях малого тигля, заполненного исходной смесью, а также рассчитано интегральное по области значение (в стандартизированном программном комплексе инфракрасной

камеры). Как можно видеть на рис. 2, на внешней стенке малого тигля имеется градиент температуры вдоль тигля, величина которого снижается при увеличении длительности термического воздействия. Согласно диаграмме состояний гафний-углерод [33], для получения карбида гафния HfC необходимы температуры от ~ 1900 до $\sim 2300^\circ\text{C}$ (от ~ 2173 до ~ 2573 К). Известны работы, в которых карбид гафния был получен при температурах 1500 – 1600°C методом пиролиза [12,18,34], 1600 – 2100°C методом SPS [6,14], 1200 – 1600°C методом CVD [15,16], а также при температуре 1075°C методом CVD [35] и при 750°C отжигом после помола в мельнице [23]. В соответствии с полученными термограммами (рис. 2) при длительности воздействия 30–60 с среднее значение температуры внешней стенки малого тигля составляет порядка 1250 – 1350°C , а максимальная температура превышает 1700°C , следовательно, реализуемые условия достаточны для получения карбида гафния указанным методом. Кроме того, выполненная для съемки проточка в большем тигле, очевидно, повышает потери тепловой энергии в системе, поэтому полученные данные несколько занижены относительно реального процесса синтеза.

1.4. Анализ полученных материалов

Синтезированные образцы исследовались различными методами, в том числе методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3 SBU с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС) Oxford X-Max 50, методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM 2100F, методом дифференциального термического анализа на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 3 показаны рентгенограммы образцов, полученных при силе тока 220 А и различной длительности обработки исходной смеси 15–75 с (рис. 3, а); при длительности воздействия 60 с и различной силе тока 50–220 А (рис. 3, б). Основной фазой во всех образцах является фаза карбида гафния (наиболее близкая модель в базе данных: ICDD #00-039-1491), что подтверждает успешный синтез искомого продукта методом электро-термического воздействия атмосферной плазмы. Однако, как видно из рис. 3, при минимальной длительности воздействия дугового разряда (15 с), а также при минимальной силе тока (50 А), рентгенограммы содержат дифракционные максимумы исходного гафния (ICDD #00-038-1478) и следы оксида гафния (ICDD #00-034-0104). Это можно объяснить следующим образом. Как было отмечено ранее, в процессе синтеза в полости графитового тигля образуется самоэкранирующаяся среда,

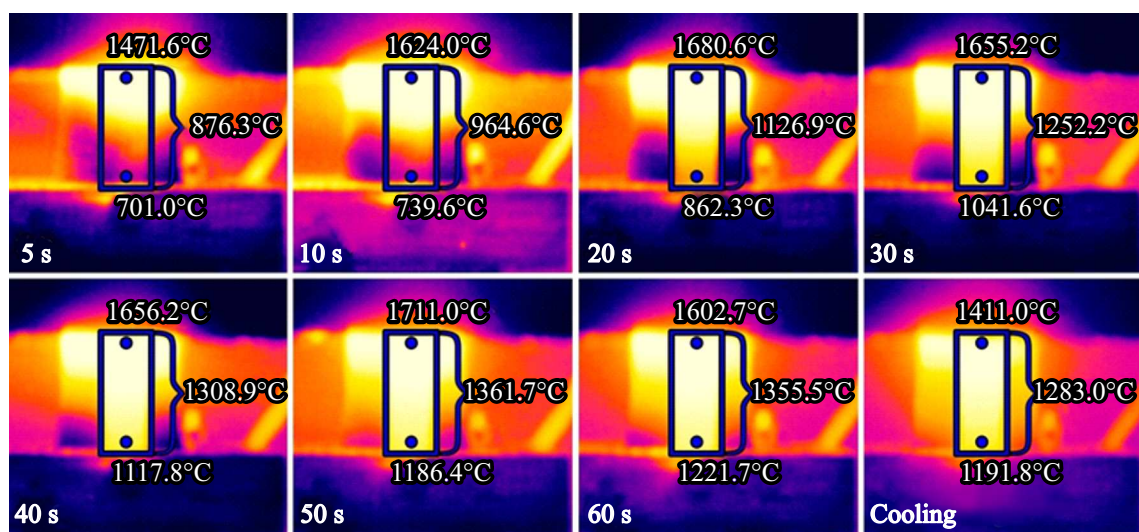


Рис. 2. Распределение температурного поля в процессе термического воздействия дугового разряда постоянного тока.

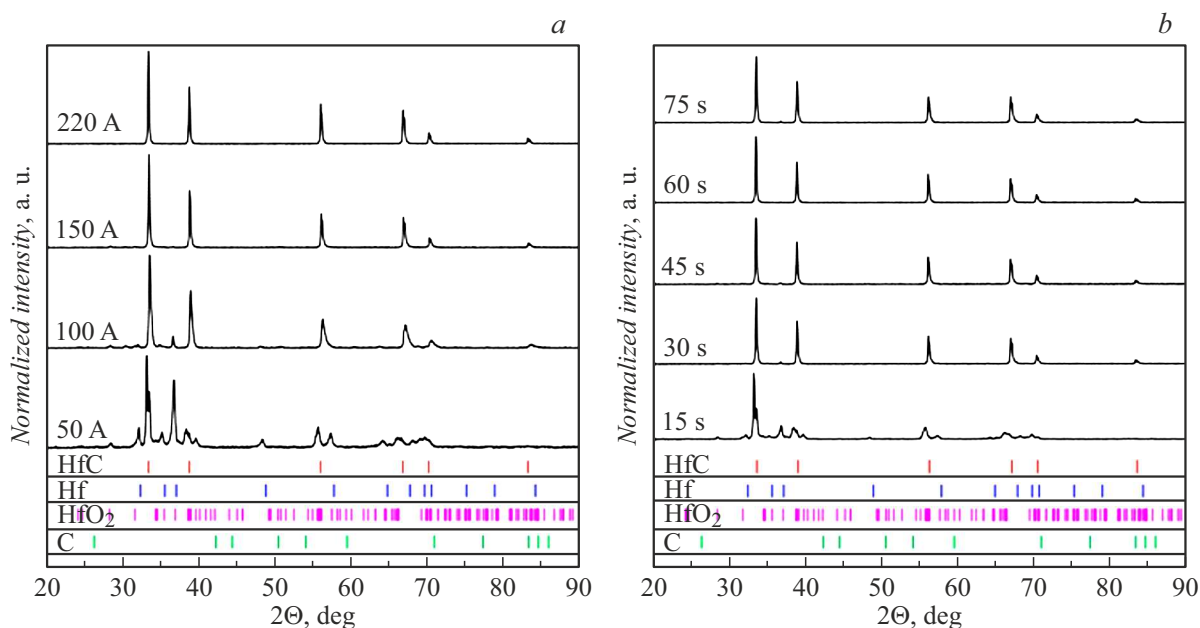


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных при различной длительности термического воздействия электродуговой плазмы 15–75 с (а) и различной силе тока 50–220 А (б).

состоящая из газов CO и CO₂, защищающая реакционную зону от попадания кислорода воздуха и соответственно от окисления продуктов синтеза. Вероятно, при 15 с экранирующая среда образуется в количестве, не покрывающем реакционную зону полностью, ввиду чего образуется незначительное количество оксида гафния в продукте. При силе тока 50 А температуры нагрева исходного сырья минимальны в сравнении с другими рассматриваемыми условиями, следовательно, происходит недостаточно интенсивное распыление углерода с поверхности электродов в процессе их горения для образования защитной атмосферы, поэтому на рентгенограм-

ме наблюдаются более интенсивные максимумы оксида гафния. В обоих случаях недостаточные энергетические параметры определяют наличие непрореагировавшего исходного гафния в порошках. Как можно заметить, далее с увеличением как времени дугового воздействия, так и силы тока дифракционные максимумы оксида гафния исчезают. Следовательно, чем выше сила тока и дольше время плазменного воздействия, тем больше зона экранирования. Установлено, что при силе тока > 100 А и времени обработки плазмой > 30 с образуется достаточный объем защитных газов — монооксида и диоксида углерода — для экранирования реакционной

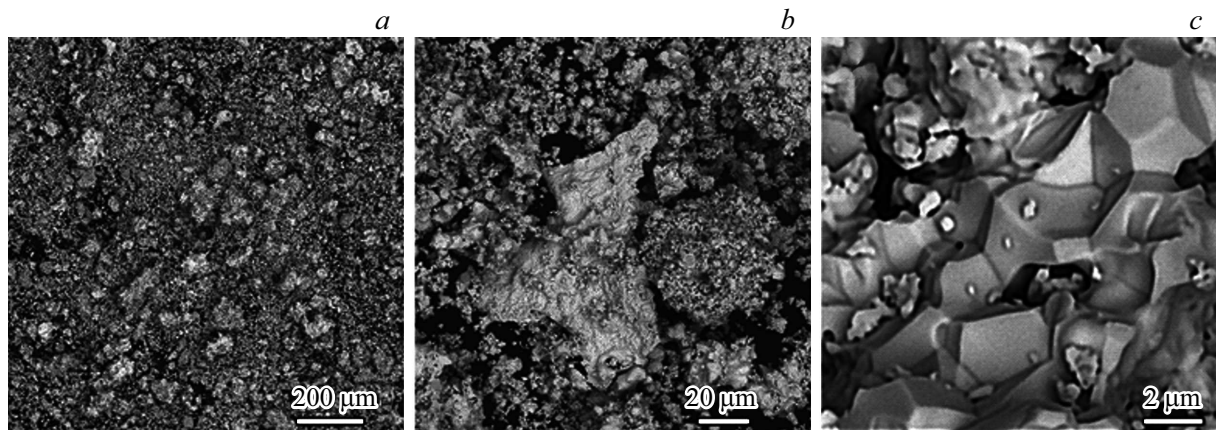


Рис. 4. РЭМ изображения образца, полученного при 220 А, 60 с: *a* — обзорное изображение; *b, c* — изображения частиц.

зоны при рассматриваемых параметрах разрядного контура. Однако на дифрактограммах образцов, синтезированных при 30 и 45 с (рис. 3, *a*), а также образцов, полученных при 100 А (рис. 3, *b*), идентифицированы максимумы, принадлежащие фазе исходного гафния. Это может свидетельствовать о том, что количество подведенной энергии не достаточно для полной переработки исходного сырья в карбид. Определено, что с увеличением времени электродугового воздействия количество подведенной энергии повышается от ~ 73 до ~ 336 кДж, тогда как при увеличении силы тока энергия изменяется в пределах от ~ 98 до ~ 281 кДж (табл. 1). Картины рентгеновской дифракции образцов, полученных при термическом воздействии электродуговой плазмы в течение 60 и 75 с, существенно не различаются. Поэтому можно сделать вывод, что обработки исходной смеси, содержащей стехиометрическое соотношение гафния к углероду, в течение 60 с при силе тока 220 А достаточно для синтеза карбида гафния. В этом случае удельное количество энергии составляет ~ 295 кДж/г (по массе исходной смеси). Для образцов, полученных в определенных условиях (60 с, 220 А), был измерен параметр решетки (в пределах точности используемого рентгеновского дифрактометра и фактических возможностей обеспечения точности по итогам калибровки гониометра), величина которого составила 4.634 ± 0.003 Å. Это значение соответствует доле углерода от ~ 45 до ~ 47 ат.% [33], что может означать, что помимо материала электродов для формирования автономной газовой среды также расходуется углерод и из стехиометрической смеси порошков гафния и углерода. При этом известно, что на параметр решетки может влиять и кислород, формируя твердый раствор, завышая параметр решетки, как показано другими исследователями, например, при исследовании процессов формирования карбида циркония в атмосфере СО [36]. Таким образом, вопрос определения точного соотношения С/Нf, как и исследования возможностей контролируемого синтеза нестехиометрических соединений,

довольно сложен и малоизучен, в частности, в пределах используемого электродугового метода.

Для порошка, синтезированного при силе тока 220 А и длительности термической обработки атмосферной электродуговой плазмой 60 с, была проведена серия анализов, в частности, методом растровой электронной микроскопии была исследована морфология микронной фракции синтезированного продукта. Для увеличения электропроводности образца на его поверхность наносили слой углерода. РЭМ изображения получали в режиме обратно-рассеянных электронов. Из обзорного изображения (рис. 4, *a*) видно, что частицы в образце распределены равномерно: большая часть представлена хлопьевидными частицами размером $\sim 1-5$ мкм [12,22,37], также имеются более крупные частицы продолговатой формы (продольным размером ~ 90 мкм, поперечным — ~ 55 мкм) и агломераты частиц. Размеры скоплений агломератов составляют от ~ 50 до ~ 200 мкм. Кроме того, на некоторых РЭМ изображениях можно идентифицировать частицы с гексагональными гранями, размер гексагональной грани ~ 4 мкм; подобные частицы встречаются при синтезе карбида гафния другими методами в ряде работ [38,39].

Согласно ЭДС, основными химическими элементами в составе являются гафний и углерод, количественные данные не приводятся ввиду известных погрешностей метода ЭДС по легким элементам и нанесению углеродного слоя при пробоподготовке. Кроме того, зафиксировано незначительное количество примесей в виде атомов меди, алюминия и железа с суммарным содержанием не более 2 ат.%. Наличие примесей может быть обусловлено попаданием атомов с токоведущих частей электродугового реактора в процессе горения дугового разряда.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были получены светлопольные изображения наноразмерной фракции образца, синтезированного электротермическим методом, а также соответствующие картины электронной дифракции (рис. 5, *a, b*). Исходя из

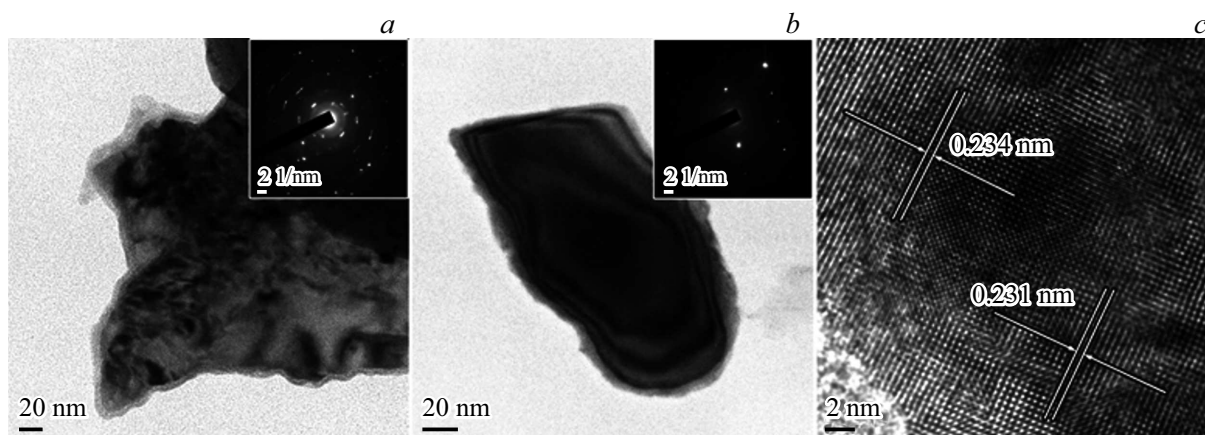


Рис. 5. Результаты просвечивающей электронной микроскопии порошка, полученного при 220 А, 60 с: *a* — ПЭМ снимок, *b* — картина электронной дифракции на выделенной области, *c* — ПЭМ снимок высокого разрешения.

Таблица 2. Сравнение данных межплоскостных расстояний

SAED (fig. 5, <i>a</i>)	SAED (fig. 5, <i>b</i>)	PDF 4+			
<i>d</i> , Å		HfC (ICDD № 00-039-1491)	Hf (ICDD № 00-038-1478)	C (ICDD № 04-015-2407)	HfO ₂ (ICDD № 00-034-0104)
3.00 ± 0.08				3.39 <i>d</i> ₀₀₂	
2.74 ± 0.04		2.67 <i>d</i> ₁₁₁	2.76 <i>d</i> ₁₀₀		
2.41 ± 0.05	2.41 ± 0.01		2.42 <i>d</i> ₁₀₁		2.43 <i>d</i> ₋₁₀₂
1.68 ± 0.02				1.69 <i>d</i> ₀₀₄	1.68 <i>d</i> ₂₀₂
1.41 ± 0.04	1.44 ± 0.01	1.39 <i>d</i> ₃₁₁	1.43 <i>d</i> ₁₀₃		1.41 <i>d</i> ₂₂₂
1.20 ± 0.03	1.21 ± 0.01		1.21 <i>d</i> ₂₀₂	1.23 <i>d</i> ₁₁₀	1.20 <i>d</i> ₁₄₁
1.07 ± 0.02	1.11 ± 0.01			1.13 <i>d</i> ₀₀₆	1.09 <i>d</i> ₃₁₃

полученных данных, можно заключить, что в образце встречаются как поликристаллические структуры, так и отдельные монокристаллы. Стоит отметить, что, исходя из идентифицированных рефлексов на электронограммах (табл. 2), на поверхности частиц имеется оксидная пленка, состоящая из HfO₂. Образование оксидной пленки может происходить ввиду определенных условий хранения, транспортировки или остывания как исходного, так и синтезированного порошков без защитной атмосферы на воздухе, а также при подготовке образца к исследованию. Поскольку метод ПЭМ является локальным, и на рентгенограмме исследуемого образца (рис. 3) отсутствуют дифракционные максимумы оксидов, можно утверждать, что количество кислорода в образце минимально, ниже предела чувствительности метода рентгеновской дифрактометрии. Представленное в табл. 2 сравнение межплоскостных расстояний, идентифицированных по картинам электронной дифракции (рис. 5, *a, b*, вставка), позволяет сделать вывод о том, что в поликристалле имеется карбид гафния и могут

присутствовать фазы гафния, углерода в форме графита и оксид гафния.

Определенная величина межплоскостных расстояний по ПЭМ снимкам высокого разрешения (рис. 5, *c*) $d \sim 0.234$ и ~ 0.231 nm в пределах погрешности соответствует аналогичной величине эталона карбида гафния $d_{(200)} = 0.2319$ nm. Отличия значений межплоскостных расстояний могут свидетельствовать об искажениях кристаллической решетки за счет возможного присутствия примесей в решетке [40], как и отмечалось ранее, а также вакансиями по углероду.

Исследование процессов окисления образца карбида гафния, синтезированного при силе тока 220 А и длительности термической обработки атмосферной электродуговой плазмой 60 с, осуществлялось с помощью дифференциального термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Образец массой 20 mg распределялся равномерно по дну тигля и помещался в поток окислительной среды (воздух). Нагрев навески с образцом осуществлялся в корундовом тигле с перфорированной

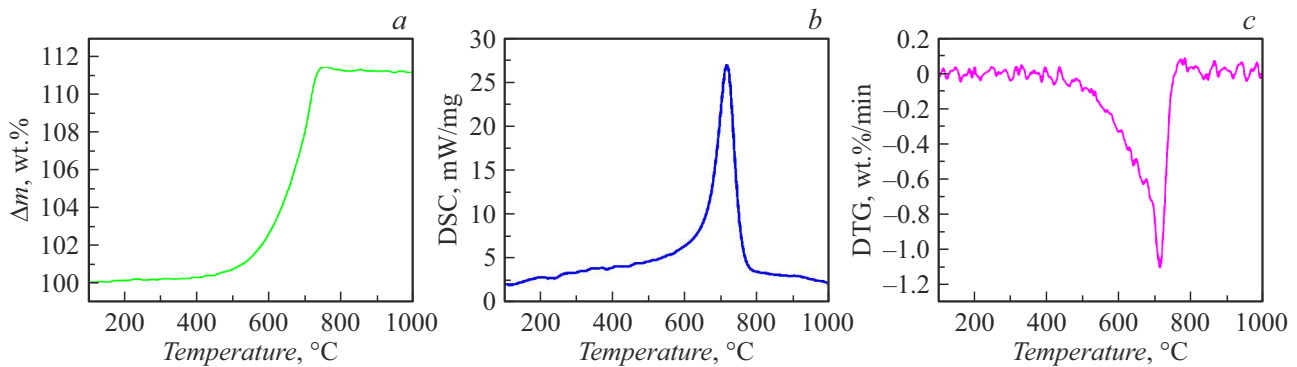


Рис. 6. Результаты исследований ТГ (a), ДСК (b), ДТГ (c) процесса окисления порошка карбида гафния (среда — воздух (100 ml/min), скорость нагрева 10°C/min, температурный интервал от 100 до 1000°C).

крышкой до температуры 1000°C с целью его полного окисления. Скорость нагрева составляла 10°C/min, скорость газового потока — 150 ml/min. Все исследования выполнялись в условиях атмосферного давления. Сравнительная оценка параметров процесса термического преобразования порошка карбида гафния проведена на основании физических величин (температура, время и скорость процесса) вычислительным графическим методом с помощью термогравиметрических, дифференциальных термогравиметрических и дифференциальных сканирующих калориметрических кривых (ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривых) [41].

Анализ кривых на рис. 6 позволяет сделать следующие выводы. Окисление карбида гафния начинается при температуре ~ 400°C. Данные ДТГ (рис. 6) позволяют установить, что максимальная скорость окисления синтезированного образца протекает в интервале температур ~ 500–800°C и характеризуется мономодальным пиком. Анализ рис. 6, b позволяет установить, что процесс окисления образца происходит с существенным выделением энергии в интервале набора массы, максимум теплового потока составил 27 mW/mg при температуре 718.7°C. Стоит отметить, что процесс окисления карбида гафния, синтезированного методом термического воздействия дугового разряда постоянного тока, протекает с существенным выделением энергии в диапазоне достаточно высоких температур. Параметры процесса окисления карбида гафния протекают с увеличением массы (в окислительной среде) в пределах 10–12% и последующей стабилизацией массы при температурах выше 800°C. Подобные процессы окисления описаны в работах других авторов, исследовавших данный материал, полученный другими методами [42]. Результаты экспериментальных исследований позволяют сказать, что синтезированный порошок характеризуется повышенной окислительной стойкостью, что может быть связано с наличием оксидной пленки, предотвращающей процессы окисления.

Стоит отметить, что в настоящее время прорабатываются вопросы масштабирования представленного

термического метода синтеза карбида гафния за счет увеличения присоединенной мощности реактора одновременно с увеличением объема реакционной зоны. Результаты данных исследований будут представлены в последующих работах.

Заключение

Таким образом, в работе представлены экспериментальные исследования по получению и характеристике порошка карбида гафния с использованием термического воздействия атмосферной дуговой плазмы. Серии экспериментов, в которых варьировали силу тока (50–220 А) и длительность термического воздействия (15–75 s), проведены на оригинальном электродуговом реакторе. Используемые технические решения позволили синтезировать порошок, содержащий до ~ 98 mass.% кубической фазы карбида гафния. Установлено, что синтезированный порошок карбида гафния характеризуется повышенной окислительной стойкостью, что обеспечивается наличием на поверхности частиц оксидной пленки, увеличивающих температуру окисления до 500–800°C.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Грант № 21-79-10030).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Young, C. Zhang, A. Loganathan, P. Nautiyal, B. Boesl, A. Agarwal. *Ceram. Int.*, **46** (10), 14625 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.02.263
- [2] J. Cheng, J. Wang, X. Wang, H. Wang. *Ceram. Int.*, **43**, 7159 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.152

- [3] R. He, L. Fang, T. Han, G. Yang, G. Ma, J. Liu, X. Chen, L. Xie, L. Liu, Q. Li, Y. Tang, H. Liang, Y. Zou, F. Peng. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42**, 5220 (2022). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.039
- [4] X.-L. Qiu, X.-H. Gao, G. Liu. *Thin Solid Films*, **713**, 1 (2020). DOI: 10.1016/j.tsf.2020.138349
- [5] N. Ni, W. Hao, T. Liu, L. Zhou, F. Guo, X. Zhao, P. Xiao. *Ceram. Int.*, **46**, 23840 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.161
- [6] D. Demirskiy, O. Vasyukiv, K. Yoshimi. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **41**, 7442 (2021). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.038
- [7] S. Tian, L. Zhou, Z. Liang, Y. Wang, Y. Yang, X. Qiang, Z. Qian. *Ceram. Int.*, **45**, 19513 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.06.039
- [8] X. Luan, G. Liu, M. Tian, Z. Chen, L. Cheng. *Composites Part B*, **219**, 1 (2021). DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108888
- [9] J. Li, Y. Zhang, Y. Fu, T. Fei, Z. Xi. *Ceram. Int.*, **44**, 13335 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.165
- [10] S. Tian, H. Li, Y. Zhang, S. Liu, Y. Fu, Y. Li, X. Qiang. *J. Alloys Compd.*, **580**, 407 (2013). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.04.170
- [11] Y. Fu, Y. Zhang, J. Zhang, T. Li, G. Chen. *Ceram. Int.*, **46**, 16142 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.168
- [12] N. Patran, N. Al Nasiri, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee. *Ceram. Int.*, **42**, 1959 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.09.166
- [13] Q. Wen, Z. Yu, R. Riedel, E. Ionescu. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 3499 (2020). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.067
- [14] J.-S. Kim, S.J. Lee, L. Feng, L. Silvestroni, D. Sciti, S.-H. Lee. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 1801 (2020). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.051
- [15] Y. Fu, Y. Zhang, J. Zhang, G. Chen, T. Li. *Corros. Sci.*, **185**, 1 (2021). DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109443
- [16] Y. Fu, Y. Zhang, H. Chen, X. Yin, J. Zhang, J. Sun, Q. Fu. *Corros. Sci.*, **195**, 1 (2022). DOI: 10.1016/j.corsci.2021.110015
- [17] Y.-H. Wu, L. Ye, Y.-N. Sun, W.-J. Han, T. Zhao. *Chin. J. Polym. Sci.*, **39**, 659 (2021). DOI: 10.1007/s10118-021-2566-3
- [18] Y. Fu, Y. Zhang, X. Yin, L. Han, Q. Fu, H. Li, R. Riedel. *J. Mater. Sci. Technol.*, **129**, 163 (2022). DOI: 10.1016/j.jmst.2022.04.037
- [19] A.M. Abdelkader, D.J. Fray. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 4481 (2012). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.010
- [20] D. Lu, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang, Z. Fu. *Ceram. Int.*, **42**, 8108 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.012
- [21] L. Feng, S.-H. Lee, H. Wang, H.-S. Lee. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 4073 (2015). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.004
- [22] B. Matović, B. Babić, D. Bucevac, M. Cebela, V. Maksimović, J. Pantić, M. Miljkovic. *Ceram. Int.*, **39**, 719 (2013). DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.06.083
- [23] B.B. Bokhonov, D.V. Dudina. *Ceram. Int.*, **43**, 14529 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.164
- [24] G.P. Kochanov, I.A. Kovalev, A.I. Ogarkov, S.V. Shevtsov, A.A. Kononov, A.A. Ashmarin, A.V. Shokod'ko, A.I. Sitnikov, S.S. Strel'nikova, A.S. Chernyavskii, K.A. Solntsev. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **13**(5), 1376 (2022). DOI: 10.1134/S2075113322050203
- [25] S. Tian, H. Li, Y. Zhang, S. Zhang, Y. Wang, J. Ren, X. Qiang. *J. Cryst. Growth*, **384**, 44 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.016
- [26] A. Pak, A. Ivashutenko, A. Zakharova, Y. Vassilyeva. *Surf. Coat. Technol.*, **387** (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.1255546
- [27] A.Ya. Pak, I.I. Shanenkov, G.Y. Mamontov, A.I. Kokorina. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **93**, 1 (2020). DOI: 10.1016/j.jrmhm.2020.105343
- [28] Y. Su, H. Wei, T. Li, H. Geng, Y. Zhang. *Mater. Res. Bull.*, **50**, 23 (2014). DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.10.013
- [29] J. Berkman, M. Jagannatham, R. Reddy, P. Haridoss. *Diamond & Relat. Mater.*, **55**, 12 (2015). DOI: 10.1016/j.diamond.2015.02.004
- [30] J. Zhao, L. Wei, Z. Yang, Y. Zhang. *Physica E*, **44**, 1639 (2012). DOI: 10.1016/j.physe.2012.04.010
- [31] J. Zhao, Y. Su, Z. Yang, L. Wei, Y. Wang, Y. Zhang. *Carbon*, **58**, 92 (2013). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.02.036
- [32] B. Mahesh, K. Sairam, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy, G.V.S. Nageswara Rao, T. Srinivasa Rao, J.K. Chakravarty. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **52**, 66 (2015). DOI: 10.1016/j.jrmhm.2015.04.035
- [33] B. Predel. *B-Ba-C-Zr 1-3* (Springer, 1992)
- [34] J. Cheng, J. Wang, X. Wang, H. Wang. *Ceram. Int.*, **43**, 7159 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.152
- [35] S. Tian, H. Li, Y. Zhang, J. Ren, X. Qiang, S. Zhang. *Appl. Surf. Sci.*, **305**, 697 (2014). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.175
- [36] S.K. Sarker, A.D. Miller, J.I. Mueller. *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(12), 628 (1972). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1972.tb13457.x
- [37] Y.W. Yoo, U.H. Nam, Y. Kim, H.I. Lee, J.K. Park, E. Byon. *Appl. Sci. Convergence Technol.*, **30**(1), 21 (2021). DOI: 10.5757/ASCT.2021.30.1.21
- [38] Y. Fu, Y. Zhang, J. Zhang, G. Chen, T. Li. *Corros. Sci.*, **185**, 109443 (2021). DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109443
- [39] D. Demirskiy, O. Vasyukiv, K. Yoshimi. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **41**(15), 7442 (2021). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.038
- [40] Y. Jiang, D. Ni, Q. Ding, B. Chen, X. Chen, Y. Kan, S. Dong. *RSC Adv.*, **8**(69), 39284 (2018). DOI: 10.1039/C8RA08123A
- [41] A.Y. Pak, G.Y. Mamontov, K.V. Slyusarskiy, K.B. Larionov, S.A. Yankovsky, D.V. Gvozdyakov, V.E. Gubin, R.S. Martynov. *Waste Biomass Valorization*, **12**(10), 5689 (2021). DOI: 10.1007/s12649-021-01399-w
- [42] S. Shimada. *Solid State Ionics*, **141**, 99 (2001). DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00727-5