УДК 546.261

ПОЛУЧЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА В ОБЪЕМЕ SIC-КЕРАМИКИ

(поступила в редакцию 24.09.2014, переработанный вариант – 26.11.2014, принята в печать – 27.11.2014)

В.Г.Севастьянов¹, Е.П.Симоненко^{1,2}, Н.П.Симоненко¹, Д.В.Гращенков³, С.Ст.Солнцев³, Г.В.Ермакова³, Г.М.Прокопченко³, Е.Н.Каблов³, Н.Т.Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва ²Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва ³ΦГУП Всероссийский институт авиационных материалов ГНЦ РФ, Москва

Показана перспективность применения гибридной методики синтеза нанокристаллического карбида кремния на основе золь-гель процесса гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода с образованием геля, ступенчатой сушки, карбонизации системы при умеренных температурах (с формированием высокодисперсной химически активной, максимально однородно распределенной системы «SiO₂ – C»), с последующим карботермическим синтезом для создания упрочняющей матрицы в объеме керамического карбидокремниевого материала.

Ключевые слова: карбид кремния, керамика, композит, золь-гель, карботермический синтез

SYNTHESIS OF SiC-WHISKERS VIA SOL-GEL TECHNIQUE IN THE BULK OF SiC-CERAMIC

V.G.Sevastyanov¹, E.P.Simonenko^{1,2}, N.P.Simonenko¹, D.V.Grashchenkov³, S.St.Solntsev³, G.V.Ermakova³, G.M.Prokopchenko³, N.T.Kuznetsov¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academia of Sciences, ²Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technology, ³Federal State Unitary Enterprise All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials State Research Center of the Russian Federation

Good prospects of the application of the hybrid method for synthesis of nanocrystalline silicon carbide were demonstrated. The method consists of the following steps: sol-gel hydrolysis of tetraethoxysilane in the presence of polymeric source of carbon to form gel; multistage drying; carbonization of the system at moderate temperatures with the formation of superfine, reactive and uniformly distributed $\text{ssiO}_2 - \text{C}$ mixture; carbothermal synthesis for creation of the reinforcing matrix in the bulk of SiC ceramic material.

Keywords: SiC, silicon carbide, ceramic, composite, sol-gel, carbothermal synthesis

1. Введение

В настоящее время авиационная промышленность остается одним из наиболее высокотехнологичных секторов экономики потребляющих наукоемкую продукцию. Преодоление технологического отставания от развитых стран, смещение акцента в применении конструкционных материалов от металлических к неметаллическим, создание новых образцов современной техники, прежде всего авиационной, тесно связано с развитием материаловедения, разработкой новых конструкционных материалов и покрытий, способных применяться в более жестких условиях – при повышенных температурах и механических нагрузках. Полу-

чение высокотемпературных керамических материалов – важная задача современного материаловедения. Областью применения этих материалов являются перспективные изделия авиационной и космической техники, а также машиностроение, энергетика, нефтяная и газовая промышленность.

Исключительно перспективны керамические композиционные материалы. В настоящее время возрастает интерес к новым энергосберегающим способам получения высокотемпературных материалов, таким как золь-гель технология, которая позволяет получить материалы высокой чистоты, дает возможность получения порошков сверхвысокой дисперсности и позволяет регулировать микроструктуру материалов на начальной стадии процесса [1-6].

Активно проводящиеся исследования специфических свойств наноразмерных частиц показали, что их введение даже в незначительных количествах в состав конструкционных материалов позволяет улучшить трещиностойкость, что особенно важно для керамических высокотемпературных материалов, модифицировать прочие практически значимые характеристики. Одним из наиболее перспективных методов заполнения микропор является золь-гель синтез высокодисперсных веществ с привлечением наиболее перспективных прекурсоров. К преимуществам данного метода следует отнести возможность получения продуктов повышенной химической чистоты, осаждения продуктов на поверхности сложной формы (в том числе в порах композиционных материалов), перспективы варьирования характеристик синтезируемой высокодисперсной фазы в зависимости от параметров процесса – свойств прекурсоров (гидролитической активности, термостабильности), температур в реакциях гидролиза и поликондесации, условий сушки, аппаратурных особенностей и др. [7-14].

Введение наноразмерного карбида кремния в состав пористой керамики позволяет решить ряд задач, начиная от создания градиента по составу материала и заканчивая целенаправленной конверсией избыточного углерода, который при получении композиционных материалов на базе SiC методом реакционного спекания зачастую присутствует в образцах [15].

Карбид кремния является одним из ключевых соединений, используемых для создания конструкционных керамических и композиционных материалов для высокотемпературного применения [16-19], благодаря уникальному сочетанию таких характеристик как низкая плотность, высокая температура разложения, отсутствие фазовых переходов в широком интервале температур, хорошие механические свойства, отсутствие взаимодействия со многими агрессивными средами, наибольшая среди тугоплавких карбидов окислительная стойкость. Его получение в высокодисперсном состоянии существенно расширяет технологические возможности использования, начиная со снижения энергетических затрат при получении керамических изделий на его основе при меньших температурах, более эффективным применением шликерной технологии и завершая созданием принципиально новых процессов получения материалов [20-24].

Синтез нанокристаллического SiC с применением подходов золь-гель технологии для синтеза высокодисперсной стартовой системы «SiO₂ – C» является чрезвычайно перспективным и активно развивающимся направлением. Существуют различные направления, которые отличаются друг от друга довольно существенно, в первую очередь, типом стартовых реагентов. Так, в качестве источников углерода могут быть и дисперсные формы углерода:

- сажи,

- углеродные нанотрубки – однослойные и многослойные,

- коллоидные системы «дисперсионная среда – нанографит»,

- наноразмерные алмазы, и т.п.

Источниками же кремния в различных методиках являются силиказоли и алкоксиды кремния, главным образом, тетраэтоксисилан.

Отдельно выделяются методы, в которых в качестве источника углерода предлагается применять полимерные соединения, прежде всего фенолформальдегидные смолы.

Одним из перспективных методов получения SiC является гибридный метод, включающий золь-гель синтез высокодисперсной химически активной, максимально однородной стартовой системы «SiO₂-C» путем контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы ЛБС-1) и последующее карботермическое восстановление при умеренных

температурах (ниже 1500-1600 °C), который применялся авторским коллективом при получении сверхтугоплавких карбидов [9-11, 25-30].

Одним из немаловажных преимуществ данного метода является возможность получения высокодисперных частиц целевых продуктов как в виде нанокристаллического порошка, так и в виде тонких пленок, а также в качестве высокодисперных матриц непосредственно в объеме композита, поскольку гелеобразование в результате гидролиза происходит в течение некоторого времени, позволяющего проводить пропитку пористых материалов.

Целью настоящей работы является исследование влияния состава стартовой смеси «тетраэтоксисилан (ТЭОС) – полимерный источник углерода – кислотный катализатор – вода» на время образования малотекучего геля, а также синтез волокнистого карбида кремния непосредственно в объеме пористого SiCматериала.

2. Экспериментальная часть

Использованные материалы: Тетраэтоксисилан Si(OC₂H₅)₄ ос.ч. 14-5; лак бакелитовый марки ЛБС-1; муравьиная кислота CH₂O₂ ч.д.а.; ацетон CH₃COCH₃ ч.д.а.

Элементный анализ выполнялся с использованием лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на приборе ДРОН-2, камера Huber, детектор Imaging Plate, германиевый монохроматор, CuK_{al}-излучение, шаг съемки – 0.005°.

ИК-спектры образцов записывались на ИК Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» в виде суспензии в вазелиновом масле в стеклах КВг.

Термическое поведение продуктов на воздухе исследовалось с использованием совмещенного ТГА/ ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600.

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

Рентгеновская компьютерная микротомография выполнена на настольном рентгеновском микротомографе SkyScan 1172 с компьютерным кластером.

2.1 Исследование гелеобразования при гидролизе тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода

Поскольку одной из особенностей применяемого в работе золь-гель метода получения непосредственно в объеме керамического карбидокремниевого материала [11] химически активной высокодисперсной стартовой смеси «SiO₂ – C», которая далее применена для карботермического синтеза волокнистого SiC, является возможность в зависимости от задачи получать как функционально-градиентные материалы, так и материалы с равномерным объемным заполнением матрицей (рис. 1), необходимо дополнительно осуществить эксперименты по изучению влияния концентрации катализатора гидролиза – муравьиной кислоты на время образования систем с высокой вязкостью. Исследование проводилось с применением ротационной вискозиметрии на приборе Fungilab Smart L, шпиндель L2. Измерение динамической вязкости растворов выполнено при скорости сдвига 100 об/мин, температура – 60 ± 5 °C. Соотношение кремний- и углеродсодержащих реагентов составляло для всех экспериментов n(Si):n(C) = 1:3. Фиксировалось также и мольное соотношение n(TЭОС):n(H₂O) = 1:3. Объем реакционной системы и концентрации всех реагентов поддерживались за счет варьирования содержания растворителя – ацетона. Измерения вязкости завершали по достижению значения 300 сР. Полученные данные (рис. 2) позволяют сделать вывод, что содержание кислотного катализатора гидролиза – муравьиной кислоты – существенно влияет на время образования геля.

Ход кривой изменения вязкости во времени во всех экспериментах одинаковый – в течение достаточно длительного времени (30-37 мин) вязкость коллоидных систем изменяется незначительно, далее в течение 5-6 минут происходит увеличение динамической вязкости до 50 сР. Дальнейший рост динамической вязкости протекает лавинообразно в течение 1-2 минут.





Diagram for synthesis of superfine SiC directly in the bulk of SiC material using sol-gel technique.

Таким образом, определенные временные условия образования малотекучих гелей (от 37 до 46 мин) предположительно позволят осуществить полную пропитку пористых карбидокремниевых композитов. Внешний вид полученных гелей приведен на рис. 3.

ИК-спектроскопия полученных в результате многоступенчатой сушки ксерогелей (при температурах от 70 до 140 °C в вакуумном сушильном шкафу с остаточным давлением ~100 мм рт. ст.) показала, что для всех трех составов системы присутствует малоинтенсивная полоса поглощения валентных колебаний ОНгрупп в области 3100-3700 см⁻¹, которые могут соответствовать фрагментам Si-OH, гидроксильным группам этанола, муравьиной кислоты и воды, включенным в структуру ксерогеля. Кроме того, присутствуют полосы поглощения с максимумами около 1550, 1610 и 1710 см⁻¹, соответствующие колебаниям групп C = O и C = C фенолформальдегидной смолы, а также муравьиной кислоты и ацетона. В области 1050-1300 см⁻¹ присутствует широкая интенсивная полоса с плечом, которая является результатом перекрывания полос по-



Puc. 2. Изменение динамической вязкости в зависимости от времени и соотношения n(Si):n{CHO(OH)} Dependences of dynamic viscosity on time and n(Si):n{CHO(OH)} ratio



Puc. 3. Внешний вид кремний-углеродсодержащего геля Appearance of silicon&carbon-bearing gel

глощения валентных колебаний С–О, С–С и Si–O. Следует отметить, что при 800-820 см⁻¹ для спектров как геля, так и ксерогеля присутствует полоса поглощения, характерная для конденсированных фрагментов Si-O-Si, образующихся в результате гидролиза и полимеризации ТЭОС.

В целом, спектры для трех выполненных экспериментов полностью идентичны, что позволяет сделать вывод о присутствии в ксерогелях одинаковых функциональных групп. Таким образом, изменение количества добавляемого катализатора гидролиза не сказалось существенным образом на химической природе полученных ксерогелей.

На основе полученных ксерогелей выполнен синтез высокодисперсной стартовой смеси «SiO₂ – C» в результате термической обработки при температуре 450 °C в условиях динамического вакуума (остаточное давление ~ $1\cdot10^{-1}$ + $1\cdot10^{-2}$ мм рт. ст.).

С применением метода низкотемпературной сорбции азота по методу БЭТ (прибор Autosorb-1, N₂, 77 K) после предварительной дегазации образца при температуре 300 °C определялась удельная площадь поверхности порошка. В результате обработки данных по изменению массы рассчитано значение удельной площади поверхности, которое составило S = 190.8 м²/г. Такое высокое значение S дополнительно свидетельствует об образовании наноразмерных частиц, объединенных в наноструктурированные агломераты с мезопорами. Дополнительные эксперименты позволили определить удельную площадь поверхности, относящуюся к микропорам (имеющим диаметр менее 2 нм), составившую 38.0 м²/г, и внешнюю поверхность – 152.8 м²/г. Средний размер радиуса мезопор, полученный в результате автоматизированной обработки экспериментальных, составил 12.365 Å.

По данным СЭМ, разделения фаз диоксида кремния и углерода в результате термической обработки ксерогеля не наблюдается (рис. 4); размер агломератов составляет менее 100 нм. Выполненное картирование поверхности микрочастицы стартовой смеси по углероду, кислороду и кремнию с применением EDX-анализа показало, что распределение этих элементов равномерно, во всех точках микрофотографии с учетом разрешения ~1×1 мкм присутствуют одновременно названные элементы.



Puc. 4. Микроструктура полученной высокодисперсной стартовой смеси по данным СЭМ Microstructure of the obtained superfine starting mixture in accordance with SEM data

Количественный анализ на содержание углерода и диоксида кремния, а также изучение термического поведения стартовой смеси на воздухе осуществлялось с помощью дифференциального термического анализа (совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDT Q-600). Условия исследования: интервал температур 20-1400 °C, в токе воздуха, скорость нагрева 20°/мин, скорость потока газа – 100 мл/мин, средняя величина навески – 30-40 мг. Зафиксированная потеря массы практически соответствует заданному мольному соотношению «SiO₂ – C», отклонение составляет менее 1,5 %. Потеря массы образца связана с выгоранием углерода, расположенного на поверхности и в закрытых порах материала, что подтверждается двумя частично налагающимися экзотермическими эффектами на термограмме.

Выполненные тестовые исследования показали, что с применением получаемых описанным выше способом стартовых смесей « SiO₂ – C» образование высокодисперсного карбида кремния в условиях динамического вакуума возможно уже при температурах 1200-1300 °C, а в атмосфере инертного газа (Ar) – при температурах выше 1550 °C.

2.2 Синтез волокнистых кристаллов SiC в объеме SiC-композита

Пропитка пористых карбидокремниевых материалов (производство ФГУП «ВИАМ», открытая пористость – 39÷42 %, геометрия 80х8х5 мм –рис. 5) стартовой смесью, содержащей ТЭОС, полимерный источник углерода, муравьиную кислоту и воду, выполнялась в условиях динамического разрежения (р ~ 8÷10 мм рт.ст.) при температуре 50-60 °С в течение 15÷30 мин.

После окончания образец оставлялся в реакционном сосуде для гелеобразования, далее проводилась многоступенчатая сушка при температурах 70-150 °C, карбонизация при температуре 750-850 °C в атмосфере аргона и последующее карботермическое восстановление при температуре 1570-1600 °C (выдержка – 3 часа), далее описанные циклы повторялись.

По результатам исследования поверхности образцов методом оптической микроскопии после заполнения пор карбидом кремния наблюдается изменение текстуры – уплотнение. Рентгенофазовый анализ пока-



Микроструктура скола образца в глубине его объема, полученная с применением СЭМ, показана на рисунке 7. Для образцов типично образование на поверхности крупных частиц, формирующих исходный пористый материал, слоя наноструктурированных глобулярных частиц. В объеме пор происходит рост одномерных частиц - волокон, диаметр которых различен: большая часть имеет диаметр менее 50 нм при длине 200-400 нм, однако встречаются и кристаллы с диаметром ~70-150 нм и длиной более 2-3 мкм. Взаимное расположение этих агрегатов создает трехмерную каркасоподобную структуру. Применение режима фазового контраста позволяет говорить об отсутствии в объеме материала существенных примесей других фаз. Следует отметить, что имеется большая доля свободных пор, которые



Puc. 6. Рентгенограмма SiC-керамики после модифицирования с применением золь-гель метод X-ray diffraction patterns of the SiC-ceramic after modification using sol-gel technique



Рис. 5. Внешний вид пористых карбидокремниевых каркасов (ФГУП «ВИАМ»)

Appearance of porous SiC-ceramic (Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials»)



Рис. 7. Микроструктура объема поры SiC-композита после модифицирования с применением золь-гель метода Microstructure of the pore bulk for SiC composite after modification using sol-gel technique

еще могли бы быть насыщены упрочняющей фазой. Варьирование условий пропитки, гелеобразования и высокотемпературного синтеза позволяет изменять микроморфологию образующихся частиц.

В ряде случаев в объеме образцов зафиксировано образование протяженных монокристаллических волокон карбида кремния с диаметром 80-100 нм и длиной по меньшей мере 10 мкм (т.е. отношение диаметра к длине составляет не менее 100-125 раз). На рисунке 8 более подробно показано начало монокристаллического волокна – видно, что основная часть «уса» представляет собой ограненный кристалл, а на вершине имеется коническая часть, на которой сконцентрированы нанокристаллы другой фазы.

Подробное исследование объемной структуры образцов до и после заполнения их порового пространства наноструктурированным карбидом кремния выполнено с использованием метода рентгеновской компьютерной микротомографии. Съемка образца композиционного материала на базе карбида кремния производилась в три этапа:

На первом этапе исходный образец исследовался целиком с разрешением 6,2 мкм; основные параметры съемки: фильтр – алюминиевая фольга 0,5 мм, напряжение на трубке – 59 кВ, сила тока на трубке – 167 мкА, угол вращения – 0,4°, количество накоплений в точке – 10.

Далее выполнялось исследование увеличенного фрагмента центральной части образца с разрешением 1 мкм; основные параметры съемки: фильтр – не применялся, напряжение на трубке – 100 кВ, сила тока на трубке – 100 мкА, угол вращения – 0,3°, количество накоплений в точке – 15.

Повторное изучение изменений микроструктуры увеличенного фрагмента центральной части образца выполнялось уже после его насыщения высокодисперсной фазой (разрешение 1 мкм), параметры съемки на данном этапе соответствовали предыдущему эксперименту.

Результаты первого этапа съемки подтвердили предположение об однородном строении образца, на что указывает равномерное распределение (с разрешением >1 мкм) плотности, о чем можно судить по распределению уровня яркости. Исследо-

вание образца с разрешением ~ 6 мкм позволило получить обзорные рентгеновские плоскостные срезы всего образца, выявить возможные макроскопические дефекты. Установлено, что в объеме исходного образца отсутствуют крупные дефекты, пустоты или включения отдельных фаз.

Съемка на втором этапе выполнялась с разрешением 1 мкм и позволила более детально изучить строение пустотного пространства образца до заполнения пор, визуализировать его и оценить его статистичес-



Рис. 8. Микроструктура монокристалла SiC (a), в том числе в режиме фазового контраста (б), СЭМ Microstructure of SiC monocrystal (a) including microstructure in the phase contrast mode (b), SEM

кие характеристики. На рисунке 9 показаны рентгеновские плоскостные срезы образца.

Для расчетов статистических характеристик образца использовалась локальная кубическая область с ребром 0.5 мм, для построения модели пустотного пространства в объеме образца применялся куб с ребром 0,25 мм. Построение же модели, совмещающей модель пустотного пространства и твердой матрицы образца, потребовало использование куба с ребром 0.125 мм.

В результате математического анализа построена модель в 3D (рис. 10), где серым цветом обозначено расположение в кубическом объеме со стороной 0,25 мм пор в материале.

Аналогичная съемка (разрешение 1 мкм) проведена на третьем этапе для образца, модифицированного высокодисперсным карбидом кремния. Она позволила более детально изучить строение пустот-



Puc. 9. Рентгеновские плоскостные срезы изучаемого образца в трех плоскостях (общее поле съемки 4000 мкм) X-ray plain sections of the sample under study in three planes (total field of exposure is 4000µm)



Puc. 10. Объемная модель строения пустотного пространства образца до заполнения его порового пространства высокодисперсным SiC; куб с ребром 0,125 мм 3D model of the void space of the sample before pore filling with highly dispersed silicon carbide; a cube with the edge of 0.125 mm



ного пространства образца, визуализировать его и оценить его статистические характеристики после процесса частичного заполнения пор; на рисунке 11 представлена объемная модель пустотного пространства.

В таблице 1 приведены статистические расчеты, характеризующие пустотное пространство изучаемого образца до и после его объемного модифицирования высокодисперсным карбидом кремния.

Анализ полученных данных в соотнесении их со значение открытой пористости, полученной методом пропитки ацетоном, позволяет говорить, что произошло заполнение не только крупных пор с диаметром 1 мкм и выше (которые позволяет зафиксировать метод компьютерной рентгеновской томографии), но и пор с существенно меньшим диаметром за счет применения маловязких стартовых систем.

3. Заключение

Puc. 11. Объемная модель строения пустотного пространства образца после заполнения его порового пространства высокодисперсным SiC; куб с ребром 0,125 мм 3D model of the void space of the sample after pore filling with highly dispersed silicon carbide; a cube with the edge of 0.125 mm.

Показана перспективность применения гибридной методики синтеза нанокристаллического карбида кремния на основе золь-гель процесса гидролиза тетраэтоксисилана с присутствии полимерного источника углерода с образованием геля, ступенчатой

Таблица 1

Характеристики геометрической микроструктуры образца до и после частичного заполнения его пор высокодисперсным карбидом кремния

Geometry features of the sample's microstructure before and after partial filling of pores with superfine silicon carbide

Parameter	The value before pore filling	The value after pore filling
Volume within which the calculations were made, μm^3	125250000	127210000
Total porosity, %	23.0070	15.6150
Total volume of pores, μm^3	28815000	19865000
Open porosity, %	22.6260	13.7350
Volume of open pores, μm^3	28337810	17472600
Surface area of open pores, μm^2	18666900	13511400
Closed porosity, %	0.4924	2.1801
Volume of closed pores, μm^3	477190	2392400
Surface area of closed pores, μm^2	624970	2216300
Number of pores isolated from the sample surface	13754	18012

сушки, карбонизации системы при умеренных температурах (с формированием высокодисперсной химически активной, максимально однородно распределенной системы «SiO₂ – C») с последующим карботермическим синтезом для создания упрочняющей матрицы в объеме керамического карбидокремниевого материала.

Показано, что варьированием концентрации катализатора гидролиза НСООН можно добиться при осуществлении гидролиза и поликонденсации при температуре ~60°С образования практически не подвергающегося течению геля (300 сР) за время от 37 до 46 мин. При этом существенное изменение вязкости системы, которое может затруднить стадию пропитки при модифицировании керамического материала, происходит лишь в последние 7-9 минут, до этого в течение 30-37 минут вязкость коллоидной системы близка к исходной, поэтому может быть использована для заполнения порового пространства базового материала.

Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-03-33005-мол_а_вед и 13-03-12206-офи_м, а также Гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых МК-1435.2013.3.

Библиографический список

1. Христов Ц.И., Золь-гель технология силикатных материалов. - М.: РХТУ, 1995. - 232 с.

2. Каблов Е.Н., Материалы на все времена, Наука и жизнь, 2010, N 10, С. 1.

3. Frety N., Taylor A., Lewis M.H., Microstructure and cristallization behavior of sol-gel derived SrO_{0,5}–BaO_{0,5}–Al₂O₃–2SiO₂ glass-ceramic, *J. of Non-Cristalline Solids*, 1996, vol. 195, no. 1–2, p. 28-37.

4. Schmidt H., Jonschker G., Goedicke S., Mennig M., The sol-gel process as a basic tech-nology for nanoparticledispersed inorganic-organic composites, *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 2000, vol. 19, pp. 39-51.

5. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А., *Основы золь-гель технологии нано-композитов.* – СПб.: ЛЭТИ, 2008. – 254 с.

6. Grashchenkov D.V., Shchegoleva N.E., Simonenko E.P., Ermakova G.V., High-temperature ceramic composites stable during long-term use at temperatures up to 2000°C with a multilevel complex protection system, *Polymer Science Series D*, 2012, vol. 5, no. 3, pp. 205-207.

7. Kuznetsov N.T., Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Finely dispersed refractory compounds for high-temperature ceramic matrix composite applications, *Russ. J. Gener. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 3, pp. 658-665.

8. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Synthesis of ultrafine refractory oxides zirconia–hafnia–yttria by sol–gel technology. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 3, pp. 307–312.

9. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ezhov Yu.S., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Low-temperature synthesis of nanodispersed titanium, zirconium, and hafnium carbides, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 661–672.

10. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенков Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н., градиентный композиционный материал SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃), полученный с применением золь-гель метода, Композиты и наноструктуры, 2011, N 4, C. 52-64.

11. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Derbenev A.V., Nikolaev V.A., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Kablov E.N., Kuznetsov N.T., Synthesis of nanocrystalline silicon carbide using the sol–gel technique. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 10, pp. 1143–1151.

12. Уварова Н.Е., Орлова Л.А., Лебедева Ю.Е., Гращенков Д.В., Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения структурных изменений в процессе гелеобразования при получении керамики и стеклокерамики золь-гель методом, *Авиационные материалы и технологии*, 2011, N 3, C. 26-30.

13. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А., Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC, *Труды ВИАМ*, 2013, N 2, 19 с.

14. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Евдокимов С.А., Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор), *Труды* ВИАМ, 2014, N 6, 14 с.

15. Sevast'yanov V. G., Nosatenko P.Ya., Gorskii V. V., Ezhov Yu. S., Sevast'yanov D.V., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T., Experimental and theoretical determination of the saturation vapor pressure of silicon in a wide range of temperatures, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 13, pp. 2073–2088.

16.Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., Production of ultrahigh temperature composite materials HfB₂–SiC and the study of their behavior under the action of a dissociated air flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 11, pp. 1269–1276.

17. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T., Promising Ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 14, pp. 1669–1693.

18. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., HfB₂-SiC (45 vol %) ceramic material: manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 11, pp. 1298–1311.

19. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., Production of HfB₂–SiC (10–20 of. %) ceramic materials and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 12, pp. 1361–1382.

20.Zhang G., Wei G., Zheng K., Li L., Xu D., Wang D., Xue Y., Su W., The synthesis of beta-SiC nanoparticles by high-energy mechanical ball milling and their photoluminescence properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 1951-1955.

21.Zaheer M., Schmalz T., Motz G., Kempe R., Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, no. 15, pp. 5102-5116.

22. Shimoda Kazuya, Kohyama Akira, Hinoki Tatsuya. High mechanical performance SiC/SiC composites by NITE process with tailoring of appropriate fabrication temperature to fiber volume fraction, *Compos. Sci. Technol.*, 2009, vol. 69, pp. 1623–1628.

23.Kohyama Akira, Advanced SiC/SiC composite materials for fourth generation gas cooled fast reactors, *Key Eng. Mat.*, 2005, vol. 287 (Advanced Si-Based Ceramics and Composites), pp. 16-21.

24. Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L., Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN, *Scripta Mater.*, 2013, vol. 68, no. 5, pp. 281-284.

25.Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Ezhov Yu.S., Kuznetsov N.T., Low temperature synthesis of TaC through transparent tantalum–carbon containing gel, *Inorg. Mater.*, 2010, vol. 46, no. 5, pp. 495–500.

26. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Synthesis of highly dispersed super refractory tantalum–zirconium carbide Ta_4ZrC_5 and tantalum–hafnium carbide Ta_4HfC_5 via sol–gel technology, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 11, pp. 1681–1687.

27. Sevastyanov V.G., Ezhov Yu.S., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T., Thermodynamic analysis of the production of silicon carbide via silicon dioxide and carbon, *Mater. Sci. Forum*, 2004, vol. 457-460, pp. 59-62.

28. Kablov E.N., Kuznetsov N.T., Sarkisov P.D., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Orlova L.A., Simonenko E.P., Protection method of carbon-bearing materials by silicon carbide. Patent RU No. 2350580 of 27.03.2009.

29. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Павелко Р.Г., Кузнецов Н.Т., Карбидокремниевое покрытие на поверхности многослойных углеродных нанотрубок, *Композиты и наноструктуры*, 2009, N 4, C. 28-34.

30. Kuznetsov N.T., Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Method for production of superfine refractory carbides for coatings and composites based thereon. Patent RU No. 2333888 of 20.09.2008.

References

1. Christov Ts.I., *Sol-gel technologiya silikatnych materialov* [The sol-gel technology silicate materials]. Moscow, RChTU, 1995, 232 p.

2. Kablov E.N., Materials at all times. Nauka i Zhizn' - Science and Life, 2010, no. 10, pp. 1-15 (Russian).

3. Frety N., Taylor A., Lewis M.H. Microstructure and Cristallization Behavior of Sol-Gel Derived SrO_{0.5}-

BaO_{0.5}-Al₂O₃-2SiO₂ Glass-Ceramic. J. of non-cristalline solids, 1996, vol. 195, no. 1–2, pp. 28–37.

4. Schmidt H., Jonschker G., Goedicke S., Mennig M. The sol-gel process as a basic tech-nology for nanoparticledispersed inorganic-organic composites, *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 2000, vol. 19, pp. 39–51.

5. Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M. Shilova O.A., Osnovy sol-gel technologii nanokompositov [Fundamentals of sol-gel technology nanocomposites]. Saint Petersburg, LETI, 2008, 254 p.

6. Grashchenkov D.V., Shchegoleva N.E., Simonenko E.P., Ermakova G.V., High-temperature ceramic composites stable during long-term use at temperatures up to 2000°C with a multilevel complex protection system, *Polymer Science Series D*, 2012, vol. 5, no. 3, pp. 205-207.

7. Kuznetsov N.T., Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Finely dispersed refractory compounds for high-temperature ceramic matrix composite applications, *Russ. J. Gener. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 3, pp. 658–665.

8. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Synthesis of Ultrafine Refractory Oxides Zirconia–Hafnia–Yttria by Sol–Gel Technology, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 3, pp. 307–312.

9. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ezhov Yu.S., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Low-temperature synthesis of nanodispersed titanium, zirconium, and hafnium carbides, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 661–672.

10.Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Grashchenkov D.V., Kuznetsov N.T., Kablov E.N. Functionally graded composite material $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$ prepared via sol-gel technology, *Kompozity i Nanostruktury – Composites and Nanostructures*, 2011, no. 4, pp. 52-64 (in Russian).

11. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Derbenev A.V., Nikolaev V.A., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Kablov E.N., Kuznetsov N.T., Synthesis of nanocrystalline silicon carbide using the sol-gel technique, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 10, pp. 1143–1151.

12. Uvarova N.E., Orlova L.A., Lebedeva Yu.E., Grashchenkov D.V., Electron paramagnetic resonance for studying the structural changes during the gel formation process when producing ceramics and glass ceramic by sol-gel method. *Aviastionnye materialy i technologii – Aircraft Materials and Technologies*, 2011, no. 3, pp. 26-30 (in Russian).

13.Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A., Protective high temperature coatings for SiC-based composite materials. *Trudy VIAM –Works of VIAM*, 2013, no. 2, 19 p. (in Russian).

14. Sorokin O.Ju., Grashchenkov D.V., Solntsev S.S. Evdokimov S.A., Ceramic composite material s with high oxidation resistance for the novel aircrafts (review). *Trudy VIAM –Works of VIAM*, 2014, no. 6, 14 p. (in Russian).

15.Sevast'yanov V.G., Nosatenko P.Ya., Gorskii V.V., Ezhov Yu.S., Sevast'yanov D.V., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T., Experimental and theoretical determination of the saturation vapor pressure of silicon in a wide range of temperatures, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 13, pp. 2073–2088.

16.Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., Production of ultrahigh temperature composite materials HfB₂–SiC and the study of their behavior under the action of a dissociated air flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 11, pp. 1269–1276.

17.Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T., Promising Ultrahigh-temperature ceramic materials for aerospace applications, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 14, pp. 1669–1693.

18. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., HfB₂-SiC (45 vol %) ceramic material: manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 11, pp. 1298–1311.

19. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., Production of HfB₂–SiC (10–20 of. %) ceramic materials and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 12, pp. 1361–1382.

20.Zhang G., Wei G., Zheng K., Li L., Xu D., Wang D., Xue Y., Su W., The synthesis of beta-SiC nanoparticles by high-energy mechanical ball milling and their photoluminescence properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 1951-1955.

21.Zaheer M., Schmalz T., Motz G., Kempe R., Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, no. 15, pp. 5102-5116.

22.Shimoda Kazuya, Kohyama Akira, Hinoki Tatsuya, High mechanical performance SiC/SiC composites by NITE process with tailoring of appropriate fabrication temperature to fiber volume fraction, *Compos. Sci. Technol.*, 2009, vol. 69, pp. 1623–1628.

23. Kohyama Akira, Advanced SiC/SiC composite materials for fourth generation gas cooled fast reactors, *Key Eng. Mat.*, 2005, vol. 287 (Advanced Si-Based Ceramics and Composites), pp. 16-21.

24. Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L., Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN, *Scripta Mater.*, 2013, vol. 68, no. 5, pp. 281-284.

25. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Ezhov Yu.S., Kuznetsov N.T., Low temperature synthesis of TaC through transparent tantalum–carbon containing gel, *Inorg. Mater.*, 2010, vol. 46, no. 5, pp. 495–500.

26. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Synthesis of highly dispersed super refractory tantalum–zirconium carbide Ta_4ZrC_5 and tantalum–hafnium carbide Ta_4HfC_5 via sol–gel technology, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 11, pp. 1681–1687.

27. Sevastyanov V.G., Ezhov Yu.S., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T., Thermodynamic analysis of the production of silicon carbide via silicon dioxide and carbon, *Mater. Sci. Forum*, 2004, vol. 457-460, pp. 59-62.

28. Kablov E.N., Kuznetsov N.T., Sarkisov P.D., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Orlova L.A., Simonenko E.P., Protection method of carbon-bearing materials by silicon carbide, Patent RU No. 2350580 of 27.03.2009.

29. Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Meshalkin V.P., Kuznetsov N.T., Silicone carbide coating on the surface of multilayer carbon nanotubes, *Kompozity i Nanostruktury – Composites and Nanostructures*, 2009, no. 4, pp. 28 – 34 (in Russian).

30. Kuznetsov N.T., Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Method for production of superfine refractory carbides for coatings and composites based thereon, Patent RU No. 2333888 of 20.09.2008.

Сведения об авторах

В.Г.Севастьянов¹: чл.-корр. РАН, дхн, заведующий сектором Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, v sevastyanov@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

Е.П.Симоненко: канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, ер_simonenko@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

Н.П.Симоненко: канд. хим. наук, научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, n_simonenko@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

Д.В.Гращенков: канд. техн. наук, Заместитель Генерального директора Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(499) 261 43 49;

С.Ст.Солнцев: И.о. начальника лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(495) 366 74 47

Г.В.Ермакова: ведущий инженер Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(495) 366 77 33

Г.М.Прокопченко: инженер 1 категории Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(495) 366 77 33

Е.Н.Каблов: академик, Генеральный директор Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(499) 261 86 77;

Н.Т.Кузнецов: академик, заведующий лабораторией Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, ntkuz@igic.ras.ru, +7(495) 952 39 22.

¹ Контактное лицо