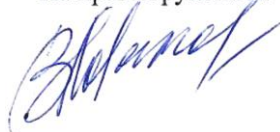


На правах рукописи



Лозанов Виктор Васильевич

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В  
СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ГАФНИЯ, ТАНТАЛА И ИРИДИЯ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск-2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
Бакланова Наталья Ивановна

**Официальные оппоненты:**

Симоненко Елизавета Петровна, доктор химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, ведущий научный сотрудник

Ульяницкий Владимир Юрьевич, доктор технических наук, доцент, ФГБУН Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск, главный научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск

Защита диссертации состоится «12» декабря 2018 г. в 10<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 6300128

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХТТМ СО РАН и на сайте организации по адресу: <http://www.solid.nsc.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук

 Шахтшнейдер Татьяна Петровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Высокотемпературные системы на основе тугоплавких карбидов, боридов и нитридов переходных металлов представляют большой интерес для современной химии твёрдого тела. Как правило, они содержат в своей структуре большое число вакансий, вследствие чего меняются их физико-химические свойства и реакционная способность. Область применения таких соединений включает, но не ограничивается износостойкими покрытиями, компонентами в инструментальных сплавах, а также огнеупорными материалами. Отдельной интенсивно развивающейся областью является разработка материалов для экстремальных условий эксплуатации.

Под экстремальными подразумевают условия эксплуатации, одновременно сочетающие большие механические нагрузки, сверхвысокие (2000°C и выше) температуры и агрессивную газовую среду. Необходимость эксплуатации материала в экстремальных условиях диктует жёсткие физико-химические критерии отбора составляющих компонентов по температуре плавления, твёрдости и прочности, трещиностойкости, теплопроводности, термоэмиссионным свойствам, каталитической способности, окислительной и эрозионной стойкости, удельному весу. Ни одно известное в настоящее время химическое соединение не способно полностью удовлетворить всем критериям одновременно.

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время существуют три основных концепции конструирования материалов для экстремальных условий эксплуатации. Одной из концепций, получившей широкое распространение, стала концепция самозалечивания. В качестве предлагаемых материалов чаще всего выступают композиции на основе  $\text{HfB}_2 - \text{SiC}$  и  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ . Исследование механизмов окисления таких материалов показало, что до 1800°C формируется оксидный слой, состоящий из оксидного ( $\text{ZrO}_2$  или  $\text{HfO}_2$ ) каркаса и окружающей его стеклообразной фазы на основе  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . Однако при температурах выше 2000°C из-за активного испарения  $\text{SiO}$  и  $\text{BO}_x$  происходит деградация материала. Вторая концепция основана на формировании так называемых «высокоэнтропийных систем». В качестве материалов для реализации этой концепции используются твёрдые растворы боридов, нитридов, карбидов или карбоборидов, в металлической подрешетке которых содержится, по меньшей мере, четыре различных элемента – переходных металлов IV-VI групп.

Третья концепция предполагает использование веществ, обладающих исключительно низкой скоростью рецессии в кислороде, таких как иридий (при 2260°C скорость испарения иридия  $5 \cdot 10^{-6}$  см/с). Вследствие этого, иридий рассматривается как перспективный высокоэффективный диффузионный барьер для кислорода в экстремальных условиях

эксплуатации. Анализ опубликованных работ показал, что, к сожалению, аспекты получения и поведение в экстремальных условиях систем, содержащих тугоплавкие карбиды и интерметаллиды на основе тантала (гафния) и иридия, являются малоизученной областью.

Установлено, что применимость монокристаллических керамических систем ограничена из-за их низкой трещиностойкости и низкой устойчивости к термошоку. Единственными из известных в настоящее время материалами, способными решать конструкционные задачи в условиях экстремальных нагрузок и температур свыше  $2000^{\circ}\text{C}$ , являются углерод-углеродные композиционные материалы. Однако они обладают низкой окислительной устойчивостью, поэтому нуждаются в надежной защите от окисления. Существующие в настоящее время решения этой проблемы не удовлетворяют полностью поставленным требованиям.

В рамках диссертационной работы в качестве объектов исследования были выбраны системы на основе  $\text{Hf} - \text{C} - \text{Ir}$  и  $\text{Ta} - \text{C} - \text{Ir}$ . Выбор этих систем был обусловлен их уникальностью с точки зрения тугоплавкости. К сожалению, несмотря на значительный интерес и перспективу, пути и механизмы химических превращений в многокомпонентных системах на основе  $\text{Hf} - \text{C} - \text{Ir}$  и  $\text{Ta} - \text{C} - \text{Ir}$  до сих пор остаются малоизученной областью. В литературе практически не освещены вопросы твердофазного взаимодействия компонентов вышеуказанных систем (карбидов Ta и Hf с иридием) и взаимодействия через газовую фазу с участием транспортных агентов. Отсутствует исследование структуры и фазового состава продуктов в зависимости от метода и условий получения, отсутствует понимание фундаментальной связи «состав – структура – свойства», до настоящего времени отсутствуют сведения об окислительной и абляционной стойкости – важнейших характеристиках сверхвысокотемпературных материалов. Между тем, понимание процессов фазообразования, изучение влияния условий синтеза (температуры, давления и т.д.) и исследование стабильности фазовых границ приводит к возможности управления химическими процессами и целенаправленному созданию материалов и покрытий, отвечающих строгим критериям отбора для экстремальных условий эксплуатации, что обуславливает **актуальность работы**.

**Целью настоящей работы является** синтез, комплексное физико-химическое исследование тугоплавких соединений, образующихся в системах  $\text{Hf} - \text{C} - \text{Ir}$  и  $\text{Ta} - \text{C} - \text{Ir}$ , а также исследование поведения тугоплавких материалов, полученных на их основе, в экстремальных условиях.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

– термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системах  $M - C - F$  ( $M = Hf, Ta$ ) в условиях реакционного осаждения из газовой фазы, в том числе в присутствии  $SiO_2$ , как материала реактора, в широком диапазоне температур (1000 – 1600 К с шагом в 100 градусов) и давлений (1 – 1000 торр с шагом в 1 порядок); выявление оптимальных условий, способствующих получению карбидов тантала и гафния на углероде;

– физико-химическое исследование закономерностей образования тугоплавких соединений в  $(Hf, Ir)$ - и  $(Ta, Ir)$ -содержащих системах в условиях реакционного химического осаждения из газовой фазы; изучение влияния материала реактора на механизмы фазообразования;

– изучение закономерностей твердофазных взаимодействий в системах иридий – карбид гафния и иридий – карбид тантала в интервале температур 1000 – 1600°C;

– изучение поведения тугоплавких  $(Hf, Ir)$ - и  $(Ta, Ir)$ -содержащих материалов в условиях воздействия высокоскоростных потоков плазмы; физико-химическое исследование микроструктуры, элементного и фазового состава материалов до и после окислительных испытаний.

Выполнение поставленных задач необходимо для понимания процессов формирования и реакционной способности твёрдых фаз в системах  $Hf - C - Ir$  и  $Ta - C - Ir$  (карбидов, углерода, иридия и интерметаллических соединений), что является предметом исследования химии твёрдого тела.

### **Научная новизна работы.**

Впервые было проведено термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системах  $M - C - F$  и  $M - C - Si - O - F$  (где  $M = Hf, Ta$ ) в широком диапазоне температур (1000 – 1600 К с шагом в 100 градусов) и давлений (1 – 1000 торр с шагом в 1 порядок), теоретически обоснована возможность проведения реакционного осаждения из газовой фазы в этих системах, показано влияние  $SiO_2$ , как материала реактора, на процессы осаждения, выявлены оптимальные условия для переноса через газовую фазу тугоплавкого металла на углерод.

Разработаны способы получения многослойных покрытий на углеродных подложках на основе  $(Hf, Ir)$ - и  $(Ta, Ir)$ -содержащих систем с использованием метода химического осаждения из газовой фазы при температурах, не превышающих 1000°C. Впервые экспериментально показана принципиальная возможность получения интерметаллических соединений на основе иридия ( $TaIr_3$  и  $HfIrSi$ ) посредством реакционного осаждения тугоплавкого металла ( $Ta$  или  $Hf$ ) на иридий при температурах ниже 1000°C.

Впервые экспериментально показано, что в процессе реакционного осаждения в системах  $M - C - Si - O - F$  ( $M = Hf, Ta$ ) возможно получение

высокочистых кристаллов оксидов и оксифторидов металлов, обладающих люминесцентными свойствами.

Проведено детальное изучение твердофазного взаимодействия в системах  $M-C-Ir$  (где  $M = Hf, Ta$ ) в диапазоне температур  $1000 - 1600^\circ C$ . Установлено образование в системах твердых растворов на основе структур  $MIr_3$  с областями гомогенности  $70,8 - 77,1$  ат. %  $Ir$  для  $HfIr_{3\pm x}$  и  $74,1 - 75,9$  ат. %  $Ir$  для  $TaIr_{3\pm x}$ .

Разработан способ получения  $(Hf, Ir)$ - и  $(Ta, Ir)$ -содержащих материалов, обладающих высокой окислительной и абляционной стойкостью при температурах  $2000^\circ C$  и выше в высокоскоростных потоках плазмы.

### **Практическая значимость работы.**

Результаты, полученные в теоретической части работы, содержащей термодинамическое моделирование систем  $M-C-F$  и  $M-C-Si-O-F$  ( $M = Hf, Ta$ ), могут быть использованы при разработке технологических процессов получения тугоплавких соединений гафния и тантала методом химического осаждения из газовой фазы.

Разработанные методики синтеза систем  $M-C$  и  $M-C-Ir$  ( $M = Hf, Ta$ ) могут быть использованы для формирования многослойных покрытий на углеродсодержащих подложках со сложной геометрией.

Разработана и запатентована методика получения монокристаллов моноклинового  $HfO_2$ . Экспериментальные результаты, полученные для системы  $Ta-C-Si-O-F$  могут быть использованы для получения  $Ta_2O_5$  и оксифторидных соединений тантала. Полученные результаты могут быть востребованы в оптической отрасли.

Результаты, полученные при исследовании высокотемпературного взаимодействия в системах тугоплавкий карбид – иридий, представляют интерес для создания высокотемпературной антиокислительной защиты. Разработанная методика получения материала с высокой окислительной стойкостью в экстремальных условиях (более  $2000^\circ C$  в окислительной среде) адаптирована для применения в промышленности. Разработаны Технологическая инструкция и Директивный технологический процесс. Получено Ноу-хау (2016 г.).

**Методология и методы диссертационного исследования.** В работе использовались два принципиально разных подхода к формированию и исследованию тугоплавких соединений систем  $M-C-Ir$  ( $M = Hf, Ta$ ). Первый подход – осаждение из газовой фазы. В рамках подхода было проведено предварительное термодинамическое моделирование гетерогенных систем  $M-C-F$  и  $M-C-Si-O-F$  ( $M = Hf, Ta$ ). Для экспериментального получения тугоплавких соединений переходных металлов и иридия были разработаны способы, основанные на

последовательном осаждении карбидов или интерметаллидов гафния или тантала методом реакционного осаждения из газовой фазы (RCVD) и осаждении иридия методом химического осаждения из паровой фазы летучих металлоорганических соединений-предшественников (MOCVD) на углеродную подложку. Второй подход – высокотемпературный твердофазный синтез. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовался комплекс современных методов исследования, включающий: рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием программного комплекса для качественного и количественного определения фаз, а также определение структурных параметров фаз на основе полнопрофильного анализа дифрактограмм; сканирующую электронную микроскопию высокого разрешения (СЭМ) с элементным анализом, проводимым с использованием метода энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС); спектроскопию комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия). Изучение абляционных свойств полученных систем проводили с использованием плазмотрона.

**На защиту выносятся следующие положения:**

– В гетерогенной системе  $M - C - F$  ( $M = Hf, Ta$ ) осуществляется односторонний химический транспорт тугоплавкого металла в форме низших фторидов через газовую фазу с образованием карбидной фазы  $MC$ , что вытекает из экспериментальных результатов и данных термодинамического моделирования в интервале температур  $T = 1100 - 1600$  К и давлений  $P_{общ} = 1 - 1000$  торр;

– Участие материала реактора ( $SiO_2$ ) приводит к возникновению в системе  $M - C - Si - O - F$  ( $M = Hf, Ta$ ) ряда дополнительных последовательно-параллельных процессов химического транспорта, приводящих к формированию конденсированных фаз оксидов, оксифторидов и силицидов переходных металлов;

– Механизм формирования конденсированных фаз  $TaIr_3$ ,  $HfIrSi$  и  $IrSi$  в условиях реакционного осаждения из газовой фазы в гетерогенных системах  $M - Ir - C - Si - O - F$  ( $M = Hf, Ta$ ), предложенный на основе данных термодинамического моделирования и экспериментального осуществления процесса;

– Твердофазное взаимодействие иридия с тугоплавкими карбидами гафния и тантала приводит к формированию твёрдых растворов на основе  $MIr_{3\pm x}$  ( $M = Hf, Ta$ ) с выделением свободного графитизированного углерода. Границы области гомогенности интерметаллических твердых растворов составляют для  $HfIr_{3\pm x}$  70,8 – 77,2 % ат. Ir, а для  $TaIr_{3\pm x}$  74,1 – 75,9 % ат. Ir;

– Результаты испытаний окислительной устойчивости материалов ( $Hf, Ir$ ) – и ( $Ta, Ir$ ) – содержащих систем в условиях скоростного потока плазмы ( $T = 2000 - 2200^\circ C$ ).

### **Личный вклад автора.**

Поиск, анализ и обобщение литературных данных были проведены автором самостоятельно. Термодинамическое моделирование многокомпонентных гетерогенных систем, обработка и анализ полученных в процессе моделирования данных были выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Подготовка и проведение большей части химических экспериментов проводилось лично автором или при его непосредственном участии. Разработка плана исследования, анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами.

**Апробация работы.** Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных российских и международных конференциях: Школе-конференции посвящённой памяти проф. С.В. Земскова (Новосибирск, 2013), LI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2014), Ежегодной науч. Конференции ИХТТМ СО РАН на конкурсе работ молодых учёных (Новосибирск, 2014), Международной конференции по применению технологической поверхности в науке и промышленности INTERFINISH-2014 (Новосибирск, 2014), 9 семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2014), 16-й ежегодной конференции YUCOMAT-2014 (Herceg-Novi, Montenegro, 2014), Всероссийской научной конференции молодых учёных «Наука Технологии Инновации» (Новосибирск, 2014), Japan-Russia Joint Seminar “Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure” (Sendai, Japan, 2015), международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надёжных конструкций» (Томск, 2015), II Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015), X Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (Троицк, Москва, 2016), объединённой конференции Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016 и XI семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016), Russia-Japan Conference “Advanced materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures” (Новосибирск, 2016), XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016), 4-м семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения-2017» (Новосибирск, 2017), XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов с международным участием «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017).



### **Публикации по теме диссертации.**

По теме диссертации опубликовано 26 работ, из них 7 статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК РФ и международную систему научного цитирования Web of Science, и 19 тезисов и статей в сборниках трудов российских и международных конференций. Получен патент РФ № 2631080 (приоритет 24.03.2016).

### **Степень достоверности результатов исследований.**

Достоверность результатов диссертационной работы определяется следующими факторами: воспроизводимостью экспериментальных результатов осаждения из газовой фазы и согласованностью с данными термодинамического моделирования; воспроизводимостью экспериментальных результатов твердофазного синтеза; согласованностью данных исследования, полученных независимыми современными методами. Основные результаты исследований прошли апробацию на российских и международных конференциях и опубликованы в международных рецензируемых научных журналах.

### **Соответствие специальности 02.00.21 – химия твердого тела.**

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», п. 2 «Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов», п. 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов», п. 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов», п. 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» паспорта специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

### **Структура и объём работы.**

Диссертационная работа состоит из введения и семи глав (литературный обзор, термодинамическое моделирование, экспериментальная часть и четыре главы по обсуждению результатов), выводов по диссертационной работе, списка цитируемой литературы, содержащего 437 наименования, и приложений. Работа изложена на 205 страницах, содержит 7 таблиц (в том числе 2 таблицы Приложения) и 83 рисунка.

Диссертационная работа была выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН в лаборатории химического материаловедения в соответствии с государственным заданием ФАНО России, а также при поддержке гранта РФФИ № 16-33-00613 «мол\_а», гранта РНФ № 18-19-00075, гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2938.2014.3, программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН № И-5.2.1, программы фундаментальных исследований РАН № И-38, договоров между АО «ЦНИИСМ» и ИХТТМ СО РАН шифр "Прочность", АО «ЦНИИСМ» и ИХТТМ СО РАН шифр «Бурьян».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В **Первой главе** диссертации представлен литературный обзор по известным системам М-С, Ir-С, М-Ir и М-С-Ir (М = Hf, Ta). Рассмотрены физико-химические свойства и методы получения карбидов тантала и гафния, иридия и интерметаллических соединений иридия и переходных металлов (гафния и тантала). В конце обзора сформулирована необходимость фундаментальных исследований для формирования целостного представления об образовании тугоплавких соединений (карбидов и интерметаллидов) в системах М – С – Ir, их реакционной способности и поведения материалов, полученных на их основе, в экстремальных условиях.

**Вторая глава** описывает термодинамическое моделирование гетерогенных систем М – С – F и М – С – Si – O – F (М = Hf, Ta) в широком интервале температур (1100 – 1600К) и давлений (1 – 1000 торр). Показано, что в системах металл (Hf или Ta) – углерод – фтор возможен химический транспорт металлов на углерод с образованием карбидов. Основными переносчиками являются низшие фториды металлов, относительное содержание которых растёт с увеличением температуры и общего давления в системе (рисунок 1). Установлено, что массоперенос вещества к зоне “С” в системе Hf – С – F выше, чем в системе Ta – С – F.

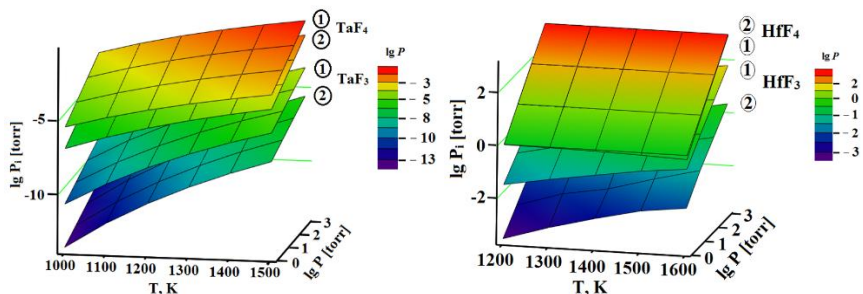
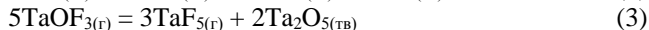
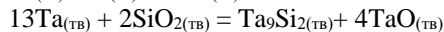
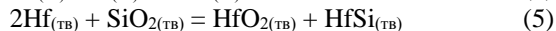


Рисунок 1. Равновесное содержание фторидов MF<sub>4</sub> и MF<sub>3</sub> (M = Hf, Ta) в газовой фазе в зоне “М” (1) и в зоне “С” (2) для систем Ta – С – F (а) и Hf – С – F (б)

Результаты моделирования гетерогенных систем M – C – Si – O – F показывают, что присутствие SiO<sub>2</sub> (материала реактора) приводит к снижению массопереноса в танталсодержащей системе. В то же время, присутствие SiO<sub>2</sub> не оказывает существенного влияния на химический транспорт в гафнийсодержащей системе. Основные химические процессы, происходящие в системе с танталом, можно представить брутто-реакциями 1-3.



Аналогично, для системы Hf – C – Si – O – F, основные химические процессы можно представить брутто-реакциями 4 и 5.



На основании результатов термодинамического моделирования, были предложены схемы основных процессов химического транспорта, протекающих в системах M – C – F и M – C – Si – O – F (рисунок 2 а и б, соответственно).

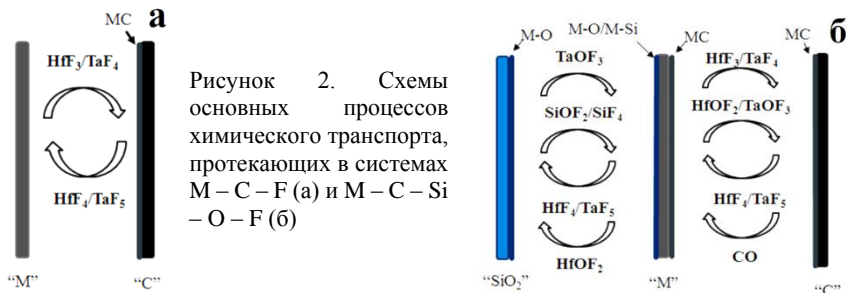


Рисунок 2. Схемы основных процессов химического транспорта, протекающих в системах M – C – F (а) и M – C – Si – O – F (б)

В Главе 3 описаны исходные вещества и экспериментальные методики, применяемые для получения и физико-химического исследования тугоплавких соединений систем Hf-C-Ir и Ta-C-Ir.

Морфология образцов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ) с использованием сканирующих микроскопов TM-1000 (Hitachi Ltd., Япония) и MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Микроскопы оснащены оборудованием для проведения энергодисперсионного анализа SwiftED-TM и INCA Energy 450 XMax 80 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Великобритания), соответственно. Для определения элементного состава были приготовлены шлифы образцов. Образцы фиксировали в эпоксидной смоле, разрезали и шлифовали алмазной суспензией (MonoSyn Duo, Synercon, Германия). Коэффициент вариации для ЭДС анализа, характеризующий воспроизводимость одного определения, оценивается  $\sim 1\%$  в случае содержания компонентов более 10%.

Регистрация дифрактограмм проводилась на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ ). Дифрактометр оснащён одномерным детектором Lynx-Eye и  $\text{K}_\beta$  фильтром. Съёмка обзорных дифрактограмм проводилась в диапазоне  $2\Theta = 10 - 90^\circ$ . Для изучения твердофазного взаимодействия в смесях монокарбидов с иридием съёмка проводилась в диапазоне  $2\Theta = 30 - 130^\circ$ . Фазовый анализ (РФА) проводился при помощи программного комплекса DIFFRAC<sup>plus</sup> с использованием базы данных ICDD PDF 2 (2010 г). Уточнение параметров элементарных ячеек и размеров кристаллитов проводили по полнопрофильному методу Ритвелда с помощью программы TOPAS 4.2. Данные о структурах фаз были взяты из базы данных ICSD (1998 г).

Спектры комбинационного рассеивания (КР) записывали на спектрометре RFS 100/S (Bruker), оснащённом Nd-YAG лазером с длиной волны 1064 нм. Мощность лазерного излучения 100 мВт. Образцы порошков составов  $\text{MC:Ir (Hf, Ta)} = 1:3$  предварительно смешивались с  $\text{KBr}$  в соотношении 1:50. Обработка спектров проводилась с помощью программного обеспечения Fityk 0.9.8. Пики описывались профилями функций Войта. Накопление спектров проводилось 7 часов для увеличения отношения сигнал/шум.

Для приготовления образцов использовали два подхода. Первый подход – осаждение из газовой фазы комплексных тугоплавких покрытий. Подход содержал два различных экспериментальных варианта осуществления процессов (рисунок 3).

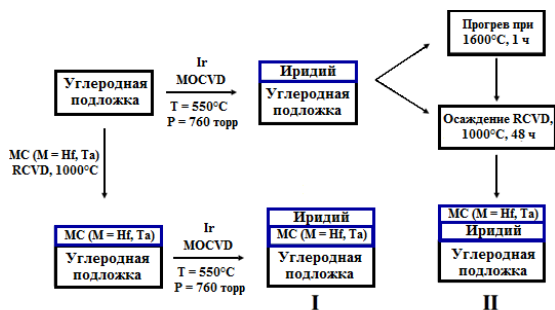


Рисунок 3. Совокупность экспериментальных вариантов осуществления процессов осаждения комплексных покрытий на углеродные подложки

Путь **I** отражает последовательность осаждения комплексных покрытий: углеродная подложка – RCVD покрытие из тугоплавких соединений переходных металлов (карбидов гафния или тантала) – иридиевое покрытие, полученное MOCVD методом.

Путь **II** отражает последовательность осаждения комплексных покрытий: углеродная подложка – иридиевое покрытие, полученное MOCVD методом – RCVD покрытие из тугоплавких соединений переходных металлов (карбидов и интерметаллидов гафния или тантала). Осаждение иридия методом MOCVD проводилось в ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева в лаборатории д.х.н. Н.Б. Морозовой.

Второй подход к получению тугоплавких соединений в системах М – С – Ir основан на твердофазном взаимодействии иридия и карбидов гафния или тантала.

Результаты исследования и их обсуждение представлены в **Главах 4 – 7**.

**Глава 4** посвящена описанию получения и физико-химического исследования комплексных покрытий на углеродных подложках, осаждённых в последовательности «RCVD покрытие из тугоплавких соединений переходных металлов (гафния и тантала) – MOCVD иридиевое покрытие». Показано, что в системах М – С – F и М – С – Si – O – F (M = Hf, Ta) на углеродной подложке формируются покрытия из карбидов. Обнаружено, что состав карбидов сдвигается к нижней границе области гомогенности с увеличением времени экспозиции:  $TaC_x$  ( $x = 1,0 - 0,86$ ) и  $HfC_y$  ( $y = 0,98 - 0,80$ ) (рисунок 4). В системе Ta – С – F также образуется  $Ta_2C$  фаза. Показано, что в процессе реакционного осаждения происходит формирование сплошных, однородных, зернистых покрытий на всей поверхности углеродной подложки (рисунок 5).

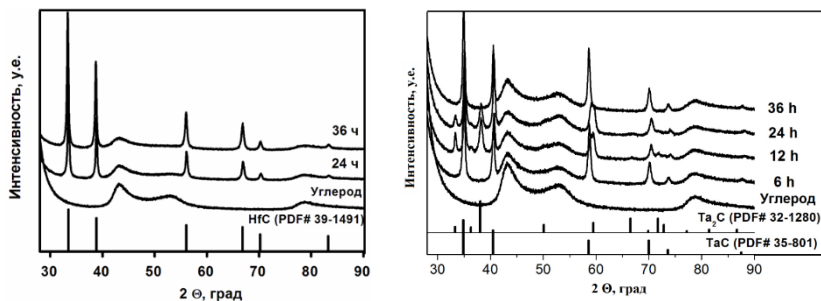


Рисунок 4. РФА карбидных покрытий, полученных в системах Hf – C – F (а) и Ta – C – F (б)

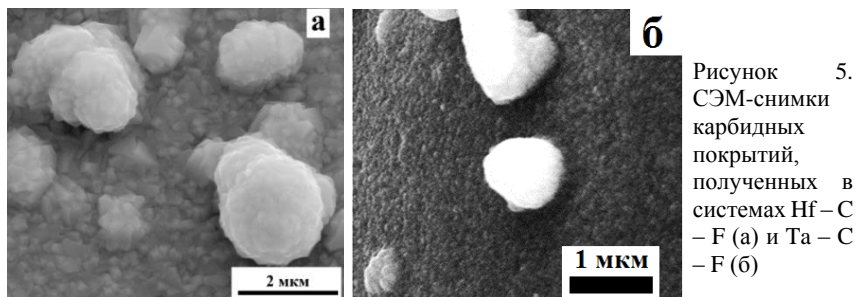


Рисунок 5. СЭМ-снимки карбидных покрытий, полученных в системах Hf – C – F (а) и Ta – C – F (б)

Обнаружены фазы на металлической стружке – карбиды, оксиды и силициды тантала или гафния, на углеродной подложке – карбиды, а на стенках реактора – оксиды, фториды и оксифториды тантала или гафния. Образование вышеуказанных фаз в различных частях реактора согласуется с результатами термодинамического моделирования.

Осуществление процесса RCVD в системах M – C – Si – O – F приводит к образованию кристаллов оксидов ( $\text{HfO}_2$  или  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) и оксифторидов ( $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ ). Методом RCVD в системе Hf – C – Si – O – F при температуре ниже  $1000^\circ\text{C}$  впервые (подтверждено патентом РФ №2631080, от 24.03.2016) были получены высокочистые (99,99%) прозрачные пластинчатые кристаллы моноклинного  $\text{HfO}_2$  длиной до 2 см с ориентацией, перпендикулярной направлению  $[001]$ . Отличительной особенностью кристаллов моноклинного  $\text{HfO}_2$  является способность к фотолюминесценции в видимом диапазоне при возбуждении УФ излучением (рисунок 6 а). В системе Ta – C – Si – O – F были получены осаждением на подложках различной природы кристаллы орторомбического  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , имеющие преимущественную ориентацию. В частности, на подложке из монокристаллического  $\text{HfO}_2$  кристаллы  $\text{Ta}_2\text{O}_5$

ориентированы параллельно поверхности (рисунок 6 б). На основании результатов термодинамического моделирования были предложены схемы образования  $Ta_2O_5$  и оксифторидов тантала, а также  $HfO_2$ . Схема включает взаимодействие газовой фазы, содержащей фториды переходных металлов, с материалом реактора ( $SiO_2$ ), транспорт оксифторидов  $TaOF_3$  или  $HfOF_2$  через газовую фазу и последующее их разложение с образованием оксидов.

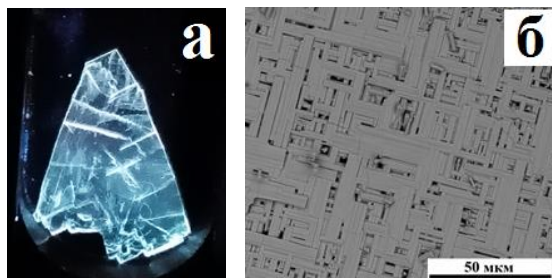


Рисунок 6. Фотография кристалла  $m-HfO_2$ , при возбуждении УФ светом  $\lambda = 4.43$  эВ (а). СЭМ-снимок поверхности кристалла  $HfO_2$  (б) с кристаллами  $Ta_2O_5$ , ориентированными параллельно поверхности

Для формирования комплексного тугоплавкого покрытия было осуществлено послойное осаждение на углеродную подложку сначала карбидного слоя (RCVD методом), а затем иридиевого покрытия (путь I). Установлено, что при температуре осаждения иридия на карбидное покрытие ( $550^\circ C$ ) образование интерметаллических соединений не происходит. На рисунке 7 представлены СЭМ снимки сечения комплексного покрытия иридий/МС ( $M = Ta, Hf$ ). Наблюдается хорошая адгезия между иридием и карбидным покрытием. Слой полученного комплексного покрытия является однородным и имеет толщину  $\sim 600$  нм (Ir/TaC) – 1 мкм (Ir/HfC). При подготовке сечения покрытия отслаиваются от углеродных подложек, что свидетельствует о слабых адгезионных силах на границе «карбид-углерод». Как следствие, в экстремальных условиях температур и агрессивной среды они демонстрируют лишь умеренную абляционную стойкость.

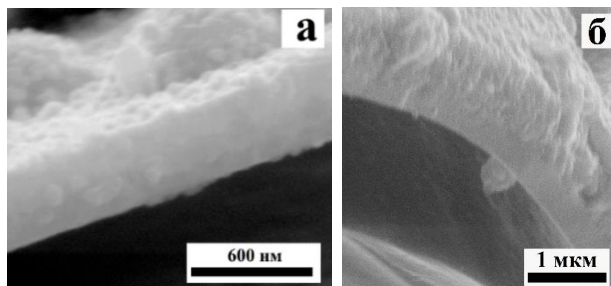


Рисунок 7. СЭМ снимки сечения комплексного покрытия Ir/TaC (а) и Ir/HfC (б) на углеродной подложке

В **главе 5** обсуждаются результаты получения комплексных покрытий на углеродных подложках, полученных в последовательности «MOCVD иридиевое покрытие – RCVD покрытие из тугоплавких соединений гафния и тантала» (путь II). На первой стадии были получены иридиевые покрытия на углеродных подложках (рисунок 8 а). Показано, что размеры зёрен достигают 1 мкм. На поверхности покрытия также наблюдаются агломераты частиц, поры, трещины и в некоторых случаях отслаивание покрытия. В результате термической обработки при 1600°C происходит коалесценция иридиевых зёрен на поверхности углеродной подложки (рисунок 8 б) и образование округлых крупных частиц. Этот факт объясняется тем, что температура обработки превышает температуру рекристаллизации (~700 – 800°C) и температуру Таммана (1110°C) для иридия.

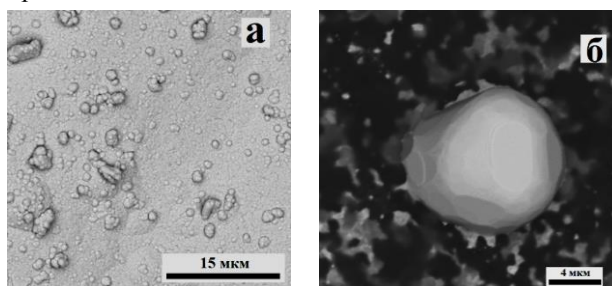


Рисунок 8. MOCVD иридиевое покрытие на плоской углеродной подложке до (а) и после 1600°C (б)

Для формирования комплексного тугоплавкого покрытия на иридиевое покрытие проводили осаждение тугоплавких соединений тантала и гафния методом RCVD. Осаждение проводили при 1000°C в системах M – C – Si – O – F (M = Hf, Ta). Методом РФА было показано, что в системе с гафнием формируются фазы HfC, IrSi и HfIrSi. В системе с танталом формируются фазы TaC, TaIr<sub>3</sub> и Ta<sub>2</sub>C, также наблюдается наличие незначительных количеств Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и IrSi (~1%). Формирование интерметаллических и карбидных фаз обусловлено взаимодействием низших фторидов гафния (тантала) и кремния с иридием и углеродом (рисунок 9). Образование Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> объясняется разложением на поверхности молекул TaOF<sub>3</sub>, образующихся в результате взаимодействия TaF<sub>5</sub> с материалом реактора. Обнаружено, что покрытия, формирующиеся в системе с гафнием, состоят из мелких зёрен, в то же время в

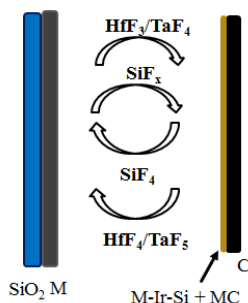


Рисунок 9. Общая схема фазообразования в системе M – Ir – C – Si – O – F (M = Hf, Ta). SiF<sub>x</sub> – низшие фториды кремния



танталсодержащей системе покрытия состоят из кристаллов с высоким аспектным отношением (рисунок 10).

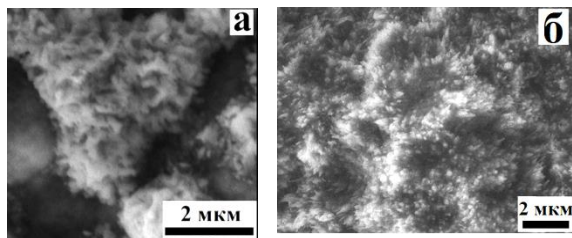


Рисунок 10. СЭМ снимки в режиме SE комплексного покрытия, полученного в системах Hf – C – Si – O – F (а) и Ta – C – Si – O – F (б)

Комплексные покрытия, полученные по схеме II, имеют неоднородную поверхность, обусловленную рекристаллизацией и коалесценцией иридиевых зёрен в процессе осаждения тугоплавких соединений тантала и гафния, и малую толщину (не более 1 – 2 мкм). Вышеуказанные параметры и свойства комплексных покрытий, полученных по схеме II, определяют невысокую абляционную стойкость в экстремальных условиях, так же, как и покрытия, полученные по схеме I.

Согласно литературным данным, наиболее предпочтительными материалами для экстремальных условий эксплуатации считаются сверхвысокотемпературные материалы (карбиды, бориды и нитриды переходных металлов), а также оксиды. Однако, интерметаллические соединения, например, на основе иридия, тоже обладают высокими температурами плавления и высокой окислительной стойкостью. Наибольший интерес представляет способ получения интерметаллидов на основе гафния (тантала) и иридия путем твердофазного взаимодействия соответствующих карбидов с иридием. К сожалению, закономерности формирования интерметаллических соединений в ходе таких реакций практически не изучены.

**Глава 6** описывает исследование твердофазного взаимодействия тугоплавких карбидов тантала и гафния с иридием в интервале температур 1000 – 1600°C. Установлено, что в системе HfC-Ir происходит формирование твёрдых растворов  $\text{HfIr}_{3\pm x}$ , имеющих область гомогенности по данным РФА и элементного анализа 70,8 – 77,2% ат. Ir. Других интерметаллических фаз обнаружено не было. Первые свидетельства появления фазы  $\text{HfIr}_{3\pm x}$  регистрируются уже при 1000 – 1100°C (рисунок 11).

Обнаружено, что TaC взаимодействует с иридием аналогичным образом, однако область гомогенности твёрдых растворов TaIr<sub>3±x</sub> существенно уже (74,1 – 75,9% ат. Ir). В процессе твердофазного взаимодействия формируются твердые растворы замещения на основе иридия (Ir(Hf) и Ir(Ta)) и выделяется графитизированный углерод в свободном виде, регистрируемый методами КР-спектроскопии (рисунок 12) и СЭМ, что свидетельствует об отсутствии формирования тройных соединений в системах М – С – Ir (М = Hf, Ta). На основании совокупности данных РФА и СЭМ/ЭДС анализа, а также КР-спектроскопии, можно полагать, что взаимодействие в обеих системах происходит по реакции 6.

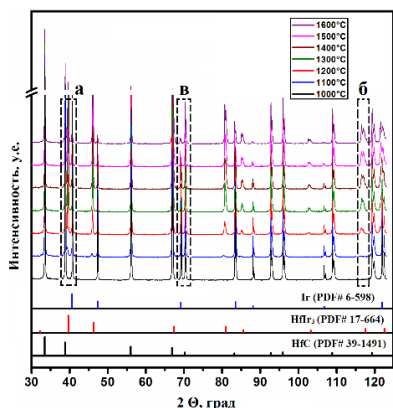


Рисунок 11. Данные РФА смесей HfC:Ir состава 1:1 в зависимости от температуры: а – появление рефлекса 111, имеющего максимальную интенсивность для структуры HfIr<sub>3</sub>; б – расщепление рефлекса 331 для фазы HfIr<sub>3±x</sub> вследствие образования твёрдых растворов. Пунктирная линия соответствует положению пика HfIr<sub>3</sub> стехиометрического состава; в – K<sub>α1</sub> и K<sub>α2</sub> компоненты рефлекса 222 для фазы HfC и смещение положения рефлекса 220 иридия в область меньших углов 2θ

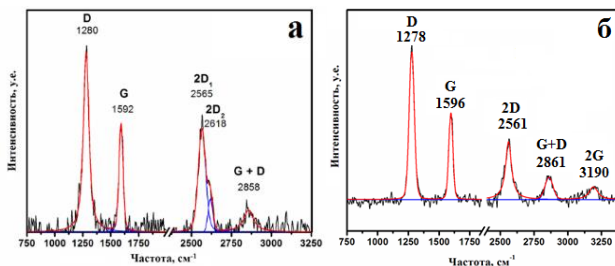
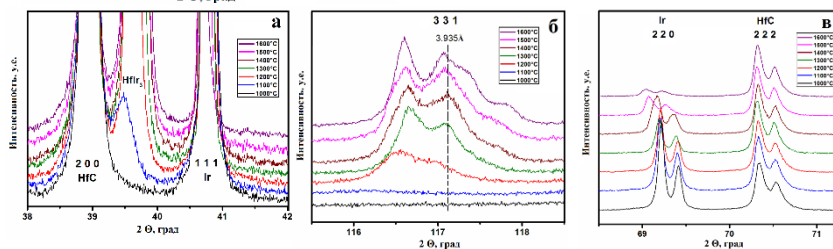


Рисунок 12. КР спектры образцов HfC-Ir (а) и TaC:Ir (б) (1600°C, τ = 1 ч)

Были уточнены фазовые диаграммы систем Hf – C – Ir и Ta – C – Ir (рисунок 13).

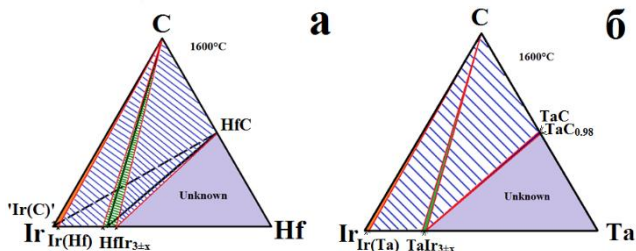
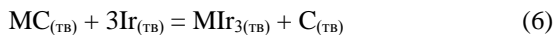


Рисунок 13. Изотермическое сечение тройной системы Hf – C – Ir (а) и Ta – C – Ir (б)

В **главе 7** описано исследование окислительной и абляционной устойчивости материалов, основным компонентом которых являются интерметаллиды на основе гафния (тантала) и иридия. Для изучения были приготовлены образцы, содержащие кремний в качестве спекающей добавки. Согласно данным СЭМ, поверхность полученного материала является газоплотной. По данным элементного анализа, образцы содержат в своём составе  $MIr_3$ , MC и IrSi фазы (рисунок 14). В гафнийсодержащем образце обнаружен в незначительном количестве  $HfO_2$ , что объясняется наличием примеси кислородсодержащих фаз в кремнии.

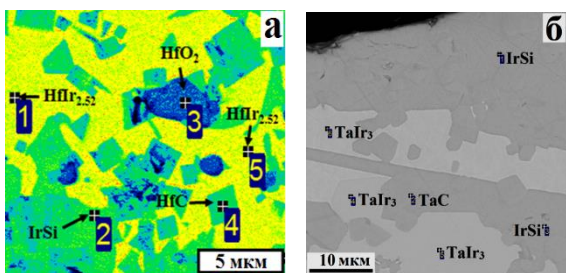


Рисунок 14. СЭМ снимки и ЭДС анализ поперечного сечения образцов материала HfC-Ir (а) и материала TaC-Ir (б)

Испытания абляционной устойчивости материалов проводили в струе плазматрона. Образец располагался перпендикулярно струе плазмы. Температура на поверхности образца измерялась пирометром. Время испытания гафнийсодержащего образца составило 1000 с при 2200°C, а танталсодержащего образца – 140 с при 2000°C.

В результате испытания на поверхности гафнийсодержащего образца произошло образование хрупкого слоя белого цвета. Согласно данным РФА (рисунок 15), в составе окисленного слоя присутствуют  $HfO_2$  и иридий. Установлено, что поверхностный окисленный слой состоит из параллельно расположенных слоёв  $HfO_2$ . Толщина окисленного слоя составляет ~100

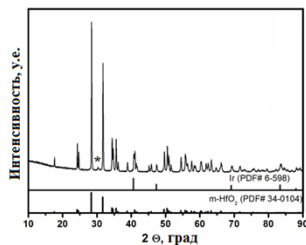


Рисунок 15. РФА порошка, полученного из окисленного слоя гафнийсодержащего материала (\* – рефлекс c-HfO<sub>2</sub>)

Согласно данным РФА (рисунок 16 а), в центральной части образца обнаруживаются δ-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> гексагональной модификации, а также исходные компоненты, TaC и TaIr<sub>3</sub>. СЭМ-снимки сечения образца (рисунок 16 б) показали, что структура танталсодержащего образца после окисления подобна таковой для гафнийсодержащего образца.

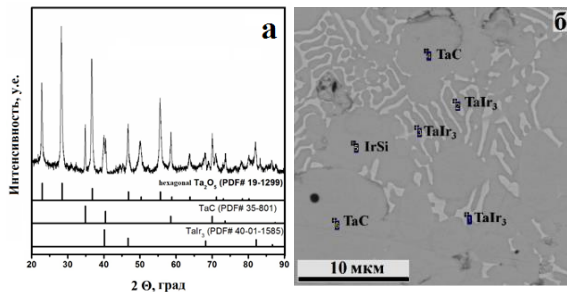


Рисунок 16. РФА центральной части танталсодержащего образца после окисления (а) и СЭМ/ЭДС снимок поперечного сечения образца (б)

Таким образом, благодаря особой микроструктуре, отсутствию пор и низкой скорости окисления иридийсодержащих компонентов, обе системы демонстрируют удовлетворительную абляционную устойчивость, причем гафнийсодержащая система выдерживает более длительное воздействие при более высокой температуре.

## ВЫВОДЫ

1. На основании термодинамического моделирования систем М – С – F (М = Hf, Ta) в широком интервале температур и давлений показано, что (i) возможен химический транспорт тугоплавкого металла через газовую фазу на углерод с образованием карбидов; (ii) химический перенос углерода в системах пренебрежимо мал по сравнению с переносом металла; (iii)

перенос осуществляется в форме низших фторидов металлов; (iv) массоперенос тантала через газовую фазу существенно меньше, чем гафния.

2. На основании термодинамического моделирования систем  $M - C - Si - O - F$  ( $M = Hf, Ta$ ) в широком интервале температур и давлений показано, что (i) присутствие  $SiO_2$  оказывает существенное влияние на химический транспорт тантала, но мало влияет на химический перенос гафния через газовую фазу; (ii) в обеих системах осуществляются параллельно протекающие процессы переноса кислорода в виде оксифторидных соединений металлов и  $CO$ , кремния в виде фторидов и углерода в виде  $CO$ .

3. Экспериментально подтверждены основные результаты термодинамического моделирования  $M - C - F$  и  $M - C - Si - O - F$  ( $M = Hf, Ta$ ). Показано, что состав образующихся в процессе RCVD карбидов зависит от времени осаждения и меняется в пределах области гомогенности. Метод RCVD позволяет получать однородные сплошные покрытия из тугоплавких карбидов тантала и гафния на углеродных подложках при температуре  $1000^\circ C$  и ниже. Покрытия имеют толщину до 1 мкм и состоят из зёрен субмикронного размера. Разработан низкотемпературный ( $1000^\circ C$ ) способ получения монокристаллов  $HfO_2$  моноклинной модификации на основе RCVD процесса, осуществляемого в системе  $Hf - C - Si - O - F$ .

4. Разработаны низкотемпературные (ниже  $1000^\circ C$ ) подходы, основанные на RCVD и MOCVD методах, позволяющие получать комплексные покрытия последовательным чередованием слоёв тугоплавкого соединения переходного металла (Ta или Hf) и иридия. Впервые получены комплексные покрытия на углеродных подложках, отличающимися чередованием слоёв: (1) RCVD покрытие из карбидов тантала и гафния – MOCVD покрытие из иридия; (2) MOCVD покрытие из иридия – RCVD покрытие из карбидов и интерметаллидов тантала и гафния. Способ позволяет получать равномерные сплошные покрытия толщиной до 1,5 мкм. RCVD методом впервые получены интерметаллические соединения на основе иридия,  $HfIrSi$  и  $TaIr_3$ , при таких низких температурах, как  $1000^\circ C$ . Установлено, что формирование интерметаллических соединений иридия происходит вследствие взаимодействия иридия с фторсодержащими соединениями кремния и переходных металлов (гафния или тантала)

5. Изучены процессы твердофазного взаимодействия в системах  $MC - Ir$  в интервале температур  $1000 - 1600^\circ C$ . В процессе взаимодействия карбидов с иридием образуются твердые растворы замещения  $MIr_{3\pm x}$  ( $M = Hf, Ta$ ) и выделяется свободный графитоподобный углерод. В ходе реакции также формируются твёрдые растворы замещения на основе иридия  $Ir(M)$ . Совокупность полученных данных позволила уточнить тройные фазовые диаграммы систем  $Hf - C - Ir$  и  $Ta - C - Ir$ .

6. Разработаны новые сверхвысокотемпературные материалы на основе интерметаллидов  $TaIr_3$  и  $HfIr_3$ . С помощью комплексного физико-химического исследования образцов до и после окисления установлено, что системы проявляют большую устойчивость в потоках плазмы при  $2000^\circ\text{C}$  и выше в воздушной среде. Данные материалы могут быть рекомендованы для экстремальных условий эксплуатации.

### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

#### **Статьи в рецензируемых журналах:**

1. Baklanova, N.I. The effect of heat treatment on the tensile strength of the iridium-coated carbon fiber/ N.I. Baklanova, V.V. Lozanov, N.B. Morozova, A.T. Titov // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 578. – P. 148–155.
2. Lozanov, V.V. Microstructure and phase composition of tantalum carbide coatings grown by reactive chemical vapor deposition/ V.V. Lozanov, S.V. Sysoev, N.I. Baklanova // *Inorganic Materials*. – 2015. – Vol. 51, №7. – P. 679–684.
3. Lozanov, V.V. Gas-phase deposition of complex high-melting coatings on carbon fiber material/ V.V. Lozanov, N.I. Baklanova, N.B. Morozova // *Journal of Structural Chemistry*. – 2015. – Vol. 56, № 5. – P. 900–906.
4. Lozanov, V.V. Thermodynamic modeling and preparation of hafnium carbide coatings in the hafnium–carbon–fluorine system/ V.V. Lozanov, S.V. Sysoev, N.I. Baklanova // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52, №7. – P. 661–668.
5. Lozanov, V.V. Crystal growth and luminescence properties of reactive CVD-derived monoclinic hafnium dioxide/ V.V. Lozanov, N.I. Baklanova, V.R. Shayapov, A.S. Berezin // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – Vol. 16. – P. 5283–5293.
6. Lozanov, V.V. Thermodynamic simulation and experimental investigation of reactive chemical vapor deposition in the Ta–C–Si–O–F system/ V.V. Lozanov, N.I. Baklanova, D.A. Pirayzev // *Journal of Structural Chemistry*. – 2017. – Vol. 58, №8. – P. 1477–1483.
7. Lozanov, V.V. New Ablation-Resistant Material Candidate for Hypersonic Applications: Synthesis, Composition, and Oxidation Resistance of  $HfIr_3$ -Based Solid Solution/ V.V. Lozanov, N.I. Baklanova, N.V. Bulina, A.T. Titov // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – P. 13062–13072.

#### **Тезисы докладов и статьи в сборниках трудов конференций:**

1. Лозанов В.В., Гнидан К.А., Доровских С.И. Микроструктура и механические свойства углеродных волокон с иридиевым покрытием// Неорганические соединения и функциональные материалы: прогр. и тез. докл. Школы-конф. посвящ. памяти проф. С.В. Земскова – Новосибирск, 2013. – С. 79.
2. Бакланова Н.И., Морозова Н.Б., Лозанов В.В. Высокотемпературные защитные покрытия для углеродсодержащих материалов // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: тез. докл. XX Междунар. науч.-тех. конф. – Обнинск, 2013. – С. 227-228.
3. Лозанов В.В. Получение и физико-химическое исследование покрытий на основе тугоплавких карбидов и иридия на углеродных подложках / Студент и

научно-технический прогресс: тез. докл. ЛП Междунар. науч. студ. конф. 11 – 18 апреля 2014г. – Новосибирск, 2014. – С. 135.

4. Сысоев С.В., Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Термодинамический расчёт гетерогенных равновесий в системе Ta-C-F // Термодинамика и материаловедение: тез. докл. 9 семинара СО – УрО РАН 30 июня – 4 июля 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 35.

5. Lozanov V.V., Baklanova N.I.. Microstructure and phase composition of tantalum and hafnium carbide coatings // Book of abstracts INTERFINISH-SERIA 2014 June 30 – July 4 2014 г. – Novosibirsk, 2014. – P. 61.

6. Lozanov V.V., Sysoev S.V., Baklanova N.I. The formation of refractory carbides in the ternary heterogeneous Me-C-F system// Book of abstracts YUCOMAT-2014 September 1 – 5 2014 г. – Herceg-Novi, Montenegro, 2014. – P.59.

7. Лозанов В.В. Карбидообразование в системе Ta – C – F// Наука Технологии Инновации: мат. Всерос. науч. конф. молод. ученых 02-06 декабря 2014 г. в 11 ч., ч.4 – Новосибирск, 2014. – С. 167–171.

8. Lozanov V., Sysoev S., Baklanova N. The theoretical and Experimental Study of the RCVD-derived TaC coatings// Program and Abstracts JAPAN-RUSSIA Joint Seminar “Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure” March 9-10 2015 г. – Sendai, Japan, 2015. – P. 43.

9. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Морозова Н.Б. Исследование влияния высокотемпературной обработки на прочность углеродных волокон с иридиевым покрытием //Сборник тезисов Междунар. конф. «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надёжных конструкций» 21-25 сентября 2015г. – Томск, 2015. – С. 154.

10. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Твердофазное взаимодействие в системе тугоплавкий карбид – иридий //Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов: Тез. докл. II Всеросс. конф. (с междунар. участием) 25 – 28 октября 2015 г., Новосибирск. / Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. – С. 71.

11. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Физико-химическое изучение формирования интерметаллидов иридия// Химические проблемы современности: Сборник докл. II Междунар. науч. конф. студ. асп. и мол. учёных 16 – 18 мая 2016 г., г. Донецк, Украина/ Донецкий национальный технический университет. – Ростов-на-Дону: Изд. Южного федерального ун-та., 2016. – С. 66–67.

12. Лозанов В.В., Сысоев С.В., Бакланова Н.И. Исследование особенностей формирования карбидов тантала и гафния на углероде// Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии: Сборник тез. докл. X Междунар. конф. 6 – 9 июня 2016 г., г. Москва, г. Троицк – г. Москва, г. Троицк: Тривант, 2016. – С. 248.

13. Лозанов В.В., Бакланова Н.И., Шаяпов В.Р., А.С. Берёзин. Формирование монокристаллов m-HfO<sub>2</sub> и их люминесцентные свойства// Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016: Сборник трудов Всеросс. Конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение» 20 – 23 сентября 2016 г., г. Екатеринбург – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2016. – С. 214.

14. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Получение интерметаллидов на основе иридия методом реакционного CVD// Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016: Сборник трудов Всеросс. Конф. «Химия твердого тела и функциональные

- материалы – 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение» 20 – 23 сентября 2016 г., г. Екатеринбург – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2016. – С. 215.
15. Lozanov V.V., Baklanova N.I., Shayapov V.R., Berezin A.S. Crystal Growth and Photoluminescence Properties of Reactive CVD-Derived Monoclinic Hafnium Dioxide//Program and Abstracts Russia-Japan Conference “Advanced materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures” October 30 – November 3, 2016 – Novosibirsk, Russia, 2016. – P. 52.
16. Лозанов В.В., Н.И. Бакланова. Физико-химическое изучение формирования интерметаллических фаз на основе иридия// XXI Международная черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Тезисы докладов 14 – 18 ноября 2016 г., г. Екатеринбург – Екатеринбург, 2016. – С. 78.
17. Лозанов, В.В., Бакланова, Н.И. Реакционное осаждение оксидов тантала и гафния из фторсодержащей газовой фазы в кварцевом реакторе// 4-й семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения-2017»: Программа и сборник тезисов докладов, 1-3 февраля 2017, Новосибирск, 2017. – С. 37.
18. Baklanova N.I., Lozanov V.V. Hafnium iridide as a component of materials for extreme applications / Jon Binner, Bill Lee Eds. // Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications IV. – London: ECI Symposium Series, 2017. // [http://dc.engconfintl.org/uhtc\\_iv/20](http://dc.engconfintl.org/uhtc_iv/20)
19. Лозанов, В.В. Изучение формирования интерметаллических твердых растворов на основе структуры  $\text{HfI}_3$  в системе  $\text{HfC} - \text{Ir}$ // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием): Сборник трудов, 17-20 октября 2017, Москва, 2017. – С. 353–354.

## Патент РФ

Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Способ получения монокристаллов моноклинного диоксида гафния. **Патент РФ № 2631080**, приоритет от 24.03.2016, правообладатель ФГБУН ИХТТМ СО РАН

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Баклановой Наталье Ивановне.

Автор благодарит сотрудников ИХТТМ СО РАН и других институтов СО РАН: И.С. Батраева, к.ф.-м.н. А.С. Берёзина, к.ф.-м.н. Н.В. Булину, д.х.н. И.Г. Васильеву, д.х.н. Н.В. Гельфонда, С.В. Губкина, К.А. Исакова, к.х.н. А.А. Матвиенко, В.А. Молчанова, д.х.н. Н.Б. Морозову, к.х.н. Р.Е. Николаева, И.Б. Орехова, Д.А. Пирязева, к.х.н. В.Э. Прокипа, д.ф.-м.н. И.Ю. Просанова, к.х.н. В.А. Рыбина, д.х.н. А.А. Сидельникова, к.х.н. С.В. Сысоева, к.г.-м.н. А.Т. Титова, к.х.н. А.В. Уткина, д.т.н. В.Ю. Ульяницкого, к.ф.-м.н. В.Р. Шаяпова, а также ЦКП ИНХ СО РАН.

Отдельное спасибо АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», г. Хотьково, Московской области и, в частности, к.т.н. Е.А. Антипову и С.А. Терехову за предоставление углеродных подложек для проведения экспериментов, а также проведение окислительных испытаний в экстремальных условиях.