

УДК 678.84

А.М. Шестаков<sup>1</sup>

**КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ: МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА (обзор). Часть 2\***

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-22-32

*Показаны научные подходы разных авторов к исследованию микроструктуры керамики, цель которых – выяснение ее структурной организации на микро- и наноуровнях, а также влияния микроструктуры на комплекс свойств материала. Рассмотрены различные инструментальные методы исследования керамики (ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и др.), показаны допустимые возможности методов исследования и предложен анализ полученных результатов с их корректной интерпретацией. Отмечена особая роль теоретического моделирования в понимании структуры рассматриваемых керамических материалов.*

**Ключевые слова:** карбонитрид кремния, керамика, кремнийорганические полимеры, микроструктура, оксикарид кремния, пиролиз, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, ЯМР-спектроскопия.

А.М. Shestakov<sup>1</sup>

**CERAMICS BASED ON ORGANOSILICON POLYMERS-PRECURSORS: MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES (review). Part 2**

*Shows the scientific approaches of various authors to the study of the microstructure of ceramics, the purpose of which is to elucidate its structural organization at the micro- and nanoscale, as well as the influence of the microstructure on the complex of material properties. Various instrumental methods for studying ceramics (NMR spectroscopy, electron microscopy, x-ray structural analysis, etc.) are considered, the permissible capabilities of research methods and analysis of the results obtained with their correct interpretation are shown. The special role of theoretical modeling in understanding the structure of the considered ceramic materials is noted.*

**Keywords:** silicon carbonitride, ceramics, organosilicon polymers, microstructure, silicon oxycarbide, pyrolysis, x-ray diffraction analysis, electron microscopy, NMR spectroscopy.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

В настоящее время прогресс в авиастроении во многом определяется возможностями материалов, используемых при создании авиационной техники. Это объясняется не только стремлением конструкторов получить максимальную весовую отдачу от создаваемого качественного и надежного изделия, но и теми запредельными нагрузками (как силовыми, так и тепловыми), которые приходится учитывать при создании авиационной техники. Новый уровень развития авиации в будущем могут обеспечить только принципиально новые материалы и технологии, так как традиционные уже во многом исчерпали себя и дальнейшее их использование дает незначительные результаты при существенных затратах [1–11].

---

\* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 8 (102), 2021.

Безоксидная керамика на основе соединений кремния, таких как карбид кремния (SiC), оксикарбид кремния (SiCO), нитрид кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), карбонитрид кремния (SiCN), может найти широкое применение, в том числе в изделиях авиационной и ракетно-космической техники, ввиду их высоких термостойкости и хемостойкости, а также превосходных механических и электрических свойств [12].

Керамика, полученная на основе полимеров-прекурсоров (PD-керамика), обладает повышенными термомеханическими свойствами в отношении ползучести, окисления, кристаллизации и фазового разделения до температуры 1500 °С и более.

В обзоре [13] представлена информация о типах и способах синтеза основных кремнийорганических полимеров, используемых в качестве прекурсоров керамики (PD-керамики), освещены процессы формования и отверждения полимеров, а также типы применяемых для них функциональных наполнителей.

В первой части обзора [14] описан процесс пиролиза полимеров-прекурсоров и рассмотрено влияние параметров процессов переработки полимеров на основные характеристики керамического продукта, такие как состав, микроструктура, плотность и пористость, а также на его механические свойства. Представлены основные типы бинарной, трехкомпонентной и многокомпонентной кремнийсодержащей керамики, способы ее получения, особенности структуры и свойств, определены перспективные направления применения керамики. Отмечена возможность получения пористых керамических материалов (керамических пен) с контролируемой пористостью и композиционных керамических материалов с заданным составом.

Во второй части обзора освещен опыт и научные подходы разных авторов к исследованию микроструктуры керамики, цель которых – выяснение структурной организации керамики на микро- и наноуровнях, а также влияния микроструктуры на комплекс свойств материала. Рассмотрены различные инструментальные методы исследования керамики, такие как ЯМР-спектроскопия, Рамановская спектроскопия, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и др., показаны допустимые возможности методов исследования и анализ полученных результатов для их корректной интерпретации. Отмечена важная роль теоретического моделирования в понимании структуры рассматриваемых керамических материалов.

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### Микроструктура PD-керамики

Керамика, полученная на основе полимеров-прекурсоров, имеет сложную микроструктуру, которая к тому же подвержена существенным изменениям при температурах >1000 °С. В работах [12, 15] показано, что такие свойства PD-керамики, как стойкость к кристаллизации и термодеструкции, во многом зависят от микроструктуры ее аморфной фазы. Одна интересная особенность PD-керамики – это наличие в ее микроструктуре нанодоменов, которые сохраняются при очень высоких температурах. Сделано предположение, что природа этих нанодоменов лежит в основе чрезвычайной устойчивости керамики к кристаллизации даже при сверхвысоких температурах. Данные научно-технической литературы подтверждают наличие в керамике состава SiCN нанодоменов размером от 1 до 3 нм [12, 16]. Анализ экспериментальных данных, полученных методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР) и с помощью нейтронографии, позволяет установить тип, состав и форму нанодоменов в обогащенной углеродом SiCN-керамике [17].

PD-керамика может сохранять аморфную структуру до температур 1000–1800 °С, что зависит главным образом от молекулярной структуры и состава керамообразующего полимера-прекурсора. С повышением температуры начинаются процессы расстеклования исходной аморфной структуры керамики, что приводит к локальной кристаллизации отдельных фаз. Разрыв старых и образование новых химических связей приводит к фазовому разделению, зарождению и росту нанокристаллов. Более того, очень часто перегруппировка химических связей, сопровождающаяся фазовым разделением и кристаллизацией, протекает с выделением газообразных продуктов – CO, SiO, N<sub>2</sub> и др.

При рассмотрении эволюции микроструктуры PD-керамики от аморфного состояния к частично кристаллическому необходимо обращать внимание на следующие аспекты: продолжительность термообработки и глубина протекания процесса фазового разделения во всем объеме образца материала, выделение фазы «свободного» углерода и ее графитизация, локальное образование нанокристаллов с ростом температуры. «Свободный» углерод определяется с учетом стехиометрии – как количество углерода, не связанного с кремнием в составе керамики.

Для исследования микроструктуры керамики могут быть применены различные методы. Одни из них предоставляют общую (усредненную) информацию – например, твердотельная ЯМР-спектроскопия (с вращением образца под магическим углом), рентгеноструктурный анализ (РФА), нейтронография, ИК-Фурье-спектроскопия и Рамановская спектроскопия. Другие, в свою очередь, дают информацию о локальной структуре в нанометровом диапазоне, среди них сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (в том числе энергетически фильтруемая), а также электронная спектроскопия (спектроскопия характеристических потерь энергии электронами). Теоретические исследования проводят с целью объяснения особенностей микроструктуры керамики, механизмов кристаллизации и роли углерода в процессе термодеструкции [12].

Включение дополнительных элементов (таких как бор или алюминий) в прекерамический полимер может повысить термостойкость, сопротивление ползучести и окислительную стойкость керамики – свойства, напрямую связанные с ее наноструктурой. Особенности механические, химические и другие функциональные свойства керамики являются основными признаками ее аморфного состояния, которое может сохраняться при температурах до 1800 °С.

### **Рамановская спектроскопия**

Одной из важных особенностей PD-керамики является наличие «свободного» углерода в ее микроструктуре. Результаты исследований микроструктуры керамики методом Рамановской спектроскопии позволяют предположить наличие в ее составе относительно протяженных углеродных слоев (графена). В аморфном состоянии слои углерода перекрываются, и их отдельные характеристики могут быть определены только с помощью молекулярного моделирования. Рамановская спектроскопия по существу является точечным методом исследования, так как лазерный луч фокусируется на поверхности, площадь которой всего несколько микрометров. Тем не менее локальные вариации молекулярного или фазового состава происходят, как правило, в нанометровом диапазоне, и Раман-спектр, имея разрешение в несколько микрометров, дает усредненный результат по объему образца.

Рамановская спектроскопия – важный неразрушающий метод контроля состояния фазы «свободного» углерода, наноразмерные кластеры которой играют основную роль в регулировании свойств PD-керамики. В работе [18] предложен относительно

простой способ количественной оценки содержания «свободного» углерода в SiCN-керамике с использованием метода Рамановской спектроскопии. В предложенном способе кремний выступает в роли «внешней ссылки». Показано, что отношение объема кремния к объему карбонитрида SiCN линейно зависит от отношения нормализованных интенсивностей полос Раман-спектров Si и SiCN, а наклон прямой определяет концентрацию «свободного» углерода в SiCN-керамике. Для описанной системы средний размер кластеров углерода (из 80 измерений) составил  $2,4 \pm 0,2$  нм [12, 19–22].

### Многоядерная ЯМР-спектроскопия

Многоядерная твердотельная ЯМР-спектроскопия (с вращением образца под магическим углом) является наиболее точным методом определения координации атомов в аморфной и кристаллической PD-керамике. Процесс фазового разделения в PD-керамике первоначально обнаружен посредством ЯМР-спектроскопии.

В случае PD-керамики, полученной на основе полиорганосилазанов и полиорганосилилкарбодиимидов, исследования на ядрах  $^{29}\text{Si}$  показали, что образующаяся аморфная SiCN-керамика имеет совершенно различную микроструктуру (рис. 1).

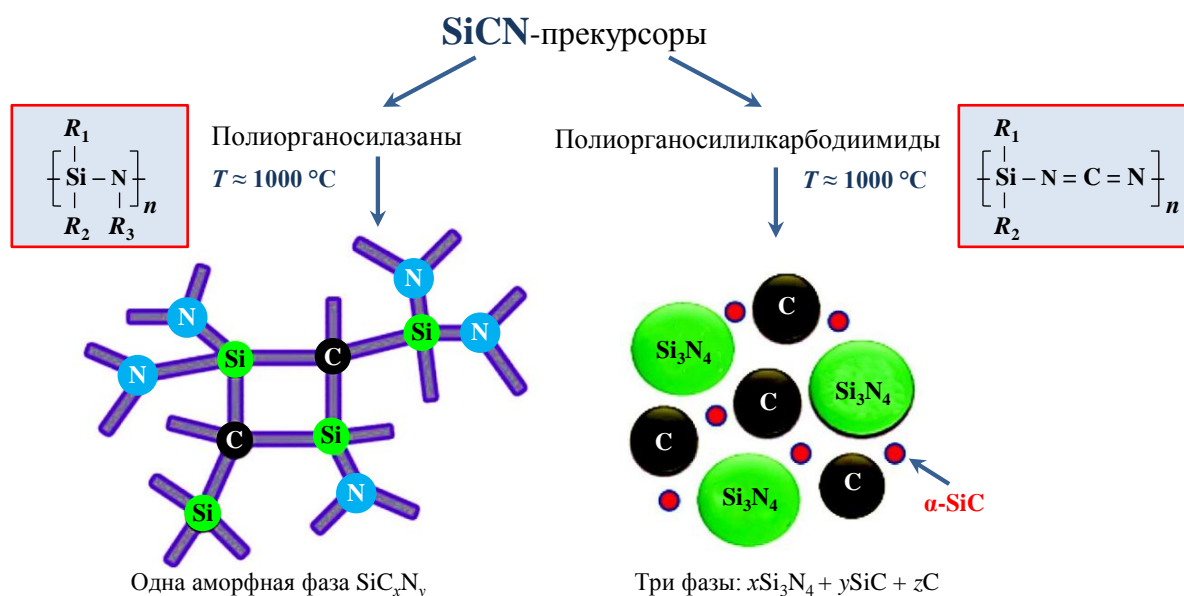


Рис. 1. Микроструктура аморфной SiCN-керамики, полученной на основе различных полимеров-прекурсоров [12]

Полиорганосилазаны дают сплошную аморфную  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ -фазу, в которой атом кремния связан с атомами углерода и азота. В свою очередь, полиорганосилилкарбодиимиды образуют двухфазную аморфную систему, состоящую преимущественно из аморфных кластеров  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и кластеров углерода [23]. Формирование такой особой аморфной структуры SiCN-керамики замедляет процессы ее кристаллизации и фазового разделения, которые приводят к образованию термодинамически стабильных кристаллических  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - и SiC-фаз. Твердотельная ЯМР-спектроскопия явно показывает, что аморфная SiCN-фаза, полученная из полиорганосилилкарбодиимидов, образует кристаллический карбид кремния при температуре  $\sim 1600^\circ\text{C}$ , в то время как керамика на основе полиорганосилазанов при аналогичном соотношении C/Si начинает кристаллизоваться при более низкой (на  $50\text{--}100^\circ\text{C}$ ) температуре [24]. Характеристика нанодоменов микроструктуры керамики схематично представлена на рис 1.

В работе [25] предложена более детальная модель микроструктуры керамики на основе полиорганосилилкарбодиимидов. В случае обогащенных углеродом полиорганосилилкарбодиимидов их термическая деструкция при температурах до 1100 °С приводит к образованию SiCN-керамики, содержащей три аморфные фазы, состоящие из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , углерода и диспергированных доменов SiC. Данная модель (рис. 2) подтверждается элементным анализом, калориметрией и малоугловым рентгеновским рассеянием [12, 17, 26].

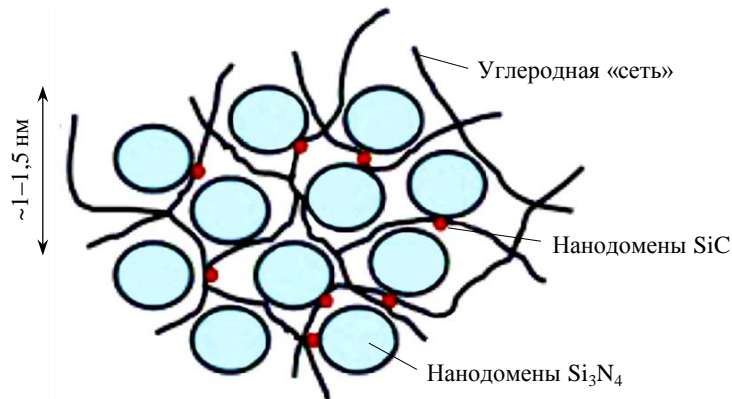


Рис. 2. Модель микроструктуры керамики [12]

Исследования, проведенные в работе [27], показали, что включение на молекулярном уровне атомов бора в состав керамики позволяет улучшить ее термостойкость, окислительную стойкость и механические свойства при высоких температурах. В случае SiBCN-керамики результаты твердотельной ЯМР-спектроскопии демонстрируют, что фазовый состав областей вокруг атомов бора зависит от соотношения Si/B и может существенно меняться в зависимости от природы исходного полимера-прекурсора. В свою очередь, координационная сфера бора близка к таковой в смеси  $\text{BN}_2\text{C} + \text{BN}_3$  для образцов, термообработанных при 1000 °С и вне зависимости от начального соотношения Si/B. Снижение в процессе перехода «полимер–керамика» количества алифатического углерода, заключенного между атомами кремния и бора, которое сопровождается удалением метана и этана, предполагает преимущественный разрыв связей бор–углерод, в то время как атомы азота, связанные с кремнием, мигрируют к атомам бора, что подтверждается появлением фазы  $\text{NB}_3$ . Депротонирование азота приводит к формированию фаз  $\text{CNSi}$ ,  $\text{CNB}$  и  $\text{SiN}_x\text{C}_{4-x}$ , где  $x$  – от 1 до 4. Таким образом, можно предположить, что атомы бора гомогенно распределены в фазе карбонитрида кремния, обеспечивая высокую термостойкость керамики [12].

### Рентгеноструктурный анализ

Для PD-керамики, содержащей достаточно большой объем кристаллической фазы, РФА является надежным и быстрым способом определения размеров кристаллитов различных фаз и их полиморфных модификаций. Обработка дифрактограмм методом Ритвельда позволяет определить размеры кристаллитов  $\alpha$ - и  $\beta$ -SiC,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  фаз. Данный анализ имеет ограничение по объему содержания кристаллической фазы (~1–2 %), а следовательно, не позволяет определить наличие первых нанокристаллов, зарождающихся в аморфной фазе керамики.

Кроме того, в отношении образования кристаллического углерода в керамике при сверхвысоких температурах РФА предоставляет возможность определить важные для характеристики фазы углерода параметры: размер кристаллитов, их толщину и взаимное расположение [12, 28].

В работе [29] методом РФА исследован фазовый состав керамики, полученной на основе полимерных композиций, состоящих из поликарбосилана и олигосилазана, взятых в различных весовых соотношениях. Полученные дифрактограммы керамических продуктов пиролиза полимерных композиций-прекурсоров представляют собой картины диффузного рассеяния рентгеновских лучей, характерные для рентгеноаморфных веществ, – на дифрактограммах присутствует система размытых пиков. Интенсивных рентгеновских линий, соответствующих плоскостям отражения кристаллических фаз SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, не обнаружено, однако положение второго и третьего максимумов на дифрактограмме совпадает с положением основных линий карбида кремния. Появление первого максимума, по мнению авторов работы [29], обусловлено рассеянием между образующимися наночастицами; второй и последующие максимумы связаны с кратчайшим межатомным расстоянием. Определены значения среднего расстояния между наночастицами – от 2,6 до 3,3 нм, а значение межатомного расстояния составляет ~0,3 нм. Таким образом, по данным РФА (совместно с химическим анализом) установлено, что основной фазой керамики, полученной путем пиролиза в инертной среде при температуре 1100 °С указанных выше полимерных композиций, является рентгеноаморфный карбид кремния.

### Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования PD-керамики методами электронной микроскопии позволяют увидеть начальную стадию локальной кристаллизации и идентифицировать нанокристаллические фазы, образующиеся в процессе расстеклования аморфной фазы керамики. В аморфной керамике ПЭМ в принципе не выявляет каких-либо особенностей структуры, однако присутствие наночастиц турбостратного или графитированного углерода может быть установлено в большинстве случаев.

Следует отметить большое число работ по исследованию эволюции микроstructures керамики на основе оксикарида и карбонитрида кремния [30–32]. Такая PD-керамика остается, как правило, аморфной при существенно высоких температурах и обладает достаточно высокой стойкостью к окислению и высоким сопротивлением ползучести. Изображения, полученные методом ПЭМ, не показывают каких-либо значительных различий в микроstructures образцов керамики, полученной из одного полимера-прекурсора. Однако применение метода дифракции электронов для исследования керамики состава SiCN показало присутствие «тонких» различий в ближнем порядке в зависимости от состава и температуры ее термообработки [33].

Обычно избыток углерода присутствует во всей PD-керамике. При низких температурах углерод остается гомогенно распределенным в объеме аморфного материала (подобно твердому раствору). При температуре >1000 °С углерод образует либо так называемые «основные структурные единицы» [34], либо локальные области турбостратного графита [35]. Несмотря на то, что природа «свободного» углерода не вполне исследована для различных видов PD-керамики, в нескольких работах показаны особые свойства такой керамики – например, высокая химическая стойкость в агрессивных средах и высокая стойкость к кристаллизации, обусловленные присутствием фазы «свободного» углерода в ее аморфной структуре [12, 36, 37].

После термообработки SiCO-керамики при температурах 1000 и 1200 °С ее структура остается все еще полностью гомогенной. При температуре >1450 °С диспергированная фаза углерода перестает быть гомогенной в нанометровом диапазоне. В случае обогащенной углеродом SiCO-керамики исследования методом ПЭМ демонстрируют следующую картину ее микроstructures – материал представляет собой сеть из углерода, включающую в себя домены SiO<sub>2</sub> и отдельные частицы SiC, образующиеся в результате реакции карботермического восстановления.

### Электронная спектроскопия

Электронная спектроскопия, а точнее спектроскопия характеристических потерь энергии электронами, – способ, позволяющий определять изменения в координационных сферах атомов кремния и углерода, возникающие при изменении температуры термообработки PD-керамики. В связи с тем, что существуют различные энергии связей (Si–C, Si–N и Si–O), энергия атома кремния меняется с изменением состава его координационной сферы. Анализ углерода позволяет контролировать структурные изменения фазы «свободного» углерода, а именно наличие  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода, определяющееся по величинам потерь энергии электронами, составляющим соответственно 285 и 292 эВ [12].

### Малоугловое рентгеновское рассеяние

Метод МРР позволяет получить подробную информацию в отношении размера доменов и кристаллитов в керамике без учета их состава и химической природы. Обобщая информацию по структуре керамики, полученную методами ЯМР-спектроскопии, нейтронографии и МРР, можно достаточно уверенно сказать, что фазовое разделение всегда сопровождается упорядочением микроструктуры в ближнем порядке.

В работе [38] исследованы нанодомены и нанокристаллы в керамике составов SiCN и SiCN–ZrO<sub>2</sub> методами ПЭМ и МРР, а по результатам исследования предложена простая геометрическая модель, основанная на отношении поверхности доменов к их объему, которая позволяет довольно успешно предсказать размер доменов в керамике на основе оксикарида кремния (рис. 3).

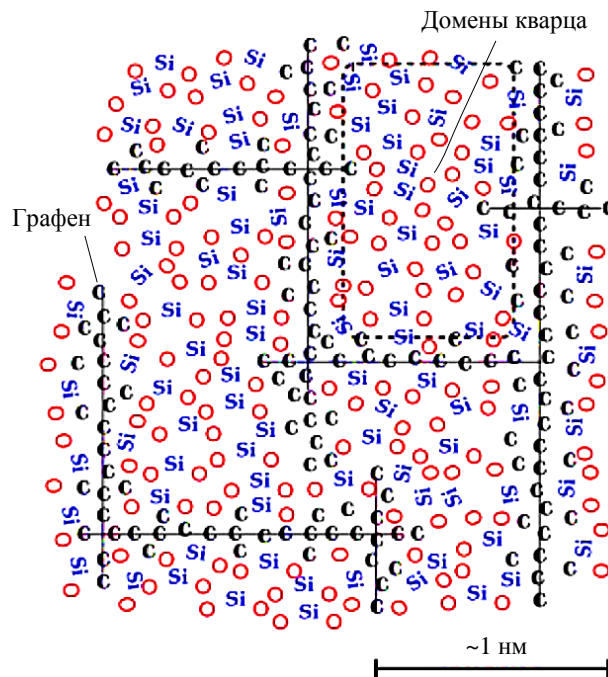


Рис. 3. Модель нанодоменной структуры SiCO-керамики [12, 39]

Основной принцип этой модели – наличие в структуре керамики аморфной «основы», подтвержденное данными ЯМР-спектроскопии, значением ползучести и вязкоупругим поведением SiCO-керамики при температурах  $>1000$  °С. Модель имеет только один варьируемый параметр, определяющий совокупность химических связей, которые, как предполагается, окружают домены SiO<sub>2</sub>. Обоснованные значения этой характеристики

дают хорошее соответствие модели экспериментальным данным. Приведенная модель имеет некоторые приближения и ограничения. Одно из них относится к содержанию углерода, в случае увеличения которого размер доменов  $\text{SiO}_2$  достигает своего нижнего предела в  $\sim 1$  нм. Такая структура является стохастической, что явно следует из данных ММР, поэтому совпадение экспериментальных и теоретических данных может быть и случайным. Кроме того, позже было показано, что аморфная  $\text{SiCO}$ -керамика может быть подвержена травлению фтороводородной кислотой, оставляя пористую структуру со средним диаметром пор  $\sim 3$  нм. Изменения в составе керамики после травления показывают, что только кварц ( $\text{SiO}_2$ ), а не углерод, удаляется травлением. Все описанное ранее касается только  $\text{SiCO}$ -керамики с низким или средним содержанием углерода [40].

В работе [17] исследовано несколько образцов керамики состава  $\text{SiCN}$  с избыточным количеством углерода, полученных путем пиролиза полиметилфенилсилкарбодиимида при температурах 1300, 1500, 1700 и 2000 °С. Исследования проводили различными экспериментальными методами, а полученная информация объединена с результатами теоретического моделирования по данным МРР с целью построения подробной модели эволюции нанодоменов «свободного» углерода,  $\text{SiC}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в структуре керамики в зависимости от температуры. Результаты ясно показали, что наличие избытка углерода в составе керамики играет существенную роль в формировании нанодоменной структуры керамики и ее зависимости от температуры.

### Теоретическое моделирование

Наличие ограничений при использовании многих инструментальных методов, препятствующих исследованию аморфных керамик, привело к тому, что значительный акцент сделан на численные методы выяснения структуры такого типа неупорядоченной материи. Моделирование аморфных материалов позволяет уточнить результаты экспериментов и заново проникнуть в суть аморфной структуры материала.

В настоящее время можно выделить ряд работ [41–43], посвященных теоретическим исследованиям микроструктуры аморфной  $\text{SiCN}$ -керамики. Среди них выделяется работа [41], где использовали экспериментальные данные, полученные методами нейтронографии и РФА, для того чтобы исследовать микроструктуру аморфной керамики с помощью обратного метода Монте-Карло. В статье [42] представлено применение классического метода молекулярной динамики и эмпирического потенциала взаимодействия (потенциал Терсоффа). В более поздних работах использовали методы квантовой механики для расчета энергий взаимодействия атомов, что дало достаточно точные результаты, однако имело и строгие ограничения по размеру ( $\sim 100$  атомов) и времени ( $\sim 1$  пс) [12].

Авторы работы [44] на основе модели, предложенной в статье [42], расширив ее, исследовали выделение доменов углерода в аморфных и частично кристаллических образцах  $\text{SiCN}$ -керамики.

В исследовании [45] представлена термодинамическая модель как попытка рационального объяснения повышенной стойкости аморфной  $\text{SiCN}$ -керамики.

Авторы работ [46, 47] разработали алгоритм получения случайных сетчатых структур с четко определенным химическим порядком в многокомпонентных системах. Цель этой работы – контроль степени неупорядоченности модельной структуры, позволяющий исследовать процессы выделения фаз, начала кристаллизации материала и эволюции фазы «свободного» углерода в процессе термодеструкции керамики составов  $\text{SiCO}$  и  $\text{SiCN}$  [12, 48].

**Заключения**

Представлены различные методы исследования микроструктуры керамики, основные модели ее структурной организации на микро- и наноуровнях, а также пути эволюции структуры керамики в процессе термообработки. Показана зависимость микроструктуры керамики от химического состава и строения исходного полимера-прекурсора и определена особая роль избыточного углерода, обеспечивающего сохранение аморфной структуры керамики до температуры 1500 °С. Так, например, микроструктура керамики на основе оксикарида кремния после термообработки при 1450 °С представляет собой сеть из углерода, включающую домены SiO<sub>2</sub> и отдельные частицы кристаллического SiC.

Отмечено, что определенных успехов в понимании структуры PD-керамики можно достичь путем построения теоретических моделей – например, с использованием метода молекулярной динамики или квантово-механических расчетов.

Обобщая весь опыт отечественных и зарубежных исследований в области PD-керамики, следует отметить, что это особый тип высокотехнологичных керамических материалов с уникальным комплексом свойств, а возможности их «тонкого» регулирования открывают широкий спектр областей применения таких материалов.

**Библиографический список**

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36–39.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Гращенков Д.В., Евдокимов С.А., Жестков Б.Е., Солнцев С.Ст., Штапов В.В. Исследование термохимического воздействия потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.
5. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // *Сталь*. 2016. № 6. С. 70–81.
6. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
7. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. № 4. С. 7–11.
8. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2014. № 6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
9. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.Ст. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20–24.
10. Прокопьев А.Л., Постнов В.И. Производство пусковых установок неуправляемых авиационных ракет из полимерных композиционных материалов // *Доклады Молодежного инновационного форума Приволжского федерального округа. Конкурс научно-технического творчества молодежи (НТТМ)*. Ульяновск, 2011. URL: <https://docplayer.ru/45967293-Proizvodstvo-puskovyh-ustanovok-neupravlyaemyh-aviacionnyh-raket-iz-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov.html> (дата обращения: 12.04.2021).

11. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
12. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. No. 7. P. 1805–1837.
13. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: способы получения и свойства (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
14. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: микроструктура и свойства (обзор). Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-21-33.
15. Riedel R., Passing G., Schönfelder H., Brook R.J. Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures // *Nature*. 1992. Vol. 355. P. 714–717.
16. Kleebe H.-J., Störmer H., Trassl S., Ziegler G. Thermal stability of SiCN ceramics studied by spectroscopy and electron microscopy // *Applied Organometallic Chemistry*. 2001. Vol. 15. No. 10. P. 858–866.
17. Mera G., Tamayo A., Nguyen H., Sen S., Riedel R. Nanodomain Structure of Carbon-Rich Silicon Carbonitride Polymer-Derived Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. No. 4. P. 1169–1175.
18. Jiang T., Wang Ya., Wang Yi. et al. Quantitative Raman Analysis of Free Carbon in Polymer-Derived Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92. No. 10. P. 2455–2458.
19. Cançado L.G., Takai K., Enoki T. et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88. No. 16. Art. 163106.
20. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Physical Review B*. 2000. Vol. 61. No. 20. P. 14095–14107.
21. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // *Physical Review Letters*. 2006. Vol. 97. No. 18. P. 187401.
22. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007. Vol. 9. No. 11. P. 1276–1290.
23. Riedel R., Mera G., Hauser R., Kloneczynski A. Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications – A Review // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006. Vol. 114. No. 1330. P. 425–444.
24. Iwamoto Y., Völger W., Kroke E. et al. Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Organometallic Precursors // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. No. 10. P. 2170–2178.
25. Mera G., Riedel R., Poli F., Müller K. Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. No. 13. P. 2873–2883.
26. Morcos R.M., Mera G., Navrotsky A. et al. Enthalpy of Formation of Carbon-Rich Polymer-Derived Amorphous SiCN Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. No. 10. P. 3349–3354.
27. Gervais C., Babonneau F., Ruwisch L. et al. Solid state NMR investigations of the polymer route to SiBCN ceramics // *Canadian Journal of Chemistry*. 2003. Vol. 81. No. 11. P. 1359–1369.
28. Dasgupta K., Sathiyamoorthy D. Disordered carbon – its preparation, structure, and characterization // *Materials Science and Technology*. 2003. Vol. 19. No. 8. P. 995–1002.
29. Швец Н.И., Минаков В.Т., Папков В.С., Бузин М.И., Бадьина Л.Ю., Шимкин А.А. Исследование термохимических превращений поликарбосилановых прекурсоров в керамическую матрицу // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. Вып. 6. С. 793–799.

30. Riedel R., Kleebe H.-J., Schönfelder H., Aldinger F. A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation // *Nature*. 1995. Vol. 374. P. 526–528.
31. Rouxel T., Soraru G.D., Vicens J. Creep Viscosity and Stress Relaxation of Gel-Derived Oxycarbide Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. No. 5. P. 1052–1058.
32. Raj R., An L., Shah S. et al. Oxidation Kinetics of an Amorphous Silicon Carbonitride // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. No. 8. P. 1803–1810.
33. Störmer H., Kleebe H.-J., Ziegler G. Metastable SiCN glass matrices studied by energy-filtered electron diffraction analysis // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353. No. 30–31. P. 2867–2877.
34. Heidenreich R.D., Hess W.M., Ban L.L. A test object and criteria for high resolution electron microscopy // *Journal of Applied Crystallography*. 1968. Vol. 1. Part 1. P. 1–19.
35. Delverdier O., Monthieux M., Oberlin A. et al. Thermal behaviour of polymer-derived ceramics II: Si–C–N system from a new PVSZ precursor // *Journal of High Temperature Chemical Processes*. 1992. Vol. 1. P. 139–149.
36. Gregori G., Kleebe H.-J., Blum Y.D., Babonneau F. Evolution of C-rich SiOC ceramics: Part II. Characterization by high lateral resolution techniques: electron energy-loss spectroscopy, high-resolution TEM and energy-filtered TEM // *International Journal of Materials Research*. 2006. Vol. 97. No. 6. P. 710–720.
37. Kroke E., Li Y.-L., Konetschny C. et al. Silazane derived ceramics and related materials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2000. Vol. 26. No. 4–6. P. 97–199.
38. Saha A., Raj R., Williamson D.L., Kleebe H.-J. Characterization of Nanodomains in Polymer-Derived SiCN Ceramics Employing Multiple Techniques // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88. No. 1. P. 232–234.
39. Saha A., Raj R., Williamson D.L. A Model for the Nanodomains in Polymer-Derived SiCO // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. No. 7. P. 2188–2195.
40. Peña-Alonso R., Soraru G.D., Raj R. Preparation of Ultrathin-Walled Carbon-Based Nanoporous Structures by Etching Pseudo-Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. No. 8. P. 2473–2480.
41. Dürr J., Lamparter P., Bill J. et al. An X-ray and neutron scattering investigations on precursor-derived  $\text{Si}_{24}\text{C}_{43}\text{N}_{33}$  ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. Vol. 232–234. P. 155–161.
42. Matsunaga K., Iwamoto Y., Fisher C.A.J., Matsubara H. Molecular Dynamics Study of Atomic Structures in Amorphous Si–C–N Ceramics // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1999. Vol. 107. No. 1251. P. 1025–1031.
43. Amkreutz M., Frauenheim T. Understanding precursor-derived amorphous Si–C–N ceramics on the atomic scale // *Physical Review B*. 2002. Vol. 65. No. 13. P. 134113.
44. Resta N., Kohler Ch., Trebin H.-R. Molecular Dynamics Simulations of Amorphous Si–C–N Ceramics: Composition Dependence of the Atomic Structure // *Journal of the American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86. No. 8. P. 1409–1414.
45. Golczewski J.A., Aldinger F. Thermodynamic modeling of amorphous Si–C–N ceramics derived from polymer precursors // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004. Vol. 347. No. 1–3. P. 204–210.
46. Kroll P. Modelling polymer-derived ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. No. 2–3. P. 163–174.
47. Kroll P. Modeling Amorphous Ceramic Structures // *Ceramics Science and Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013. Vol. 1: Structures. P. 39–69.
48. Kroll P. Modeling the «free carbon» phase in amorphous silicon oxycarbide // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005. Vol. 351. No. 12–13. P. 1121–1126.