

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

На правах рукописи



Блохина Мария Христофоровна

**МЕТАЛЛОКАРБОСИЛАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА,
ТЕРМОТРАНСФОРМАЦИЯ**

Специальность: 1.4.8. Химия элементоорганических соединений
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации Акционерном обществе «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»)

Научный руководитель: **Щербакова Галина Игоревна**

доктор химических наук, старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник лаборатории
специальных волокон и компонентов композиционных
материалов ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»

Официальные оппоненты: **Зеленецкий Александр Николаевич**

доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник и заведующий
лабораторией твердофазных химических реакций
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Грингольц Мария Леонидовна

доктор химических наук, доцент,
главный научный сотрудник лаборатории
кремнийорганических и углеводородных циклических
соединений Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита состоится «__» _____ 2022 г. в __ __ часов на заседании диссертационного
совета 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, г. Москва, шоссе
Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу:
105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38: <http://www.eos.su>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 74.1.001.01,
кандидат химических наук

Кирилина Н.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Постоянно возрастающие требования к высокотемпературным и высокопрочным наноструктурированным керамокомпозитам требуют проведения большого объема фундаментально-ориентированных и исследовательских работ, являющихся чрезвычайно актуальными, а также разработки высокоэффективных технологий по получению таких керамокомпозитов.

Кремнийорганические керамообразующие поли(олиго)карбосиланы используют для получения компонентов (волокон, матриц, связующих, порошков и т.п.) с целью создания высокопрочных высокотемпературных и окислительностойких карбидокремниевых керамокомпозитов типа SiC/SiC_f с матрицей из карбида кремния и карбидокремниевыми волокнами. Эти материалы необходимы для авиационной, ракетной, космической, автомобильной и других перспективных отраслей промышленности. Они предназначены для долговременной работы при высокой температуре в окислительных и коррозионных средах.

Однако такие керамокомпозиты имеют предельную температуру при длительной работе в окислительной среде ниже $1300\text{ }^\circ\text{C}$, так как при этой температуре начинается рост кристаллитов SiC , происходит деградация структуры керамики, сопровождающаяся падением прочности.

Ранее в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» был разработан и запатентован высокоэффективный способ получения керамообразующих нанометаллокарбосиланов – олигокарбосиланов, модифицированных соединениями тугоплавких металлов.

Нанометаллокарбосиланы, в отличие от поликарбосиланов, предназначены не только для формирования компонентов (армирующих волокон, покрытий, матриц, порошков и др.) высокопрочных высокотемпературных и окислительностойких керамокомпозитов, но и для стабилизации их ультрамелкодисперсной керамической структуры при температурах $>1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Механизм стабилизации связан со способностью наночастиц тугоплавких металлов замедлять рост кристаллитов при повышении температуры, и поглощать кислород с образованием инертных продуктов (оксидов тугоплавких металлов).

Введение тугоплавких металлов M (где $M = \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Mo}$ и др.) в полимерные предшественники SiC керамики повышает термо- и окислительную стойкость модифицированной SiC керамики.

Анализ литературных данных показывает, что получение и изучение свойств поликарбосиланов, модифицированных металлсодержащими соединениями, вызывает повышенный интерес у зарубежных исследователей из-за открывающихся возможностей для решения важных научных и прикладных задач в области создания структурированных композитных материалов на основе карбида кремния и их модифицирование физической и химической обработкой. Поэтому актуальность настоящей работы, посвященной решению обозначенных проблем, не вызывает сомнений.

Цель работы – синтез карбосиланов, модифицированных соединениями гафния, тантала или одновременно циркония-тантала, или гафния-тантала, изучение их физико-химических свойств и исследование процесса термохимической трансформации металлокарбосиланов в керамические фазы.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- выбрать и изучить характеристики исходных компонентов;
- определить оптимальные параметры синтеза металлокарбосиланов;
- изучить свойства синтезированных металлокарбосиланов с использованием современных методов физико-химического анализа;
- исследовать процесс термохимической трансформации (пиролиза) металлокарбосиланов в керамические фазы при температурах 1100 и 1500(1600) °С в различных средах (аргон, азот, вакуум, воздух).

Научная новизна полученных результатов:

1. Сокоонденсацией олигокарбосиланов (олигодиметилсилиленметиленов) и алкиламидов тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta) синтезированы керамообразующие металлокарбосиланы (HfKC, TaKC, Ta/ZrKC, Ta/HfKC), обладающие волокнообразующими свойствами.
2. Предложено наиболее вероятное строение синтезированных гафнийкарбосиланов (HfKC).
3. Установлено, что термохимическая трансформация металлокарбосиланов приводит к образованию нанокристаллической карбидокремниевой керамики, модифицированной соединениями тугоплавких металлов.

Практическая значимость работы:

Разработан способ синтеза металлокарбосиланов модифицированных соединениями гафния, тантала или одновременно циркония-тантала, или гафния-тантала, кото-

рый позволяет экономично вставить получение металлокарбосиланов в общую производственную линию с параллельным выпуском немодифицированного и модифицированного карбосилана.

Синтезированные металлокарбосиланы (HfКС, ТаКС, Та/ZrКС, Та/HfКС) являются предкерамическими поли(олиго)мерами для получения компонентов (армирующие волокна, матрицы, защитные межфазные и барьерные покрытия) керамических композиционных материалов (ККМ) с ультрадисперсной однородной стабилизированной структурой.

На основе синтезированных металлокарбосиланов изготовлены:

- экспериментальные образцы модифицированных соединениями тугоплавких металлов керамических волокон SiC;
- пропиточные композиции на основе HfКС для силицирования углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ);
- модифицированная соединениями тугоплавких металлов высокотемпературная керамика SiC.

Данные исследования проводились в рамках договоров с АО «Композит» № 1871н/03-1860/0240-10 от 30 апреля 2010 г. «Разработка предкерамических олигомеров на основе элементоорганических соединений (Si, Hf, Zr) для получения керамоматричных композитов», с ФГУП НПЦ газотурбостроения «Салют» № 371-102 от 02.04.2012 г. по теме: «Разработка способа изготовления деталей из углерод-углеродных (С-С) материалов и их объемной и поверхностной защиты от высокотемпературного окисления» и за счет внебюджетных средств по Госконтракту № 122081007999.13.002 от 03 апреля 2012 г. в рамках федеральной целевой программы № 2. Отдельные части работы выполнены при поддержке Гранта РФФИ № 13-03-12014 «офи_м», а также в рамках внебюджетных работ ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» (2018 – 2021 гг.).

Новизна и практическая значимость работы подтверждены патентом РФ 2 679 145 (2019).

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ синтеза металлокарбосиланов.
2. Результаты физико-химических исследований синтезированных металлокарбосиланов.
3. Особенности молекулярной структуры гафнийкарбосиланов (HfКС).

4. Процесс термохимической трансформации синтезированных металлокарбосиланов.
5. Возможные области использования синтезированных металлокарбосиланов.

Достоверность полученных данных и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается результатами, полученными с помощью физико-химических методов (ЯМР, ИК- спектроскопией, элементным анализом, гелипроникающей хроматографией, термогравиметрическим анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией, просвечивающей электронной микроскопией, сканирующей электронной микроскопией, рентгеновским элементным микроанализом, рентгенофазовым анализом).

Полученные при выполнении диссертации результаты исследований по синтезу карбосиланов, одновременно модифицированных соединениями циркония-тантала или гафния-тантала были удостоены золотой медали за разработку «Цирконий(гафний)танталкарбосиланы» на XII Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий (Архимед-2019).

Апробация работы и публикации

По результатам работы опубликовано 38 публикаций: 11 статей (в российских и зарубежных журналах), в том числе, 1 статья в журнале (квартиль Q1), 4 статьи в научных изданиях, рекомендуемых ВАК, 3 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК на момент их публикации, 1 патент и 26 тезисов.

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях и симпозиумах: Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», Московская область, 2009; XI, XIII, XIV Andrianov Conference «Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications», Moscow, 2010, 2015, 2018; Симпозиум «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементоорганических соединений», Санкт-Петербург, 2011; Russian-French symposium on composite materials, Saint Petersburg, 2012; II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», Черногловка, 2013; Organometallic and coordination chemistry: fundamental and applied aspects and international youth school-conference on organometallic coordination chemistry, Nizhny Novgorod, 2013; 9th and 10th International Workshop on Silicon-based Polymers

(ISPO) Moscow, 2013 and Aussois, France, 2015; XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO-2014), Moscow, Lomonosov Moscow State University, 2014; The 17th International Symposium on Silicon Chemistry jointly with the 7th European Silicon Days (ISOS XVII BERLIN 2014), Berlin, Germany, 2014; «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014», Москва, 2014; XV International Scientific Conference «High-tech in Chemical Engineering – 2014» School-conference on chemical engineering, Zvenigorod, 2014; V и VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2014, 2018; Organometallic and coordination chemistry: achievements and challenges (IV Razuvaev lectures) and Conference-school for young researchers «Challenges and achievements of modern organometallic and coordination chemistry», Nizhny Novgorod, 2015; V Международная конференция-школа по химической технологии «ХТ'16» (Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии), Волгоград, 2016; 6th International Conference and Exhibition on Materials Science and Chemistry, Rome, Italy, 2018; 5th International Conference on Organic and Inorganic Chemistry, Paris, France, 2018; XXII International Conference on Organic Synthesis (22-ICOS), Florence, Italy, 2018; I и II Научные конференции "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений", Казань, 2018, 2020; XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, 2019; Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», Республика Беларусь, Минск, 2020, 2021.

Личный вклад автора. Состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по синтезу, физико-химическим свойствам и применению металлсодержащих поли(олиго)карбосиланов; в проведении экспериментов, анализе экспериментальных данных, полученных в ходе проведения работы, обработке и обобщении результатов. Также автором осуществлена апробация работы на конференциях и симпозиумах и подготовка публикаций по проведённым исследованиям.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы из 202 наименований. Материал диссертации изложен на 217 страницах машинописного текста и включает 138 рисунков, 24 схемы и 39 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы исследования, цель и задачи работы, ее научную новизну и практическую значимость; приведены положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор содержит анализ публикаций, посвященных способам модифицирования поликарбосиланов (ПКС) как непосредственно самими металлами, так и металлоорганическими соединениями. Обсуждаются способы модифицирования ПКС металлами, кислородсодержащими металлоорганическими соединениями и бескислородными модификаторами ПКС. Рассмотрена возможность использования металлсодержащих поликарбосиланов в качестве предшественников компонентов современных керамокомпозитов. Обобщены результаты по проведенному обзору литературы.

Глава 2. Экспериментальная часть. Описаны экспериментальные подходы и методы, которые применялись в работе.

Глава 3. Результаты экспериментов и обсуждение

Керамообразующие гафнийкарбосиланы

Гафний, также как и цирконий, является элементом IV группы побочной подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева, поэтому логично предположить, что процесс соконденсации олигодиметилсилиленметиленов с $\text{Hf}[\text{NR}_2]_4$ протекает аналогично процессу соконденсации карбосиланов с $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ по схемам (1 – 16):



В растворах алкиламидные производные подгруппы титана диссоциируют на ионы:

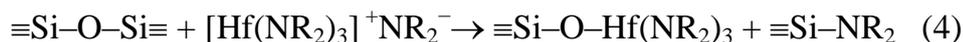
$$\text{M}(\text{NR}_2)_n \leftrightarrow [\text{M}(\text{NR}_2)_{n-1}]^+ \text{NR}_2^-$$

и за счет этого легко взаимодействует с рядом соединений по реакции 3:



L = галоген, OH, OR, OSiR₃ и т.п.

Силоксановая связь $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ является диполем $\text{Si}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$, в котором электрофильный ($\text{Si}^{\delta+}$) и нуклеофильный ($\text{O}^{\delta-}$) центры могут подвергаться атакам соответственно NR_2^- и $[\text{Hf}(\text{NR}_2)_3]^+$:

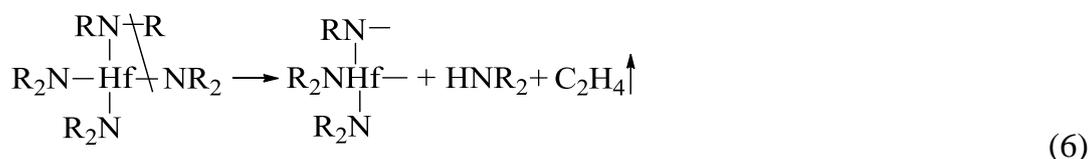


Следовательно, уже при комнатной температуре некоторое количество амида гафния химически связывается с олигомерными молекулами карбосилана.

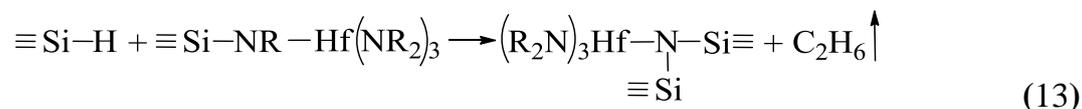
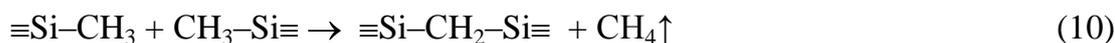
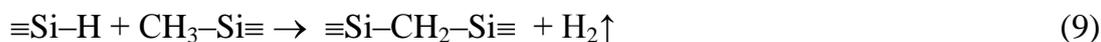
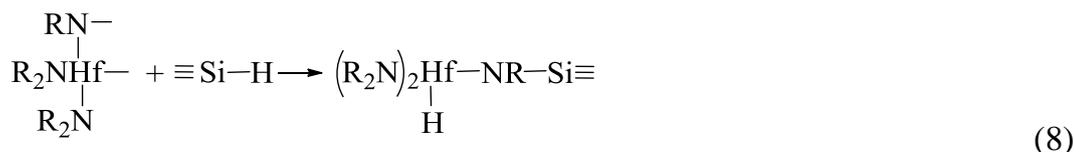
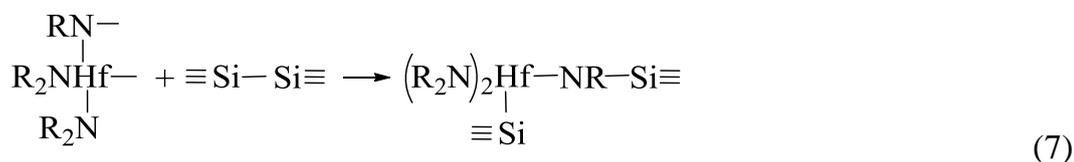
Кроме того, нельзя исключить возможность образования связей Si-N и Hf-H по реакции 5:

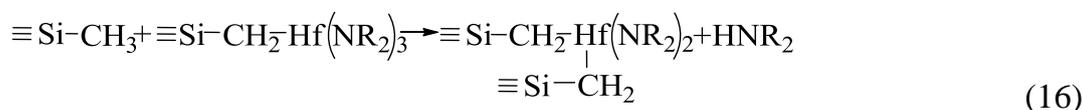
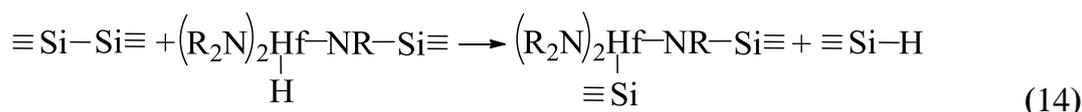


Повышение температуры до 180 °С может приводить к термодеструкции алкиламидных соединений подгруппы титана (с отщеплением диалкиламина и этилена) [50, 51]:



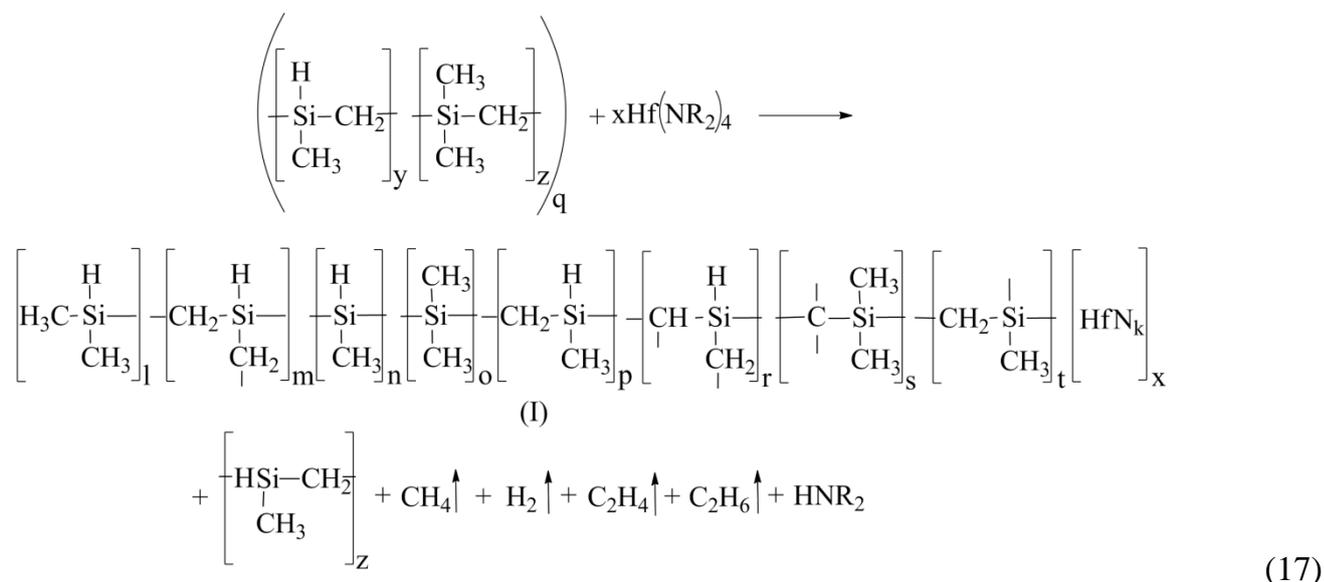
Начинается формирование олигомеров по реакциям (7 – 16) гидросилилирования, дегидроконденсации, соконденсации, деметанирования и дезтанирования, что подтверждается интенсивным газовыделением, которое при температуре 180–200 °С наблюдается одновременно с отгонкой растворителя и диэтиламина, а при более высокой температуре сопровождается отгонкой легколетучих низкомолекулярных карбосиланов.





и т.п.

Таким образом, термическая соконденсация $\text{Hf}[\text{NR}_2]_4$ (где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) и олигодиметилсилиленметиленов (олигокарбосиланов), также как соконденсация ОКС с $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$, приводит к образованию металлсодержащего карбосилана с химически связанным гафнием, общая формула которых (I) отражает химический состав и основные структурные звенья олигомерной молекулы в схеме 17.



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$;

$x = 0-1$; $y, z = 1-8$; $q = 3-6$; $l, m, o, p, s, t = 0-5$; $r = 2-20$; $k = 0-4$.

Были синтезированы гафнийкарбосиланы (HfKC), которые представляют собой твердые хрупкие олигомеры коричневого цвета, растворимые в толуоле и гексане. Средняя молекулярная масса синтезированных HfKC по данным ГПХ составляла 900–1700; температура каплепадения находилась в интервале от 110 до 320 °С.

Результаты элементного анализа и среднечисловая молекулярная масса HfKC представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты элементного анализа и молекулярная масса HfКС

	Эмпирическая формула	M _n (ГПХ)	Найдено, мас. %						Si- H, мас. %
			C	H	Si	Hf	N	N/Hf	
1	SiC _{2.01} Hf _{0.018} N _{0.043} H _{4.81} O _{0.14}	970	38,32	7,70	44,52	4,89	0,94	2,45	0,67
2	SiC _{1.63} Hf _{0.012} N _{0.023} H _{5.14} O _{0.52}	1390	30,74	8,15	44,09	3,45	0,51	1,88	0,61
3	SiC _{2.06} Hf _{0.040} N _{0.093} H _{5.18} O _{0.04}	1290	35,04	7,41	39,80	10,03	1,84	2,34	0,49
4	SiC _{2.16} Hf _{0.043} N _{0.020} H _{5.13} O _{0.17}	980	37,10	7,41	40,20	10,90	0,41	0,48	0,73
5	SiC _{1.97} Hf _{0.011} N _{0.02} H _{5.05} O _{0.15}	1180	38,60	8,32	45,82	3,00	0,45	1,91	0,62
6	SiC _{1.92} Hf _{0.008} N _{0.013} H _{5.21} O _{0.12}	650	38,47	8,77	46,78	2,41	0,30	1,59	0,85
7	SiC _{1.98} Hf _{0.010} N _{0.031} H _{4.78} O _{0.07}	970	39,50	8,01	46,63	3,15	0,71	2,87	0,61
8	SiC _{1.93} Hf _{0.014} N _{0.033} H _{4.86} O _{0.16}	905	37,57	7,94	45,48	4,03	0,75	2,37	0,62
9	SiC _{1.97} Hf _{0.011} N _{0.030} H _{4.80} O _{0.09}	995	39,14	8,01	46,44	3,32	0,69	2,65	0,57
10	SiC _{1.98} Hf _{0.012} N _{0.030} H _{4.76} O _{0.03}	1135	39,50	7,98	46,64	3,57	0,76	2,71	0,58
11	SiC _{1.82} Hf _{0.012} N _{0.125} H _{4.77} O _{0.12}	1670	36,01	7,95	46,40	3,55	2,90	10,41	0,66
12	SiC _{1.95} Hf _{0.010} N _{0.034} H _{4.71} O _{0.09}	1090	39,04	7,93	46,78	3,02	0,80	3,38	0,66
13	SiC _{1.91} Hf _{0.012} N _{0.023} H _{4.69} O _{0.03}	1070	38,00	7,87	46,62	3,53	0,53	1,91	0,62
14	SiC _{1.86} Hf _{0.023} N _{0.102} H _{4.80} O _{0.29}	940	34,03	7,40	42,90	6,46	2,20	4,34	0,55

Молекулярно-массовое распределение (ММР), характеристические температуры (t_1 , t_2 , t_3) и выход керамического остатка HfКС после ТГА при 1100 °С в атмосфере аргона приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Характеристические температуры, ММР и выход керамического остатка после пиролиза HfКС до 1100 °С в аргоне

№	t_1 , °С	t_2 , °С	t_3 , °С	M _n	M _w	M _z	M _w /M _n	C, мас. %
1	160	200	270	970	2010	3880	2,07	73,0
2	195	240	320	1390	3280	6940	2,36	75,3
3	200	230	320	1290	3070	6590	2,38	81,8
4	60	75	130	980	1280	1690	1,31	46,8
5	150	180	245	1180	2490	4890	2,11	74,5
6	50	65	110	650	1200	2220	1,83	49,5
7	170	215	260	970	1900	3570	1,95	60,1
8	160	180	250	905	1770	3300	1,95	67,5
9	140	170	230	995	1880	3440	1,89	71,0
10	180	220	270	1135	2350	4600	2,07	79,1
11	150	180	265	1670	2680	4900	1,60	69,1
12	170	210	295	1090	2320	5500	2,13	81,2
13	160	190	260	1070	2210	4900	2,07	86,3
14	165	200	~250	940	1900	4000	2,02	92,0

Выход керамического остатка HfКС по результатам ТГА до 1100 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. в аргоне колеблется в пределах 46,8–92,0 мас. %, (табл. 2).

Особенности молекулярной структуры гафнийкарбосиланов

Исходя из предположения о том, что молекулярная структура керамообразующих HfKC должна быть подобна молекулярной структуре цирконийкарбосиланов (нано-ZrOKC) были рассчитаны вероятные молекулярные структуры некоторых синтезированных HfKC.

Результаты расчетов показали, что HfKC с. 12 содержит 15 % гафнийсодержащих олигомеров, по своему строению аналогичных цирконийсодержащим олигомерам, причем из них 80 % – 1 типа и 20 % – 2 типа.

С учетом M_n и данных элементного анализа можно предположить, что HfKC с. 12 содержит 85 % карбосилановых олигомеров, не содержащих Hf (молекулы 3 типа).

В таблице 3 приведены результаты элементного анализа гафнийкарбосилана (HfKC с. 12 табл. 1), вычисленные данные и усредненные эмпирические формулы.

Таблица 3 – Результаты элементного анализа HfKC с. 12

Эксперимент - 1	с. 12 HfKC	M_n	C	H	N	Si	Hf	N/Hf
		1090	39,04	7,93	0,80	46,78	3,02	3,38
1 тип	$C_{32}H_{88}N_4Si_{16}Hf$	1154,5	33,26	7,62	4,85	38,80	15,46	4,00
2 тип	$C_{22}H_{64}N_8Si_{12}Hf_3$	1311,5	20,13	4,88	8,54	25,62	40,83	2,67
3 тип	$C_{37}H_{99}Si_{19}$	1075	41,30	9,21	-	49,49	-	-
Вычисленная формула	$C_{36,1}H_{97,1}N_{0,66}Si_{18,5}Hf_{0,2}$	1092	39,70	8,89	0,84	47,49	3,09	3,47

Рассмотрим вероятное строение HfKC с. 6. С учетом M_n и данных элементного анализа предположили, что данный олигомер содержит 90 % карбосилановых олигомеров, не содержащих Hf (молекулы 3 типа), и 10 % гафнийсодержащих олигомеров 1 типа и не содержит гафнийсодержащих олигомеров 2 типа, что соответствует результатам элементного анализа (табл. 4).

В табл. 4 приведены результаты элементного анализа HfKC с. 6 (табл. 1), вычисленные данные и усредненные эмпирические формулы.

Таблица 4 – Результаты элементного анализа HfKC с. 6

Эксперимент - 2	с. 6 HfKC	M_n	C	H	N	Si	Hf	N/Hf
		650	38,47	8,77	0,30	46,78	2,41	1,59
1 тип	$C_{19}H_{52}N_2Si_8Hf$	710,5	32,09	7,32	3,94	31,53	25,12	2,00
2 тип	$C_{13}H_{38}N_4Si_7Hf_2$	803	19,43	4,73	6,97	24,41	44,46	2,00
3 тип	$C_{22}H_{58}Si_{11}$	630	41,90	9,21	-	48,89	-	-
Вычисленная формула	$C_{21,8}H_{57,6}N_{0,2}Si_{10,8}Hf_{0,1}$	638	40,92	9,02	0,39	47,15	2,52	1,97

На базе ГОУ ВПО «МИРЭА – Российский технологический университет» было проведено компьютерное моделирование для гафнийсодержащих олигомеров 1 типа (с. 12 НfКС и с. 6 НfКС табл. 1). Визуализация рассчитанных молекулярных структур (1 типа) $C_{32}H_{88}N_4Si_{16}Hf$ и $C_{19}H_{52}N_2Si_8Hf$ представлена на рис. 1 а, б.

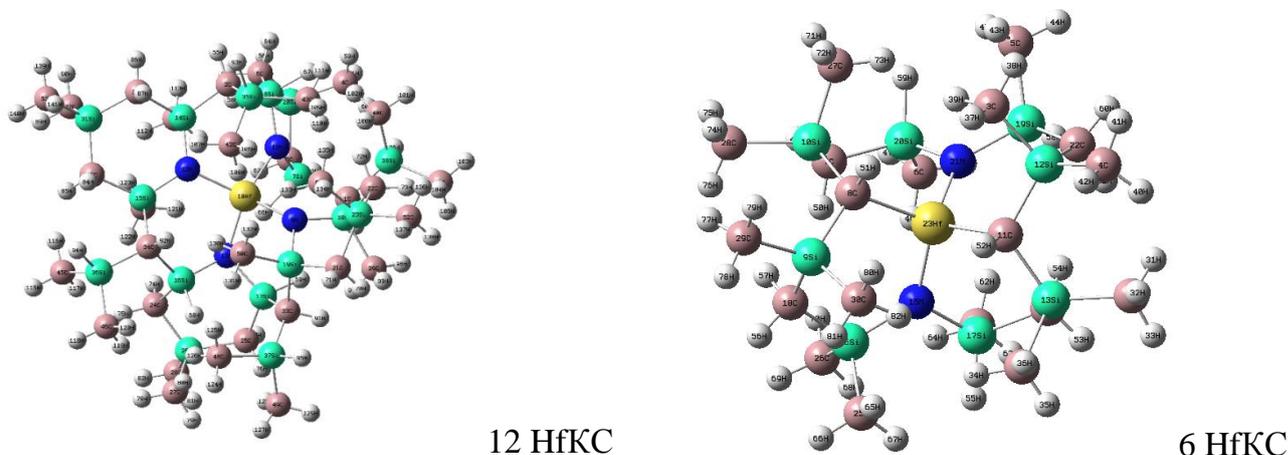


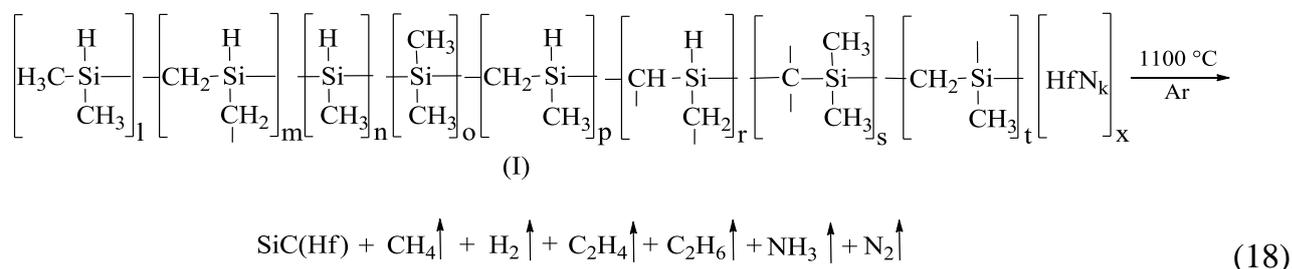
Рисунок 1 – Вероятная молекулярная структура НfКС 1 типа

Таким образом, можно утверждать, что НfКС представляют собой олигомеры, которые, как и нано-ZrОКС, состоят из трех типов молекул:

- 1 – молекулы, в которых атомы Нf химически связаны с молекулами карбосилана;
- 2 – гафнийсодержащие олигомерные молекулы, в которых органические лиганды замещены карбосилановыми группами;
- 3 – молекулы карбосилановых олигомеров не содержащие Нf.

Термохимическая трансформация гафнийкарбосиланов

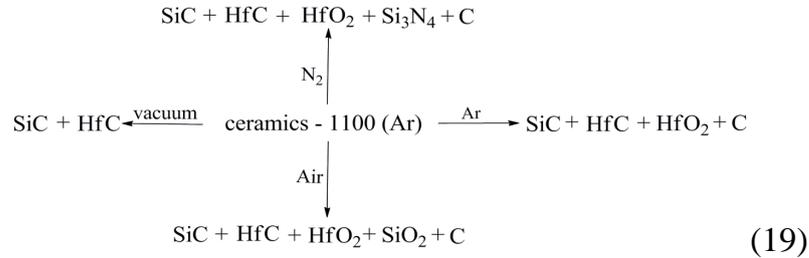
Процесс термохимической трансформации НfКС в аргоне при 1100 °С можно представить следующей схемой 18:



Поскольку в образцах керамики НfКС–1100(Ar) не было найдено известных кристаллических фаз соединений гафния, их термообработывали при 1500 °С в различных средах: аргон, азот, воздух и вакуум, то есть изучали дальнейший процесс термохимической трансформации гафнийсодержащей карбидокремниевой керамики как в инертной,

так и в окислительной средах. Образцы полученной керамики исследовали методами РФА и СЭМ.

В общем виде процесс термохимической трансформации керамики HfКС–1100(Ar) при 1500 °С в различных средах: аргоне, азоте, вакууме, воздухе можно представить схемой 19:



Рентгеновские исследования образцов керамики HfКС–1500(Ar), HfКС–1500(N₂) и HfКС–1500(Air) показали, что образцы поликристаллические, наблюдаемые в них фазы имеют наноразмерный характер, что выражено в сильном уширении линий, за исключением фазы углерода (рис. 2, линии 1,2,3) и фазы SiO₂ (рис. 2, линия 3).

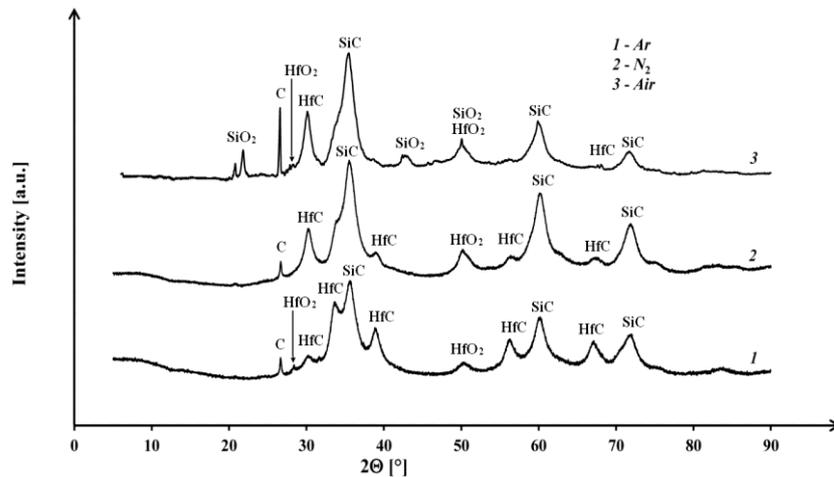


Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов керамики HfКС–1500(Ar), HfКС–1500(N₂) и HfКС–1500(Air)

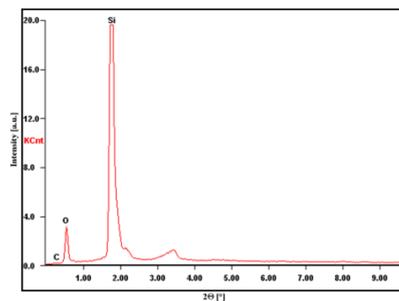
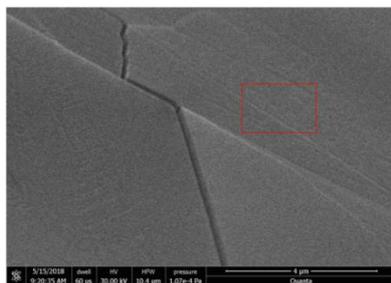
Фазовый состав образцов керамики HfКС–1500(Ar), HfКС–1500(N₂) и HfКС–1500(Air) представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Фазовый состав образцов керамики HfКС–1500(Ar), HfКС–1500(N₂) и HfКС–1500(Air)

Тип фазы	Кристаллическая решетка (международный символ)	Параметры ячейки (Å)	Фазовый состав (об. %)		
			HfКС–1500(Ar)	HfКС–1500(N ₂)	HfКС–1500(Air)
C	ромбоэдрическая (R3m)	a = 2.46 c = 10.04	0,31	0,4	1,95

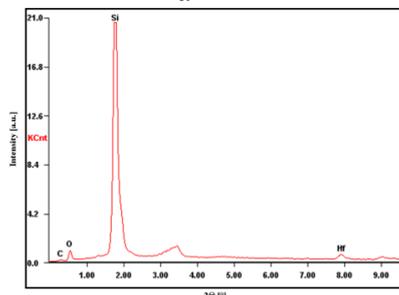
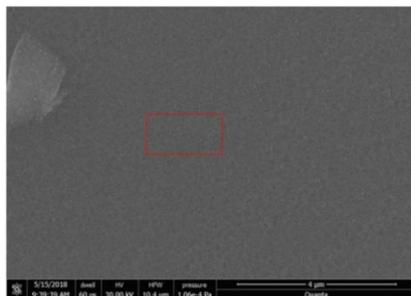
Тип фазы	Кристаллическая решетка (международный символ)	Параметры ячейки (Å)	Фазовый состав (об. %)	Тип фазы	Кристаллическая решетка (международный символ)
SiC	гексагональная (P6 ₃ mc)	a = 3.07 c = 15.08	94,96	95,18	94,63
HfC	кубическая (Fm3m)	a = 4.64	4,23	3,05	1,22
HfO ₂	тетрагональная (P4 ₂ /nmc)	a = 5.14 c = 5.25	0,47	1,37	1,47
	моноклинная (P2 ₁ /c)	a = 5.12 b = 5.18 c = 5.29 β = 99.3	0,03	–	–
SiO ₂	орторомбическая (F)	a = 17.09 b = 9.93 c = 16.3	–	–	0,73

Образцы керамики на основе ПКС {керамика ПКС–1100(Ar)} и на основе HfКС {керамика HfКС–1100(Ar)} были испытаны на устойчивость к окислению. Образцы керамики ПКС–1100(Ar) и керамики HfКС–1100(Ar) подвергали термообработке при 1500 °С в течение 3 часов на воздухе. Результаты СЭМ представлены на рис. 3.



Element	Wt%	At%
C K	02.46	04.36
O K	37.51	50.03
Si K	60.04	45.61

a



Element	Wt%	At%
C K	12.14	21.81
O K	19.57	26.39
Si K	67.28	51.68
Hf L	01.01	00.12

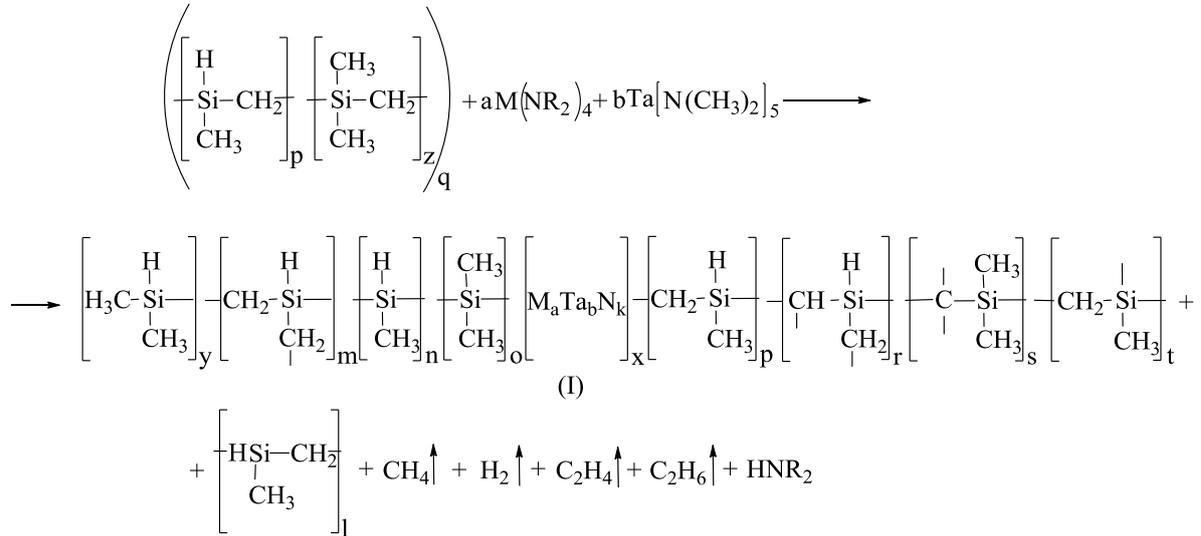
b

Рисунок 3 – Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ керамического образца: а – ПКС–1500(Air); б – HfКС–1500(Air)

Анализируя данные, представленные на рис. 3, можно сказать, что введение даже небольшого количества гафния предотвращает полное окисление SiC до SiO₂ во время термообработки в течение 3 часов при 1500 °С (рис. 3 б).

Керамообразующие металлокарбосиланы

Соконденсацией олигодиметилсилиленметиленов и алкиламидами тугоплавких металлов (Zr и Ta, Hf и Ta) были синтезированы металлокарбосиланы содержащие одновременно Zr и Ta или Hf и Ta (Ta/Zr(Hf)KC). Общая схема синтеза металлокарбосиланов может быть представлена следующим уравнением (схема 20):



M = Zr, Hf; R = CH₃, C₂H₅; a = 1, b = 3-8, a:b = 1:8-1:3; 10 < q < 15; k = 1-6; x = 0.03-0.1 (y, m, n, o, p, s, t, r); z, y, m, n, o, p, s, t, r = 0-20; l < 10

(20)

Наиболее вероятно, что процесс соконденсации олигодиметилсилиленметиленов и смеси амидов $a \cdot \text{M}(\text{NR}_2)_4 + b \cdot \text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ протекает аналогично процессу соконденсации олигодиметилсилиленметиленов с $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$. В результате образуются металлокарбосиланы (табл. 6), которые представляют собой твердые продукты темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в толуоле и гексане.

Таблица 6 – Эмпирические формулы, элементный анализ и керамический выход Ta/Zr(Hf)KC

№	Эмпирическая формула	Найдено, мас. %							Si-H, мас. %	C, мас. % (ТГА)
		C	H	Si	Zr (Hf)	Ta	N	O		
1	SiC _{2,015} Zr _{0,006} Ta _{0,024} N _{0,104} H _{4,795}	38,17	7,64	44,31	0,84	6,75	2,30	-	0,54	79,59
2	SiC _{2,024} Zr _{0,006} Ta _{0,019} N _{0,117} H _{4,771}	38,70	7,67	44,72	0,86	5,45	2,60	-	0,53	77,69
3	SiC _{2,185} Zr _{0,004} Ta _{0,035} N _{0,174} H _{5,476}	38,00	8,01	40,68	0,58	9,20	3,53	-	0,55	78,51
4	SiC _{2,192} Hf _{0,007} Ta _{0,023} N _{0,185} H _{5,490} O _{0,039}	38,31	8,07	40,88	1,92	6,14	3,77	0,91	0,53	82,16
5	SiC _{2,084} Hf _{0,003} Ta _{0,031} N _{0,166} H _{5,108} O _{0,047}	37,16	7,66	41,70	0,65	8,25	3,46	1,12	0,55	82,95
6	SiC _{2,146} Hf _{0,004} Ta _{0,022} N _{0,179} H _{5,375} O _{0,038}	38,31	8,07	41,75	1,21	6,03	3,73	0,90	0,53	81,17

Волокнообразующие металлокарбосиланы применяют для изготовления (методом расплавленного формования) полимерных волокон, после отверждения и карбидизации которых получают керамические волокна SiC, модифицированные смешанными карбидами тугоплавких металлов. Характеристические температуры (t_1 , t_2 , t_3) и ММР синтезированных металлокарбосиланов приведены в табл. 7.

Таблица 7 – Характеристические температуры и ММР Ta/Zr(Hf)КС

№ обр.	* t_1 , °C	** t_2 , °C	***Область волокнообразования, °C	**** t_3 , °C	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
1	170	200	250-260	280	1180	2230	4510	1,88
2	170	220	250-260	~ 310	Не определяли			
3	180	225	250-260	290	1300	3640	7750	2,45
4	Волокнообразующая способность отсутствует				1050	2000	4450	1,90
5	180	~ 205	Слабая волокнообразующая способность	> 350	1210	2150	4080	1,78
6	200	~ 230	Слабая волокнообразующая способность	300	1100	2500	8820	2,27

* t_1 – температура размягчения

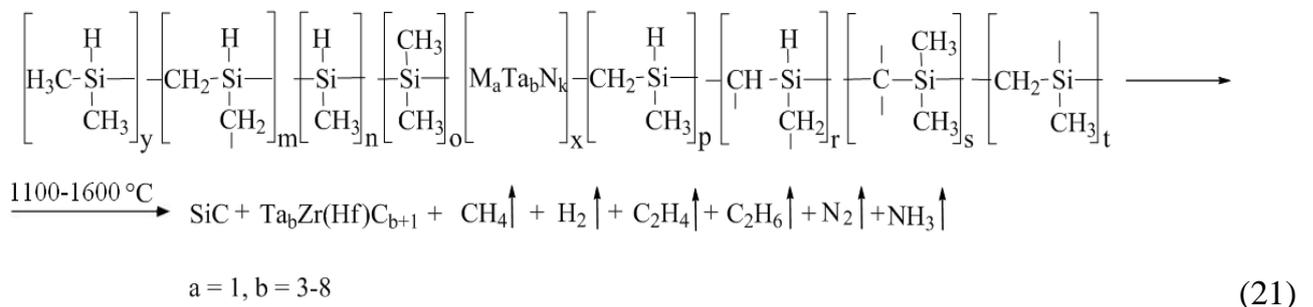
** t_2 – температура начала волокнообразования

***Область волокнообразования – хорошо формируется тонкое непрерывное волокно

**** t_3 – температура плавления или затвердевания

Неволокнообразующие металлокарбосиланы можно с успехом использовать для получения матриц, покрытий, порошков, связующих и т.п.

Из синтезированных металлокарбосиланов (табл. 6) были получены образцы модифицированной смешанными карбидами тугоплавких металлов SiC керамики. Процесс термотрансформации металлокарбосиланов проводили ступенчато – сначала до 1100 °C в среде аргона, затем до 1500–1600 °C в различных средах (аргон, азот, воздух).



Фазовый состав образцов керамики Ta/Zr(Hf)КС–1500(1600)(Ar/N₂) представлен в табл. 8.

Таблица 8 – Фазовый состав образцов Ta/Zr(Hf)KC–1500(1600)(Ar/N₂)

Образец керамики	HfC-ZrC-TaC		C	SiC	TaC Доля, об. %
	Доля, об. %	a, Å			
с. 1–1500(Ar)	3.1(12)	4.531(1)	0.5(2)	97(2)	—
с. 1–1500(N ₂)	2.0(12)	4.565(3)	0.33(12)	97(2)	0.8(3)%, a=4.482(2)Å, D=14нм
с. 1–1600(Ar)	5.1(5)	4.505(1)	0.91(6)	94(4)	—
с. 1–1600(N ₂)	4.3(6)	4.517(5)	1.34(13)	94(1)	0.42(11)%, a=4.476(6)Å, D=12(3)нм
с. 4–1500(Ar)	4.0(11)	4.535(1)	0.38(8)	95.6(12)	—
с. 4–1500(N ₂)	4.5(17)	4.535(1)	0.34(9)	95.2(17)	4.5(17)
с. 5–1500(Ar)	5.2(19)	4.522(2)	0.48(17)	95(3)	0.09(4)%, a=4.4839(9)Å, D=50(10)нм
с. 5–1500(N ₂)	5.0(17)	4.518(2)	0.52(14)	95(2)	—
с. 5–1600(Ar)	6.8(5)	4.501(2)	1.41(7)	91(1)	0.73(6)%, a=4.4867(4)Å, D=75(6)нм
с. 5–1600(N ₂)	7.1(4)	4.495(3)	1.46(6)	91(2)	0.14(2)%, a=4.4734(8)Å, D=46(10)нм

По данным, представленным в табл. 8 видно, что основной фазой во всех исследуемых образцах керамики является карбид кремния, независимо от среды, в которой проводили пиролиз.

Необходимо отметить, что размер кристаллитов модифицированных SiC волокон при повышении температуры пиролиза от 1250 °С до 1500 °С не увеличивается и составляет 16–40 нм (рис. 4).

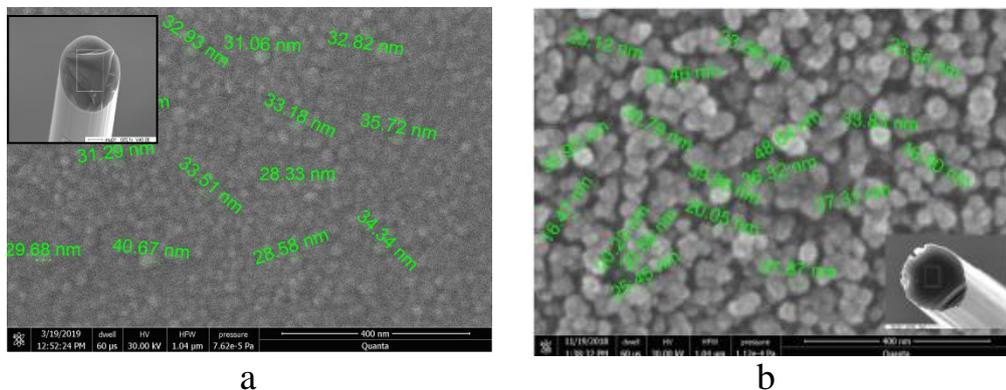


Рисунок 4 – Морфология поверхности керамических волокон SiC, модифицированных смешанными карбидами Ta₄ZrC₅: а – 1250 °С; б – 1500 °С

Сравнение немодифицированных и модифицированных тугоплавкими металлами SiC волокон полученных после пиролиза 1900 °С в аргоне методом СЭМ показало, что

немодифицированные SiC волокна слипаются, на боковой поверхности волокна наблюдается рост кристаллитов от 1,5 мкм до 12,1 мкм, в то время как модифицированные SiC волокна не слипаются, размер кристаллитов на боковой поверхности волокна составляет от 116 нм до 550 нм (рис. 5).

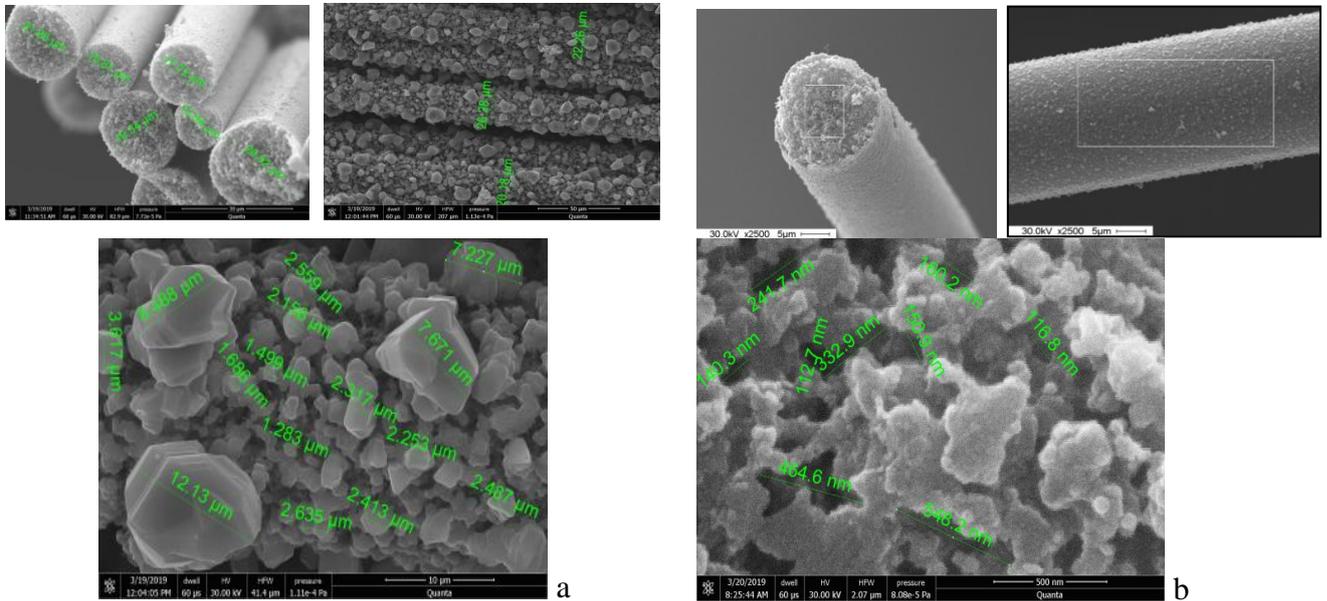


Рисунок 5 – Морфология поверхности и химический состав образцов SiC волокон пиролизованных при 1900 °С в аргоне:

а – немодифицированных; б – модифицированных

Результаты, приведенные на рис. 5, позволяют говорить о том, что введение тугоплавких металлов замедляет рост кристаллитов в процессе высокотемпературной обработки SiC волокна.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ синтеза металлокарбосиланов модифицированных соединениями гафния, тантала или одновременно циркония-тантала, или гафния-тантала.
2. Современными ФХИ методами (СЭМ с ЭДС, ТГА, ИК и элементного анализа) исследованы синтезированные олигомеры.
3. Изучены особенности молекулярной структуры гафнийкарбосиланов.
4. Изучен, процесс термотрансформации металлокарбосиланов в керамические фазы, доказано, что синтезированные металлокарбосиланы - керамообразующие олигомеры и, следовательно, являются предшественниками компонентов (связующие, покрытия, волокна, порошки) необходимых для создания высокотемпературных высокопрочных и окислительностойких керамокомпозитов карбидного состава.

5. Установлено, что синтезированные металлокарбосиланы обладают волокнообразующими свойствами. На основе металлокарбосиланов методом расплавленного формования, получены непрерывные полимерные волокна – предшественники керамических карбидокремниевых волокон, модифицированных наночастицами соединений циркония, гафния, тантала.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи:

1. Стороженко, П.А. Керамообразующие карбосиланы: физико-химические свойства, особенности молекулярной структуры / П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова, А.М. Музафаров, А.Н. Озерин, Н.В. Воронина, М.Ю. Митрофанов, Д.В. Сидоров, Д.В. Жигалов, М.Х. Блохина, Э.М. Гизулина, М.Г. Кузнецова, М.В. Полякова, Г.Ю. Юрков // Нанотехника. – 2009. – № 4 (20). – С. 7–13.

2. Щербакова, Г.И. Элементоорганические соединения – для создания компонентов современных керамокомпозитов / Г.И. Щербакова, Д.В. Сидоров, М.С. Варфоломеев, Д.В. Жигалов, М.Х. Блохина // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2010. – № 11. – С. 11–15.

3. Щербакова, Г.И. Особенности молекулярной структуры предкерамических наноцирконийолигокарбосиланов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Д.В. Сидоров, М.Х. Блохина, М.Г. Кузнецова, М.В. Полякова, А.Е. Чернышев, Г.Ю. Юрков // Неорган. материалы. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 605–613.

4. Блохина, М.Х. Модификаторы углерод-углеродных композитов / М.Х. Блохина, Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Д.В. Жигалов, Д.В. Сидоров, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев // Композиты и наноструктуры. – 2012. – №4. – С. 41–52.

5. Щербакова, Г.И. Предкерамические наногафнийолигокарбосиланы / Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, П.А. Стороженко, Д.В. Жигалов, Д.Г. Сидоров, Т.Л. Апухтина, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, М.Г. Кузнецова, Г.Ю. Юрков // Неорган. материалы. – 2014. – Т. 50, №4. – С. 457–464.

6. Shcherbakova, G.I. Nanometallo-carbosilanes: synthesis, physicochemical properties, structure / G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, M.Kh. Blokhina, V.V. Shatunov, D.V. Sidorov, D.G. Sidorov, G.Yu. Yurkov // J. Chem. Chem. Eng. – 2014. – V. 8, № 3. – P. 232–242.

7. Shcherbakova, G.I. Components of ceramic composite materials based on organoelement oligomers / G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, T.L. Apukhtina, M.S. Varfolomeev, D.V. Zhigalov, M.Kh. Blokhina, A.P. Korolev, N.B. Kutinova, A.A. Riumina // J. Phys. Conf. Ser. (FNM 2018). – 2018. – V. 1134. 012054.

8. Shcherbakova, G.I. Thermal transformation of nanohafniumcarbosilanes / G.I. Shcherbakova, M.Kh. Blokhina, P.A. Storozhenko, D.V. Zhigalov, M.S. Varfolomeev, A.I. Drachev, G.Yu. Yurkov // Ceram. Int. – 2019. – V. 45, № 1. – P. 122–130.

9. Щербакова, Г.И. Металлокарбосиланы и элементоксаналюмоксаны – прекурсоры компонентов наноструктурных керамокомполитов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Д.В. Жигалов, М.С. Варфоломеев, М.Х. Блохина, Н.Б. Кутинова // Изв. АН. Сер. хим. – 2020. – Т. 69, № 5. – С. 875–884.

10. Shcherbakova, G.I. Elementoxanealumoxanes - modifiers of silicon carbide ceramic composites components / G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, T.L. Apukhtina, M.Kh. Blokhina, D.V. Zhigalov, E.A. Novokovskaya, M.S. Varfolomeev, D.D. Titov, A.A. Ashmarin // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. (NMPT-4). – 2020. V. 848. 012081.

11. Щербакова, Г.И. Молекулярная структура олигомерных цирконийкарбосиланов / Г.И. Щербакова, А.П. Маполис, П.А. Стороженко, А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, М.Х. Блохина // Неорган. материалы. – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 320–326.

Тезисы докладов:

12. Щербакова, Г.И. Синтез бескислородных цирконийорганических олигомеров / Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов, Д.В. Сидоров // Тезисы докладов Всероссийской школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нано-объекты и полимерные нанокомполиты». – Московская область, Россия, 2009. – С. 67.

13. Щербакова, Г.И. Синтез гафний- и танталсодержащих карбосиланов / Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов, Д.В. Сидоров, П.А. Стороженко, М.Г. Кузнецова, А.Е. Чернышев, А.И. Драчев, Г.Ю. Юрков // Тезисы докладов XI Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». – Москва, Россия, 2010. – С. 134.

14. Щербакова, Г.И. Гафний- и танталсодержащие карбосиланы: синтез, физико-химические свойства / Г.И. Щербакова, Д.В. Жигалов, М.Х. Блохина, Д.В. Сидоров, П.А. Стороженко, М.Г. Кузнецова, А.Е. Чернышев, А.И. Драчев, Г.Ю. Юрков // Тезисы

докладов симпозиума «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементоорганических соединений». – Санкт-Петербург, Россия, 2011. – С. 72.

15. Blokhina, M.Kh. Carbon-carbon composite modifiers / M.Kh. Blokhina, G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, D.V. Zhigalov, D.V. Sidorov, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev // Book of abstracts of Russian-French symposium on composite materials. – Saint Petersburg, Russia, 2012. – P. 123.

16. Блохина, М.Х. Гафнийкарбосиланы – модификаторы углерод-углеродных композитов / М.Х. Блохина, Г.И. Щербакова, Д.Г. Сидоров, Д.В. Сидоров // Тезисы докладов II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». – Черноголовка, Россия, 2013. – С. 225.

17. Blokhina, M. Components of advanced ceramic composites based on Nanohafniumcarbosilanes / M. Blokhina, G. Shcherbakova, D. Zhigalov, V. Shatunov, D. Sidorov, G. Yurkov // Book of abstracts of Organometallic and coordination chemistry: fundamental and applied aspects and international youth school-conference on organometallic coordination chemistry. – Nizhny Novgorod, Russia, 2013. – P 13.

18. Shcherbakova, G.I. Nanometallocarbosilanes: synthesis, physicochemical properties, structure / G.I. Shcherbakova, M.Kh. Blokhina, D.V. Zhigalov, V.V. Shatunov // Book of abstracts of 9-th International Workshop on Silicon-based Polymers (ISPO-2013). – Moscow, Russia, 2013. – P 83.

19. Shcherbakova, G.I. Thermal transformation of nanometallocarbosilanes / G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, M.Kh. Blokhina, D.G. Sidorov, V.V. Khramkova, D.V. Sidorov, G.Yu. Yurkov // Book of abstracts of XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO-2014). – Moscow, Russia, 2014. – P 400.

20. Shcherbakova, G. Modified silicon-carbide ceramics based on nanometallocarbosilanes / G. Shcherbakova, P. Storozhenko, M. Blokhina, D. Sidorov, M. Varfolomeev, D. Sidorov, G. Yurkov // Book of abstracts of the 17-th International Symposium on Silicon Chemistry jointly with the 7-th European Silicon Days (ISOS XVII). – Berlin, Germany, 2014. – P 165.

21. Блохина, М.Х. Наногафнийолигокарбосиланы как предшественники модифицированных соединениями гафния кремнийкарбидных волокон / М.Х. Блохина, Г.И. Щербакова, Д.Г. Сидоров, Д.В. Жигалов // Тезисы докладов международной

конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014». – Москва, Россия, 2014. – С. 71.

22. Blokhina, M.Kh. Nanometallocarbosilanes and advanced composite materials components based on them / M.Kh. Blokhina, G.I. Shcherbakova, D.G. Sidorov, P.A. Storozhenko, D.V. Sidorov, G.Yu. Yurkov // Book of abstracts of XV International Scientific Conference «High-tech in Chemical Engineering – 2014» School-conference on chemical engineering. – Zvenigorod, Russia, 2014. – P 243.

23. Щербакова, Г.И. Методы получения компонентов модифицированных карбидокремниевых керамокомпозитов на основе нанометаллокарбосиланов и органоэлементоксанов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Т.Л. Апухтина, М.С. Варфоломеев, М.Х. Блохина, Д.В. Сидоров, Д.В. Жигалов, В.В. Шатунов, Д.Г. Сидоров, Г.Ю. Юрков // Тезисы докладов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, Россия, 2014. – С. 200–201.

24. Apukhtina, T.L. Nanohafniumcarbosilanes – modifiers of composite materials based on silicon carbide / T.L. Apukhtina, G.I. Shcherbakova, M.Kh. Blokhina, D.G. Sidorov // Book of abstracts of 10-th International Workshop on Silicon-based Polymers (ISPO-2015). – Aussois, France, 2015.

25. Щербакова, Г.И. Керамообразующие элементоорганические поли(олиго)меры – для создания компонентов модифицированных карбидокремниевых керамокомпозитов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Д.В. Сидоров, Д.В. Жигалов, М.Х. Блохина, Т.Л. Апухтина // Тезисы докладов XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». – Москва, Россия, 2015. – С 40.

26. Blokhina, M.Kh. Ceramic composites based on nanotantalumcarbosilanes and organoyttroxanealumoxanesiloxanes / M.Kh. Blokhina, G.I. Shcherbakova, T.L. Apukhtina, G.Yu. Yurkov // Book of abstracts of Organometallic and coordination chemistry: achievements and challenges (IV Razuvaev lectures) and Conference-school for young researchers «Challenges and achievements of modern organometallic and coordination chemistry. – Nizhny Novgorod, Russia, 2015. – P 20.

27. Жигалов, Д.В. Особенности технологии синтеза нанометаллокарбосиланов / Д.В. Жигалов, Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, П.А. Стороженко // Тезисы докладов V

Международной школы-конференции по химической технологии «ХТ'16» (Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, Россия, 2016. – Т. 1. – С. 401–403.

28. Shcherbakova, G.I. Synthesis of metallocarbosilanes simultaneously containing nanoparticles of Zr and Ta or Hf and Ta / G.I. Shcherbakova, M.Kh. Blokhina, D.V. Zhigalov, A.P. Korolev, P.A. Storozhenko // Book of abstracts of XIV Andrianov Conference "Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications". – Moscow, Russia, 2018. – С. 99.

29. Blokhina, M.Kh. Modified silicon-carbide ceramics based on Nanohafniumcarbosilanes / M.Kh. Blokhina, G.I. Shcherbakova // Book of abstracts of 6-th International Conference and Exhibition on Materials Science and Chemistry. – Rome, Italy, 2018. – P. 89.

30. Blokhina, M. Synthesis of ceramic-forming nanohafniumtantalumcarbosilanes / M. Blokhina // Book of abstracts of 5-th International Conference on Organic and Inorganic Chemistry. – Paris, France, 2018. – P. 64.

31. Shcherbakova, G.I. Synthesis of Nanometallocarbosilanes: (Zr-Ta)PCS and (Hf-Ta)PCS / G.I. Shcherbakova, M.Kh. Blokhina, D.V. Zhigalov, A.P. Korolev, P.A. Storozhenko // Book of Abstracts of XXII International Conference on Organic Synthesis (22-ICOS). – Florence, Italy, 2018. – P. 180.

32. Жигалов, Д.В. Керновые и бескерновые карбидокремниевые волокна / Д.В. Жигалов, Г.И. Щербакова, А.П. Королёв, М.Х. Блохина, А.А. Воробьёв // Сборник материалов VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, Россия, 2018. – С. 91.

33. Щербакова, Г.И. Волокнообразующие цирконийтанталкарбосиланы – прекурсоры SiC волокон, модифицированных карбидами циркония и тантала / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Д.В. Жигалов, М.Х. Блохина, А.П. Королёв // Тезисы докладов научной конференции "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений", посвященной 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова. – Казань, Россия, 2018. – С. 189.

34. Щербакова, Г.И. Металлокарбосиланы и элементоксаналюмоксаны – прекурсоры компонентов наноструктурных керамокомпозитов / Г.И. Щербакова, П.А. Сто-

роженко, Д.В. Жигалов, М.С. Варфоломеев, М.Х. Блохина, Н.Б. Кутинова, А.А. Рюмина, А.П. Королев // Сборник тезисов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, Россия, 2019. Секция 2 «Химия и технология материалов». – Т. 2а. – С. 121.

35. Блохина, М.Х. Получение модифицированной карбидокремниевой керамики на основе наногафнийкарбосиланов / М.Х. Блохина, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев, Д.В. Жигалов // Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – Минск, Республика Беларусь, 2020. – С. 212–215.

36. Щербакова, Г.И. Металлокарбосиланы: молекулярная структура / Г.И. Щербакова, А.П. Маполис, П.А. Стороженко, М.Х. Блохина // Тезисы докладов II Научной конференции "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений", посвященной 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. – Казань, Россия, 2020. – С. 193.

37. Блохина, М.Х. Карбидокремниевая керамика, модифицированная смешанными карбидами тугоплавких металлов / М.Х. Блохина, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев, Д.В. Жигалов // Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – Минск, Республика Беларусь, 2021. – С. 183–186.

Патент:

38. Пат. RU 2679145 С1, МПК C08G77/60. Способ получения металлополикарбосиланов / Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов, А.П. Королев, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко. – заявлено 10.10.2017; опубл. 06.02.2019. Бюл. № 4.