

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)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Щербакова Галина Игоревна

МОСКВА – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
Металлсодержащие поликарбосиланы для создания перспективных композиционных материалов	13
1.1 Модификация поликарбосиланов металлами	13
1.2 Модифицирование поликарбосиланов кислородсодержащими металлоорганическими соединениями	15
1.3 Бескислородные модификаторы поликарбосиланов	30
1.4 Металлсодержащие поликарбосиланы – предшественники компонентов современных керамокомпозитов	41
1.5 Заключение по обзору литературы	55
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
2.1 Исходные вещества	56
2.2 Основные методы экспериментов	68
2.3 Синтез металлокарбосиланов	70
2.3.1 Синтез гафний- и танталкарбосиланов	70
2.3.2 Синтез металлокарбосиланов, одновременно модифицированных Ta/Zr и Ta/Hf	73
2.4 Пиролиз предкерамических металлокарбосиланов	75
2.5 Приготовление пропиточных композиций на основе гафнийкарбосиланов для силицирования УУКМ	77
2.6 Методы исследований исходных веществ и продуктов реакций	79
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ	84
3.1 Керамообразующие гафнийкарбосиланы: синтез, свойства, особенности молекулярной структуры	89
3.1.1 Синтез керамообразующих гафнийкарбосиланов	89
3.1.2 Физико-химические исследования гафнийкарбосиланов	91
3.1.3 Особенности молекулярной структуры гафнийкарбосиланов	99

3.1.4 Термохимическая трансформация гафнийкарбосиланов	115
3.2 Керамообразующие танталкарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация	136
3.2.1 Синтез керамообразующих танталкарбосиланов	136
3.2.2 Физико-химические исследования танталкарбосиланов	137
3.2.3 Термохимическая трансформация танталкарбосиланов	144
3.3 Керамообразующие металлокарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация	155
3.3.1 Синтез керамообразующих металлокарбосиланов	155
3.3.2 Физико-химические исследования металлокарбосиланов	157
3.3.3 Термохимическая трансформация металлокарбосиланов	158
3.4 Вероятные области использования металлокарбосиланов	168
ВЫВОДЫ	182
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	183
ПРИЛОЖЕНИЯ	208

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

SiC/SiC _f	композиционный материал, состоящий из карбидокремниевой матрицы и армирующих карбидокремниевых волокон
УУКМ	углерод-углеродный композиционный материал
HfКC	гафнийкарбосилан
TaКC	танталкарбосилан
Ta/ZrКC	карбосилан, одновременно модифицированный танталом и цирконием
Ta/HfКC	карбосилан, одновременно модифицированный танталом и гафнием
ККМ (КМ)	керамический композиционный материал
ПКC (PCS)	поликарбосилан
ДТА	дифференциальный термический анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ИК	инфракрасная спектроскопия
SiC/ZrC	карбидокремниевая керамика, модифицированная карбидом циркония
МПКC (PMCS)	металлополикарбосилан
ТГА (TGA)	термогравиметрический анализ
ГПХ	гельпроникающая хроматография
PS	(англ. Polysilane) полисилан
COD	(англ. Cyclooctadiene) циклооктадиен
ПЦКC	(англ. Polyzirconocarbosilane) полицирконокарбосилан
ЦПКC	(англ. Zirconocene-Polycarbosilane) цирконоцен-поликарбосилан
ПСКC (PSCS)	(англ. Polysilacarbosilane) полисилакарбосилан

ZrПКС	цирконийполикарбосилан
TiПКС	титанполикарбосилан
MCC	металлсодержащее соединение
MПКС	металлполикарбосилан
МОКС	металлолигокарбосилан
n-ZrОКС	нано-цирконийолигокарбосилан
ПМР	протонный магнитный резонанс
SiC/HfC _x N _{1-x}	композит, состоящий из карбидокремния, модифицированного карбонитридом гафния
SPS	(англ. Spark Plasma Sintering) искровое плазменное спекание
TDEАН	(англ. Tetrakis-(diethylamino) hafnium) тракис-(диэтиламид) гафния
ТГ/МС (TG/MS)	термогравиметрический и масс спектрометрический анализ
ПДМС (PDMS)	полидиметилсилан
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РЭС	рентгеноэлектронная спектроскопия
CVI	(англ. Chemical Vapor Infiltration) химическая газофазная инфильтрация
PIР	(англ. Polymer Infiltration and Pyrolysis) инфильтрация полимера и пиролиз
PEI	(англ. Polyethylenimine) полиэтиленимин
АНРС	(англ. Allylhydridopolycarbosilane) аллилгидридополикарбосилан
ЭДС (EDS)	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
РСА	рентгеноструктурный анализ
LPCS	(англ. Low-Softening-Point Polycarbosilane) поликарбосилан с низкой температурой размягчения
SCF	(англ. Supercritical Fluid Method) сверхкритический флюидный метод
CVC	(англ. Chemical Vapor Curing) химическое отверждение в

	паровой фазе
PT	(англ. Polytantaloxane) политанталоксан
XAFS	(англ. X-ray Absorption Fine Structure) тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей
PMS	(англ. Polymethylsilane) полиметилсилан
Tyranno-ZMI-SiC	композиционный материал, состоящий из карбидокремниевой матрицы, обогащенной углеродом интерфейсы и армирующих карбидокремниевых волокон Tyranno
SiC/Hf _y Ta _{1-y} C _x N _{1-x} /C	композит, состоящий из карбидокремния, модифицированного карбонитридом гафния-тантала с углеродной оболочкой
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
НПВО	нарушенное полное внутреннее отражение
МУРР	малоугловое рентгеновское рассеяние
ОКС	олигокарбосилан
ММР	молекулярно-массовое распределение

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

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 [1, 2].

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 [3-6].

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 [5, 6].

Ранее в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» был разработан и запатентован высокоэффективный способ получения [5, 6] 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 $>1300\text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Механизм стабилизации связан со способностью наночастиц тугоплавких металлов замедлять рост кристаллитов при повышении температуры, и поглощать кислород с образованием инертных продуктов (оксидов тугоплавких металлов) [7].

Введение тугоплавких металлов М (где М = Ta, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo и др.) в полимерные предшественники SiC керамики повышает термо- и окислительную стойкость модифицированной SiC керамики [8].

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.

Целью настоящей работы является 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 работы.

1. Соконденсацией олигокарбосиланов (олигодиметилсилиленметиленов) и алкиламидами тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta) синтезированы керамообразующие металлокарбосиланы (HfКС, ТаКС, Та/ZrКС, Та/HfКС), обладающие волокнообразующими свойствами.
2. Предложено наиболее вероятное строение синтезированных гафнийкарбосиланов (HfКС).
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, который 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 (C-C) 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 (HfKC).
4. Процесс термохимической трансформации синтезированных металлокарбосиланов.
5. Возможные области использования синтезированных металлокарбосиланов.

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 проведенным исследованиям.

Апробация работы. 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 докладов.

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях и симпозиумах: Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные наноконпозиты», 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.

Структура и объем работы. 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.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИКАРБОСИЛАНЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С целью создания поли(олиго)карбосиланов (ПКС), предназначенных для высокотемпературных композиционных материалов, предложено проводить их модифицирование введением в поликарбосилановую матрицу различных металлов. В литературе приведены способы модифицирования ПКС как непосредственно самими металлами, так и металлоорганическими соединениями. При этом достаточно разнообразен спектр используемых металлов от алюминия до тугоплавких металлов [9-135].

1.1 Модификация поликарбосиланов металлами

Исследования пиролиза ПКС с металлами Ti и Cr, а также с активными наполнителями – TiH_2 , TiB_2 , $CrSi_2$ показали, что выход керамики в атмосфере N_2 составляет ~ 100 %. Причем, при содержании в ПКС 12 об. % Ti, 4 об. % Cr или 3 об. % $CrSi_2$ усадка оказалась равна нулю. Было также установлено, что вследствие взаимодействия газообразных продуктов разложения в атмосфере N_2 образуются карбиды и нитриды металлов [9]. Исследование прочности на изгиб и окислительной стойкости такой керамики показало, что введение активных наполнителей увеличивает прочность незначительно, а стойкость к окислению керамики, полученной в присутствии активного наполнителя оказалась ниже окислительной стойкости керамики, полученной из чистого поликарбосилана [10].

В работе [11] показано, что введение порошка металлического циркония в качестве активного наполнителя в поликарбосилан, используемый для получения керамики, снижает пористость сырца и увеличивает выход керамики вследствие взаимодействия циркония с N_2 . Выход керамики увеличивается до 100 мас. %, если содержание циркония в смеси 44 об. %. Добавка циркония повышает

прочность керамики при 3-точечном изгибе. При содержании Zr в смеси 60 об. % прочность на изгиб составляет 104 МПа, однако увеличение содержания Zr приводит к возрастанию линейной усадки в процессе пиролиза [11].

Введение металлического Ti в ПКС повышало термическую стабильность карбидокремниевой керамики. При этом керамический выход ПКС/Ti составлял около 74 мас. %, что на 10 мас. % выше, чем керамический выход чистого ПКС. В результате пиролиза при 1500 °С, получали кристаллический β -SiC, что доказано методом РФА [12].

Было установлено, что введение тантала в ПКС снижало пористость и увеличивало выход керамики за счет взаимодействия тантала с летучими соединениями, образующимися в процессе пиролиза, и со свободным углеродом с образованием карбида, а также с азотом с образованием нитрида. Однако тантал не сдерживал линейную усадку керамики при пиролизе, что приводило к ее увеличению с повышением объемного соотношения Ta/ПКС [13].

При исследовании системы, состоящей из ПКС, активного наполнителя (Al) и инертного наполнителя (порошок SiC), было установлено, что пиролиз ПКС протекал в интервале температур 400–800 °С. Присутствие ПКС и, особенно, порошка SiC понижало температуру азотирования Al, и, одновременно, значительно повышало количество образующегося AlN. При температуре 660 °С порошок Al плавился и взаимодействовал с порошком SiC или продуктами полупиролиза ПКС с образованием промежуточных фаз, таких как $[Al_aC_b]$ и $[Si]$, которые при дальнейшем увеличении температуры реагировали с азотом с образованием AlN и SiC. При повышении температуры до 1000 °С реакция почти полностью завершалась [14].

Изучены микроструктура, а также свойства (выход, прочность на изгиб, линейная усадка) керамики, полученной пиролизом ПКС при различных температурах. В качестве активного наполнителя ПКС содержал Al. Процесс взаимодействия Al с N_2 приводил к образованию нитрида алюминия (AlN), линейная усадка при пиролизе уменьшалась, при этом увеличивался керамический выход ПКС. Если объемное соотношение между Al/ПКС

составляло около 56 %, линейная усадка равнялась нулю. Кроме того, введение алюминия улучшало 3-х точечную прочность на изгиб керамики, которая при соотношении Al/ПКС 60 % составляла 212 МПа. Результаты исследования полученной керамики показали, что для АПКС, линейное расширение и прочность на изгиб возрастали, когда температура пиролиза увеличилась с 400 до 1000 °С. Механизм термотрансформации АПКС, содержащего алюминий в качестве активного наполнителя, был исследован методами дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты показали, что порошок SiC, взял на себя роль катализатора, который снизил температуру азотирования алюминия и увеличил конверсионный выход AlN [15, 16].

Работы по получению, изучению свойств (механической прочности, окислительной и термической стойкости), а также структуры керамики Al₄SiC₄ на основе ПКС и порошков алюминия и графита, свидетельствуют об улучшении всех физико-механических характеристик по сравнению с немодифицированной SiC керамикой. Примером может служить керамика Al₄SiC₄, показавшая хорошую окислительную стойкость при изотермическом окислении в течение 10–20 часов при 1200–1600 °С [17-23].

Доказано, что введение молибдена в ПКС снижает пористость керамики и увеличивает ее выход вследствие взаимодействия молибдена с летучими соединениями, которые образуются в процессе пиролиза, а также со свободным углеродом с образованием карбида и с азотом с образованием нитрида. Наличие 25 об. % молибдена в смеси с поликарбосиланом дают 100 % выход керамики [24].

1.2 Модифицирование поликарбосиланов кислородсодержащими металлоорганическими соединениями

Японскими учеными впервые синтезирован Ti-содержащий поликарбосилан (TiПКС), который был получен при добавлении к ПКС тетрабутоксид титана.

Синтезированный TiПКС послужил основой для получения полимерных волокон, которые после термообработки при 1200 °С привели к получению жаростойких керамических волокон Si-Ti-C (мольное соотношение Ti/Si = 0,10) со следующими характеристиками: плотность – 2,30 г/см³; прочность на растяжение – 0,94±0,18 ГПа; модуль Юнга 129±28 ГПа [25, 26].

При введении тетрабутоксид титана Ti(OC₄H₉)₄ в сверхразветвленный поликарбосилан были получены гибридные прекурсоры TiПКС, отверждение при 160 °С и последующий пиролиз которых при высоких температурах приводили к получению SiC(Ti) керамики. Отверждение TiПКС было исследовано методами Фурье–ИК спектроскопии, твердотельного ЯМР ²⁹Si и гель-проникающей хроматографии. По результатам исследования установлено, что отверждение происходит при конденсации Si-H-связи сверхразветвленного поликарбосилана и буюксигруппы тетрабутоксид титана, приводящей к образованию Si-O-Ti-связей (рис. 1.1). Керамический выход гибридного прекурсора значительно увеличивается с повышением содержания Ti в керамике, которое регулируется путем изменения содержания Ti(OC₄H₉)₄. Метод рентгенофазового анализа SiC(Ti) керамики показал, что она является аморфной при 900 °С, а характерные пики β-SiC и TiC наблюдаются только после температуры 1600 °С. Доказано, что рост кристаллов карбида кремния тормозится образованием TiC [27].

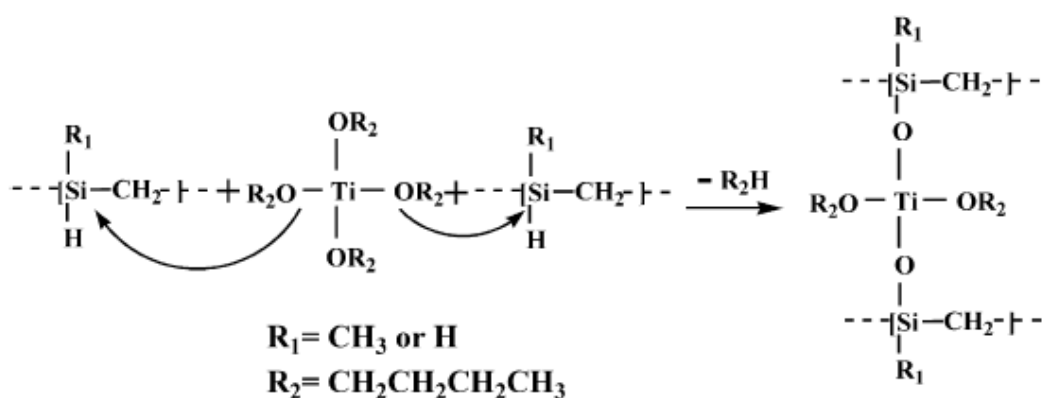


Рисунок 1.1 – Механизм отверждения сверхразветвленного поликарбосилана тетрабутоксидом титана [27]

Процесс пиролиза TiПКС, синтезированного из ПКС и $Ti(OC_4H_9)_4$ в ксилоле, на воздухе приводит к образованию гибридной керамики состава SiO_2/TiO_2 . Эта керамика была получена при температуре 1200 °С и содержала в своем составе аморфный диоксид кремния SiO_2 и рутил TiO_2 с размером нанокристаллитов ~ 10 нм [28].

Работа [29] посвящена изучению процесса термохимической трансформации Zr-содержащего полимера, полученного из поликарбосилана и н-тетрабутоксид циркония ($[n-BuO]_4Zr$), в кристаллический материал SiC/ZrC. Это исследование показало, что ZrПКС представляет собой двухфазную систему с частицами ZrO_2 , которые диспергированы внутри поликарбосилановой матрицы. Такая модель уже предлагалась для TiПКС и AlПКС. Процесс пиролиза полимера в атмосфере аргона сначала приводит к кристаллизации ZrO_2 и SiC, а при 1500 °С преобразуется в смесь кристаллических SiC 3С и ZrC фаз. Это поведение отличается от того, что было найдено для Si-Ti-C-O и Si-Al-C-O систем [30-33].

Запатентован способ получения металлополикарбосиланов (МПКС) с молекулярной массой от 700 до 100000 взаимодействием карбосиланов с металлоорганическими соединениями формулы MX_4 , где М – Ti, Zr, а X – алкокси группа (C_1-C_{20}), феноксигруппа или ацетилацетоксигруппа [34]. Однако такие металлополикарбосиланы имеют недостатки из-за наличия атомов кислорода в основной и боковых цепях макромолекул, которые переходят в керамику, образуя оксиды кремния и вводимых металлов, что отрицательно сказывается на окислительной и термической стабильности изделий из карбида кремния.

Исследован синтез TiПКС из тетрабутоксид титана и ПКС при различном мольном соотношении Ti/Si, определена возможная структура TiПКС (рис. 1.2) [35].

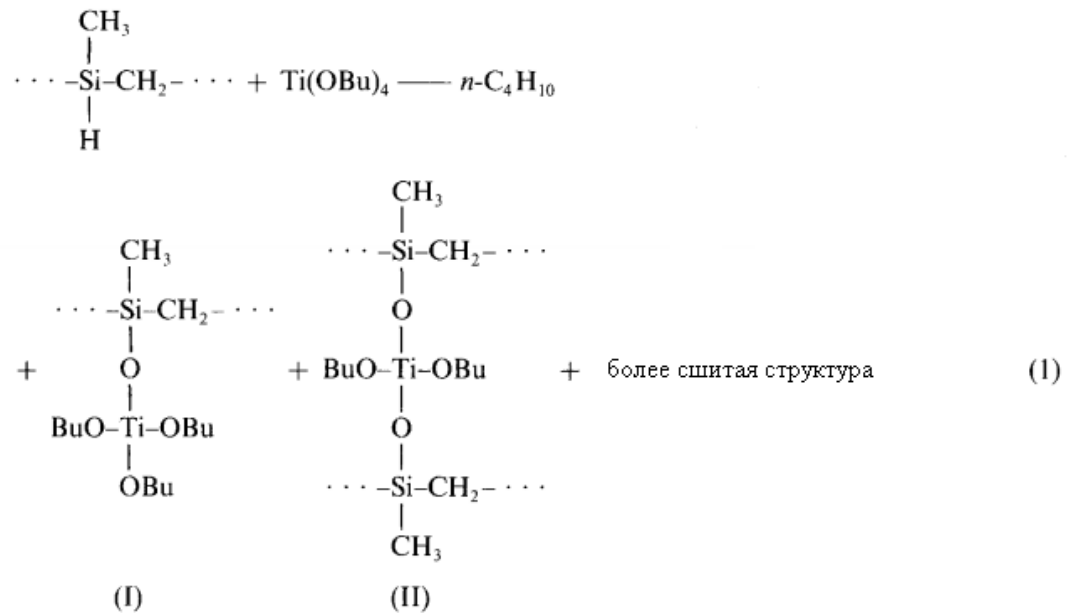


Рисунок 1.2 – Синтез TiПКС из тетрабутоксид титана и ПКС [35]

В Японии, на основе TiПКС, фирма Ube Industries Ltd. производит Si-Ti-C-O - волокна Tuganno повышенной жаропрочности [36-41].



В состав волокна Tuganno входят следующие элементы, мас. %:

Si	C	Ti	B	N	O
45-50	25-30	1,5-4,0	0,05-1,15	0,1-0,2	17-18

В настоящее время Ube Industries Ltd. производит под маркой Tuganno, кроме волокна Si-Ti-C-O (марки S и Lox M), волокна состава Si-Zr-C-O (марки ZMI) и Si-Al-C (марки SA) [36, 42-43].

Японские ученые синтезировали ПКС в присутствии триизопророксида алюминия и получили модифицированный алюминием ПКС (АПКС). При этом отмечалось значительное увеличение керамического выхода АПКС по сравнению с базовым ПКС и в результате пиролиза АПКС была получена керамика Si-Al-C-O с уникальной субмикронной пластинчатой микроструктурой [44].

Известен синтез получения полимера, модифицированного танталом, полученного в результате реакции между пентаэтокситанталом $[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]$ и поликарбосианом. Синтез проводили в атмосфере азота, чтобы избежать

контакта реактивов с кислородом и влагой воздуха. После полного растворения поликарбосилана в органическом растворителе к нему количественно добавляли $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (при мольном соотношении 0,25Ta/Si). Реакцию проводили нагреванием реакционной массы при постоянном перемешивании (магнитная мешалка) с использованием обратного холодильника при температуре 110 °С в течение 2 часов. Растворитель удаляли дистилляцией, затем нагревали жидкую реакционную массу до температуры 220 °С с образованием твердого полимерного продукта. Синтезированный модифицированный полимер был охарактеризован методами ^{29}Si и ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопии. Отверждение поликарбосилана происходит через мостиковые углеродные связи и приводит к формированию $\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ лигандов. Пиролиз полученного полимера приводил к получению керамики бинарного состава SiC и TaC [45].

В работе [46] были синтезированы алюминийсодержащие поликарбосиланы (АПКС) по реакции изопророксида алюминия $\text{Al}(\text{OR})_3$ или ацетилацетоната алюминия $\text{Al}(\text{acac})_3$ с поликарбосиланом, соответственно (рис. 1.3). Полученные АПКС были охарактеризованы с помощью Фурье–ИК спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА) и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Реологические свойства этих соединений были изучены в зависимости от времени, температуры и атмосферы (в инертре или на воздухе). Было замечено, что с увеличением содержания металла повышается сшивание цепей ПКС. В аналогичных условиях сшивание производных АПКС, модифицированного изопророксидом алюминия протекало медленнее, чем у производных АПКС, модифицированного ацетилацетонатом алюминия. Анализ образцов методом ГПХ показал увеличение молекулярной массы этих соединений по сравнению с базовым ПКС. Результаты ТГА показали повышение керамического выхода с увеличением содержания металла. Керамический выход АПКС, модифицированного ацетилацетонатом алюминия был выше, чем у АПКС, модифицированного изопророксидом алюминия для аналогичных мольных соотношений Si:Al.

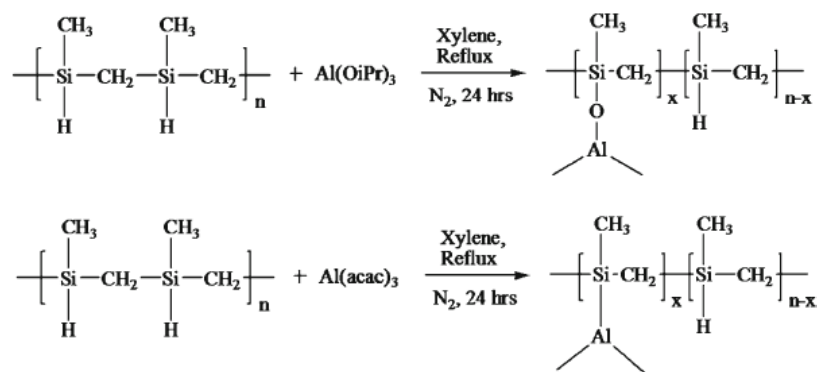


Рисунок 1.3 – Синтез алюминийсодержащих поликарбосиланов, модифицированных изопророксидом или ацетилацетонатом алюминия [46]

Методами твердотельного ^{29}Si , ^{27}Al ЯМР, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии был изучен процесс термической деструкции прекурсора Si-Al-C-O керамики в азоте. Указанный выше прекурсор был получен из полисилана (PS) и ацетилацетоната алюминия $\{\text{Al}(\text{acac})_3\}$ (весовое соотношение $\text{Al}(\text{acac})_3/\text{PS} = 2$). Было установлено, что при $900\text{ }^\circ\text{C}$ образовывались трехмерные сетевые полимеры Si-O-Al, а увеличение температуры до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ приводило к появлению кристаллических фаз. Дальнейшее повышение температуры пиролиза до $1700\text{ }^\circ\text{C}$ вело к образованию твердого раствора 2H-SiC и AlN [47].

Китайскими учеными был получен алюминийсодержащий поликарбосилан (АПКС) с различным содержанием алюминия путем добавления ацетилацетоната алюминия $\text{Al}(\text{acac})_3$ как источника алюминия к полисилакарбосилану в процессе синтеза. Установлено, что молекулярная масса M_n , молекулярно-массовое распределение, выход и температура размягчения синтезированных АПКС зависят от массового соотношения $\text{Al}(\text{acac})_3:\text{ПКС}$, температуры термолиза и времени реакции, причем, чем больше массовое соотношение $\text{Al}(\text{acac})_3:\text{ПКС}$, тем выше температура термолиза и продолжительнее время реакции, больше M_n , выход и температура размягчения АПКС. Кроме того, содержание кислорода и алюминия в АПКС увеличивается при более высоких массовых соотношениях $\text{Al}(\text{acac})_3:\text{ПКС}$. Структура АПКС была охарактеризована с помощью Фурье-ИК

спектроскопии. Результаты показали, что АПКС по своей структуре аналогичен поликарбосилану [48].

В результате взаимодействия ацетилацетоната алюминия $\text{Al}(\text{acac})_3$ и ПКС в атмосфере азота при 310 °С был синтезирован АПКС. Присутствие ПКС подавляло сублимацию $\text{Al}(\text{acac})_3$. В процессе реакции $\text{Al}(\text{acac})_3$ и ПКС отмечалось резкое сокращение количества Si–H связей, образование фрагментов с Si–O–Si и поперечных связей Si–Al–Si. После реакции приблизительно половина лигандов $\text{Al}(\text{acac})_3$ остается в АПКС [49, 50]. Схема взаимодействия ПКС с ацетилацетонатом алюминия с получением АПКС представлена на рис. 1.4 [50].

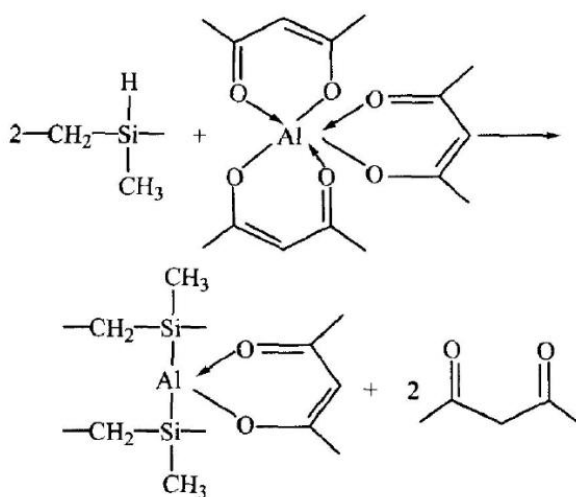


Рисунок 1.4 – Схема получения АПКС взаимодействием ПКС с ацетилацетонатом алюминия [50]

Известен ряд работ китайских ученых по получению иттрийполикарбосилана (YПКС) и волокна SiC-Y на его основе [51, 52]. В результате взаимодействия ацетилацетоната иттрия $\{\text{Y}(\text{acac})_3\}$ с поликарбосиланом был получен иттрийполикарбосилан с различным содержанием иттрия. Молекулярная масса, температура размягчения, и содержание Si–H - связей полученного YПКС контролировали массовым соотношением $\text{Y}(\text{acac})_3$:ПКС, температурой реакции и временем реакции. Установлено, что основная цепь YПКС состоит из чередующихся атомов углерода и кремния с небольшим количеством Si–O–Y - фрагментов

представленных в основной цепи и групп Si-H боковой цепи. Процесс пиролиза УПКС был исследован методами ТГА и РФА. При 1800 °С была получена керамика, содержащая большое количество β -SiC и небольшое количество α -SiC кристаллитов [51]. Из синтезированного УПКС методом прядения из расплава были сформованы полимерные волокна со средним диаметром 6,20 мкм и гладкой, без трещин поверхностью. Было отмечено, что формование более тонких полимерных волокон из УПКС уменьшает дефекты, повышает прочность на разрыв, и гибкость керамических волокон Y-SiC. Предел прочности на разрыв волокон Y-SiC увеличивался до 3,52 ГПа с уменьшением диаметра волокна до 5,3 мкм [52].

Возможность использования в качестве предкерамических полимеров металлсодержащих поликарбосиланов была исследована французскими учеными, которые получали их путем введения в ПКС с ненасыщенными связями карбонилы кобальта – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, железа – $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, молибдена – $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и ферроцена – $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Реакция $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с ацетиленовыми группами поли[(силилен)диацетиленов] шла с образованием СоПКС [53, 54]. Ферроценильные группы вводили в основную цепь поли[(силилен)диацетиленов] с использованием реактива Гриньяра $\text{C}_4(\text{MgBr}_2)$. Ряд 1,1'-бис(хлордиорганосилил)ферроценов приводил к синтезу $[-\text{R}_2\text{Si}-\text{Fc}-\text{SiR}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$ (SiR_2 : SiMe_2 , SiMePh , SiPh_2) (Fc: 1,1'-ферроцен). Путем поликонденсации $1,1'-(\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_2)_2\text{Fc}$ и $\text{Cl}_2-\text{SiR}'_2$ ($\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Me, Ph}$; $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$) были синтезированы $[-\text{R}_2\text{Si}-\text{Fc}-\text{SiR}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}'_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$. Взаимодействие поли[(2,5-дифенил-1-силациклопентадиена-1,1-диил)диацетилена] с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{COD})$ (COD – циклооктадиен) давала лишь незначительное комплексообразование с диеновыми группами [53, 54].

Синтезированные из ПКС и $\text{Fe}(\text{acac})_3$ FeПКС были использованы для получения SiC нано-усов, обладающих магнитными свойствами. Изготовленные Fe-SiC были охарактеризованы методами Фурье-ИК спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции,

термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии, электронного парамагнитного резонанса и вибрационного магнитометра [55].

Методом синтеза в одном реакторе (one-pot method) из ПКС и $M(\text{acac})_3$ ($M = \text{Al}, \text{Dy}, \text{Er}$ и Eu) были получены АПКС, DyПКС, ErПКС и EuПКС, которые обладали люминесцентными свойствами. Механизм реакции для получения DyПКС приведен на рис. 1.5. Синтез ErПКС и EuПКС проводили аналогично синтезу DyПКС. В работе были охарактеризованы люминесцентные свойства легированных атомами металла ПКС, а также исследовано влияние кислородного отверждения и ультрафиолетового излучения на фотолюминесцентные свойства полученных образцов [56].

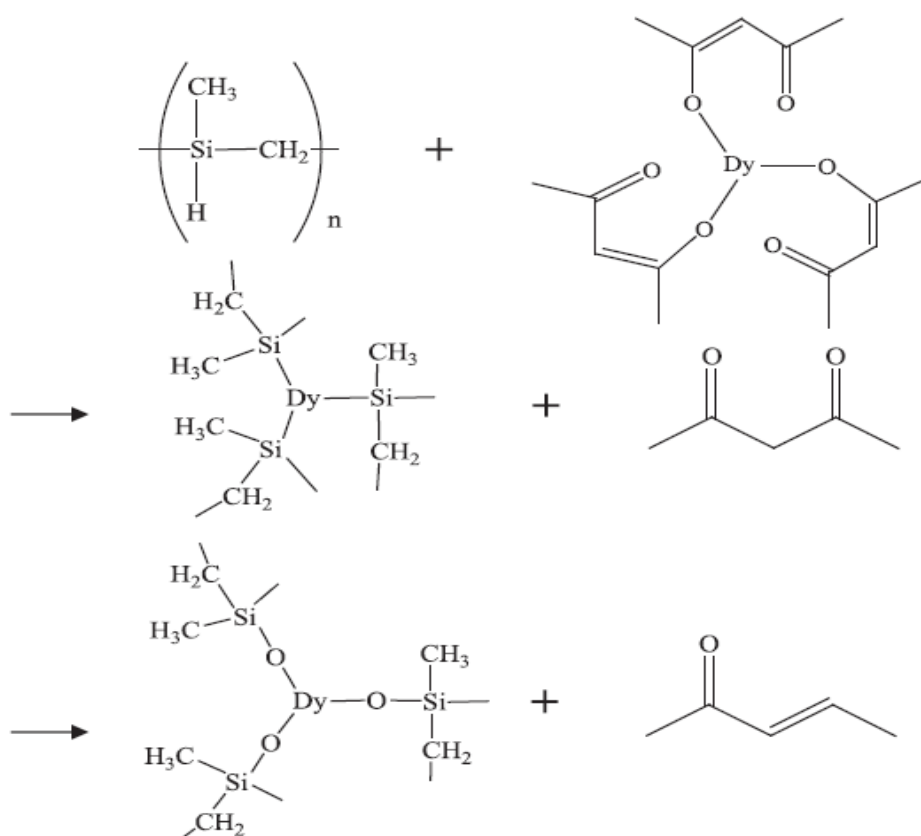


Рисунок 1.5 – Механизм получения DyПКС [56]

Бериллийсодержащий поликарбосилан (BeПКС) был получен взаимодействием поликарбосилана и ацетилацетоната бериллия – $\text{Be}(\text{acac})_2$ (рис. 1.6) [57]. Исследование структуры BeПКС показало, что его основные структурные фрагменты в основном такие же, как у поликарбосилана. В процессе

керамизации предкерамических ВеПКС было установлено, что ВеПКС содержит органические группы при температуре ниже 600 °С и представляют собой неорганический продукт при 800 °С. При 1400 °С ВеПКС превращаются в карбидокремниевую керамику. Также в данной работе был изучен процесс керамизации ВеПКС с различным содержанием бериллия, результаты которого показали, что бериллий играет важную роль в замедлении роста кристаллического зерна β -SiC при высоких температурах и может регулировать диэлектрическую проницаемость карбидокремниевой керамики [57].

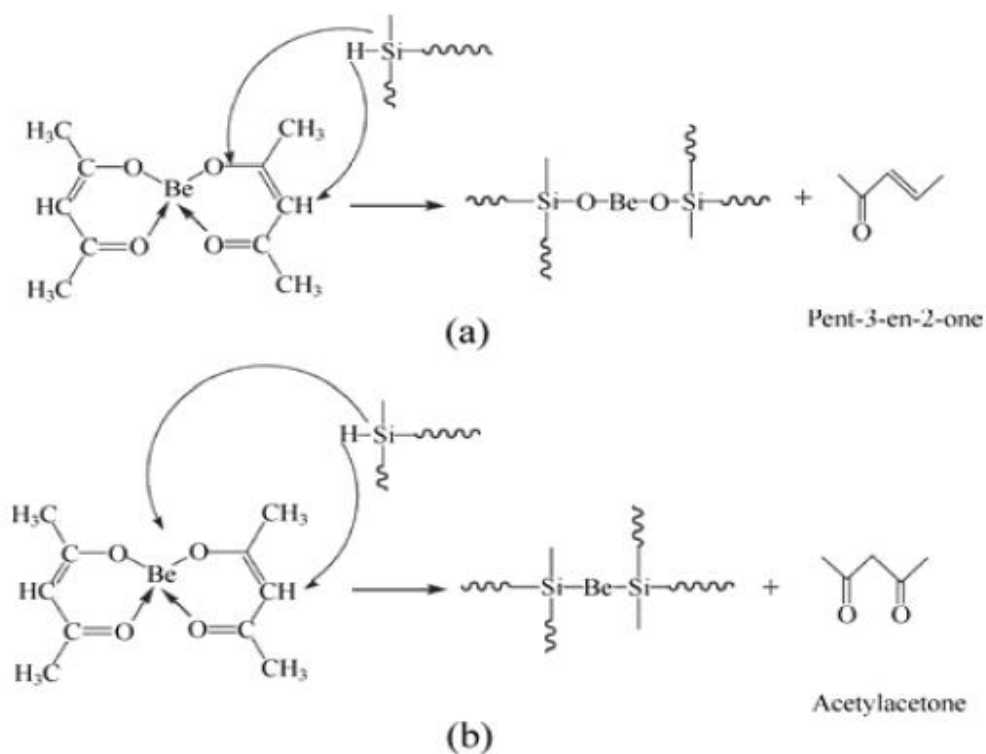


Рисунок 1.6 – Механизм реакции ПКС с $\text{Be}(\text{acac})_2$ [57]

Полицирконокарбосилан (ПЦКС) с различным содержанием циркония был синтезирован из поликарбосилана с использованием различных весовых соотношений ацетилацетоната циркония – $\text{Zr}(\text{acac})_4$ по реакции конденсации (рис. 1.7) [58]. Синтез проводили в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной термометром и обратным холодильником в атмосфере аргона. Смесь ПКС и $\text{Zr}(\text{acac})_4$ кипятили с обратным холодильником при 150 °С в течение 6 ч в ксилоле. Затем ксилол выпаривали в вакууме при 100 °С в результате получили вязкий желтый полимер. Затем содержимое колбы снова подвергали термообработке при

300 °С в вакууме в течение 3 часов. Из вязкого жидкого состояния ПЦКС быстро превращается в твердый полимер желтого цвета. Массовое отношение Zr:ПКС составляло 1, 3 и 5 мас. %. ПЦКС растворяли в ксилоле и осаждали в ацетоне для удаления любых непрореагировавших побочных продуктов $Zr(acac)_4$ и ацетилаcetона с последующей сушкой в вакууме при 60 °С [58].

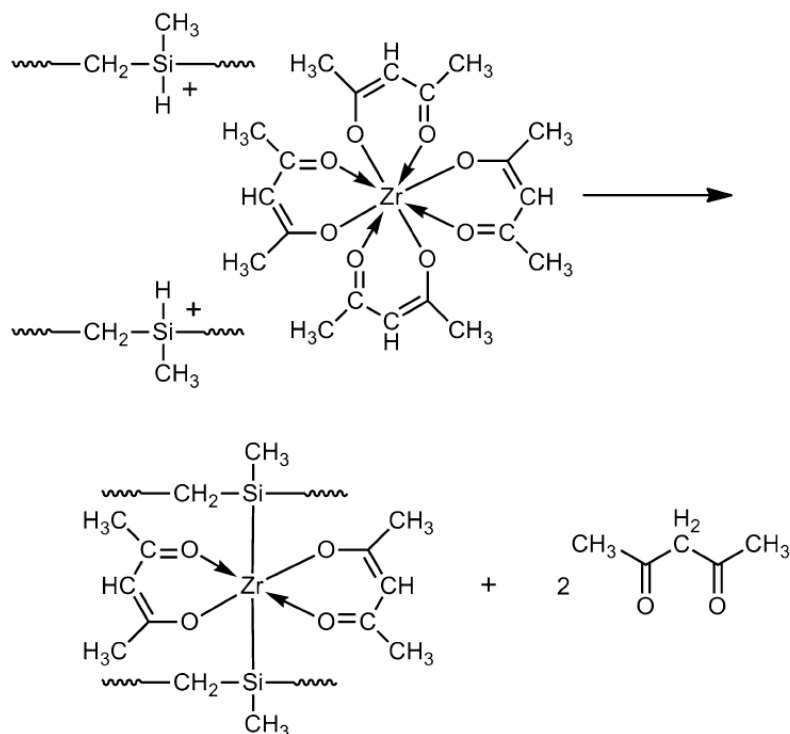


Рисунок 1.7 – Механизм реакции ПКС с $Zr(acac)_4$ [58]

Пиролиз синтезированных образцов ПЦКС проводили в трубчатой печи со скоростью нагрева $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}^{-1}$ в атмосфере аргона при 500, 900, 1300, 1500 и 1650 °С (выдержка в течение 3 часов при каждой температуре). После стадии пиролиза полученную керамику охлаждали в контролируемых условиях до комнатной температуры. Керамический выход ПКС был значительно улучшен за счет введения циркония в систему. Рентгенограммы керамики, полученной из ЦПКС, показали характерные пики SiC при 1300 °С и пики SiC, ZrC и ZrO_2 при 1500 °С. Карботермическая реакция в ПЦКС завершалась при 1650 °С. Керамика представляла собой неоксидную фазу SiC/ZrC. Результаты, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показали, что увеличение концентрации циркония в конечной керамике снижает однородность поверхности. Анализ ПЭМ

высокого разрешения ПЦКС, после проведения термообработки при 1650 °С, показывает эволюцию фазы ZrC/SiC без оксида с совместимыми границами зерен без дефекта упаковки. Авторы установили, что введение сверхвысокотемпературных керамических фаз в матрицу SiC является эффективным подходом для улучшения высокотемпературных характеристик керамики на основе кремния [58].

В работе [59] описан синтез цирконоцен-поликарбосилана (ЦПКС) – предшественника керамики ZrC-SiC с относительно высоким содержанием Zr. Схема реакции $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ и низкомолекулярного, жидкого поликарбосилана представлена на рис. 1.8. Структура и процесс пиролиза ЦПКС были исследованы современными физико-химическими методами: Фурье-ИК, ЯМР, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, СЭМ и ТГА. После термообработки синтезированного ЦПКС при 1200 °С в инертной атмосфере была получена керамика ZrC-SiC с выходом 73,6 мас. % [59].

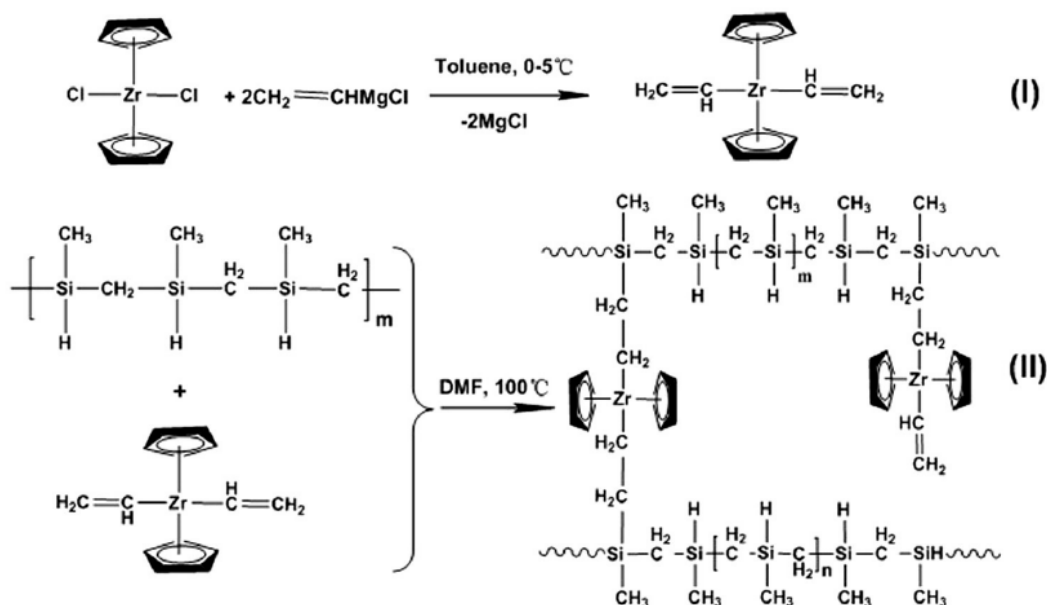


Рисунок 1.8 – Схема синтеза цирконоцен-поликарбосилана [59]

СоПКС с высоким содержанием металла (25 мас. % Со) получен по реакции полимеризации с раскрытием кольца ацетилидных (acetylide) производных 1-силациклобутана с октакарбонилем дикобальта $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. Ацетилидные

производные силициклобутана-2 были получены взаимодействием $\text{Li}[\text{C}\equiv\text{CPh}]$ с 1-хлор-1-метилсилициклобутаном (рис. 1.9) [60].

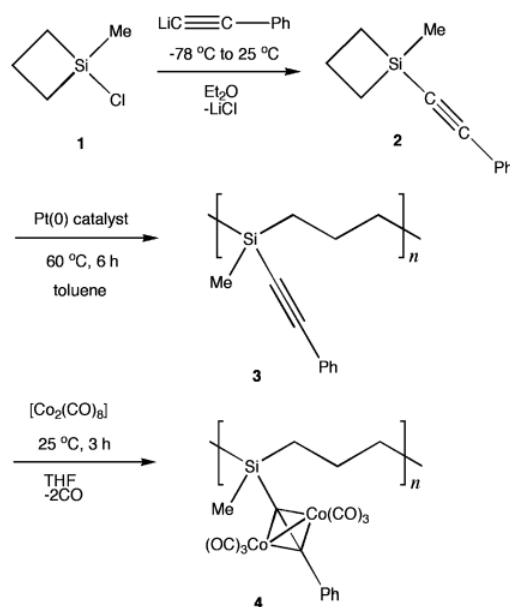


Рисунок 1.9 – Получение СоПКС [60]

В работе [61] были получены предкерамические полимеры ПКС, содержащие гетероэлементы (Zr, Hf, Ta) для улучшения термо- и окислительной стойкости SiC керамики. ZrПКС, HfПКС, TaПКС были синтезированы из жидкого поликарбосилана и $\text{Zr}(\text{acac})_4$, $\text{Hf}(\text{acac})_4$ и $\text{Ta}(\text{acac})(\text{OEt})_4$ соответственно. Основные условия получения МПКС (где $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}$) их характеристики и свойства представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Основные условия получения МПКС (где $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}$) их характеристики и свойства [61]

Химическая формула МПКС	Модификатор	$T_{\text{реакции}},$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{пиролиза}},$ $^\circ\text{C}$	t, ч	$T_{\text{размягчения}},$ $^\circ\text{C}$	Выход по реакции, мас. %	Керамический выход, мас. %
$\text{SiC}_{1.24}\text{H}_x\text{O}_{0.56}\text{Zr}_{0.0129}$	$\text{Zr}(\text{acac})_4$ (4-8 мас. %)	390-450	480-520	6-8	160-270	50,4	82,4
$\text{SiC}_{1.48}\text{H}_x\text{O}_{1.17}\text{Hf}_y$	$\text{Hf}(\text{acac})_4$ (2-15 мас. %)	450	500	13-17	160-300	67,2	83,9
$\text{SiC}_{0.63}\text{H}_x\text{O}_{0.55}\text{Ta}_y$	$\text{Ta}(\text{acac})(\text{OEt})_4$ (4-10 мас. %)	450	500	6-12	180-260	66,4	84,2

Из этих полимеров были получены волокна Si-Zr-C-O ($D_{cp.} = 11$ мкм, $\sigma_B = 2,5$ ГПа), Si-Hf-C-O ($D_{cp.} = 14$ мкм, $\sigma_B = 1,8$ ГПа) и Si-Ta-C-O ($D_{cp.} = 20$ мкм, $\sigma_B = 1,9$ ГПа). Полученные Si-M-C-O волокна термообработанные при 1800 °С обладали хорошей термостойкостью. Химические формулы Si-M-C-O волокна после 1800 °С представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Химические формулы Si-M-C-O волокон [61]

Si-M-C-O волокно (т/о 1800 °С)	Эмпирическая формула
Si-Zr-C-O	$SiC_{0.99}H_xO_{0.1}Zr_y$
Si-Hf-C-O	$SiC_{1.13}H_xO_{0.06}Hf_y$
Si-Ta-C-O	$SiC_{1.19}H_xO_{0.056}Ta_y$

Для синтеза металлполикарбосиланов французские исследователи использовали алкоксиды металлов $M(OR)_n$ ($M = Ti, Zr, Al$). Строение металлполикарбосиланов ZrПКС и TiПКС изучали методом твердотельной спектроскопии ЯМР. После проведения процесса пиролиза ZrПКС и TiПКС, методом РФА было показано образование керамики состава Si-Zr-C-O и Si-Ti-C-O [29].

В работе [8] использовались два метода введения металла М (где $M = Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, Mo$ и др.) в полимерный прекурсор. Один из способов получения металлсодержащего керамического прекурсора путем пиролиза поликарбосилана (ПКС) или полисилакарбосилана (ПСКС) с металлоорганическими соединениями $\{M(acac)_n, M(OR)_n, Cr_2MCl_2\}$. Другой способ заключается в конденсации Si-H - содержащего полиметилсилана с MCl_n или сопиролизом полидиметилсилана с $M(OR)_n$. Полимеры, используемые в обоих способах, синтезируют по реакции Вюрца. Этот метод отличается относительно высокой стоимостью и жесткими условиями синтеза. Путем присоединения циклопентадиенильного (C_p) лиганда к боковым цепям полисилана, атомы металла были химически объединены с C_p через η^5 π - связи. Схема электросинтеза полисилана содержащего тугоплавкие металлы приведена на рис. 1.10:

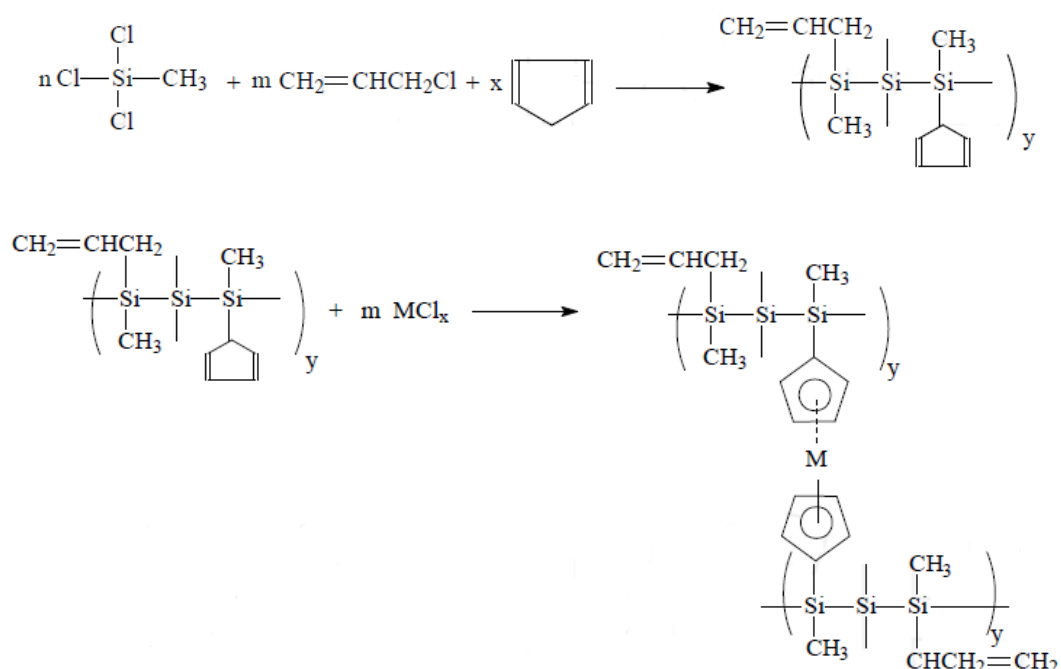


Рисунок 1.10 – Схема электросинтеза полисилана содержащего тугоплавкие металлы [8]

В патенте [62] описан способ получения металлполикарбосиланов общей формулы: $[-(\text{R}^1\text{R}^2)\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{CH}-]_{(4-20)m} [-\text{M}(\text{OR})_2\text{O}-]_m$, где $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$; $\text{R} =$ алкил C_2-C_4 , C_6H_5 , 4-оксопент-2-ен-2-ил; R^1 и $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $m = 5-15$. Взаимодействие низкомолекулярных карбосиланов и металлсодержащих полимеров $[-\text{M}(\text{OR})_2\text{O}-]_m$ (0,1-20,0 мас. %) осуществлялось в органических растворителях. Затем процесс проводили аналогично процессу получения ПКС. Такой метод позволяет получать МПКС с мономодальным распределением, хорошей формуемостью, высоким содержанием Si-H - связей и высоким выходом керамического остатка, не содержащего избыточного углерода. МПКС может быть использован как сырье для получения волокон, покрытий, керамических матриц, порошков, а также других жаростойких изделий, состоящих преимущественно из карбида кремния. Однако содержание кислорода в составе используемого металлсодержащего полимера, может понизить качество керамических изделий из SiC [63, 64].

Установлено, что стабилизаторами инертных карбоцепных полимеров, таких как полиэтилен, являются металлические наночастицы [65, 66], которые способны быстро реагировать с кислородом с образованием инертных продуктов, в результате чего продлевается время жизни полимера. Металлические наночастицы удобно внедрять методом высокотемпературного мономолекулярного термораспада металлсодержащих соединений (МСС) в растворе (расплаве) карбоцепного полимера [66]. Подобным образом было осуществлено моделирование процесса образования металлсодержащих наночастиц в поликарбосилановой матрице. Медленное добавление раствора $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в качестве МСС в легкокипящем растворителе в получаемый ПКС при температуре выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании привело к образованию модельных образцов нанометаллополикарбосиланов (нано-FeПКС), содержащие до 5 мас. % Fe. С помощью методов рентгеновской эмиссионной, а также Мессбауэровской спектроскопии было установлено, что при использовании ПКС в качестве матрицы не наблюдалось отличий от других исследованных полимеров ни в области структуры наночастиц, ни в области их распределения по размерам: более 80 % частиц имеют размеры не более 5 нм и являются многофазными – они содержат Fe, карбид железа и оксиды железа; отмечено также образование фазы FeSi и наличие связей между наночастицами и матрицей [67-75].

1.3 Бескислородные модификаторы поликарбосиланов

Известен способ получения ненасыщенных соединений типа поликарбосиланов и их производных, содержащих гетероатомы для получения не содержащих кислорода волокон из SiC. Такие полимеры получают взаимодействием кремнийорганических соединений общей формулы: $-\text{A}-\text{SiR}_2-\text{SiR}'_2-\text{A}-$; $-\text{A}-\text{SiR}'\text{A}-\text{SiR}'_2-\text{A}-$ или $-\text{A}-\text{SiR}'\text{A}'-\text{SiR}'\text{A}'-\text{A}-$, где R = H, алкил, циклоалкил, арил, арилалкил, алкенил или алкинил(CH_3); A' – этинил или этинилен; A – этинилен, с веществами, содержащими гетероатомы, вида $-\text{MR}_k(\text{A}^2)_d-$, где M = B,

Al, Ga, Ge, Tl, Zr, Hf, V, Nb, Ta и др.; A^2 – этинилен, этениленил и этилен; R' – алкил, арил, циклопентадиенил и др.; $k = 0-3$; $d = 1-4$ [76].

Пиролизом поликарбосилана ПКС, модифицированного алюминием, были изготовлены SiC покрытия, где ПКС был использован в качестве предкерамического предшественника SiC, а порошок алюминия действовал как активный наполнитель как для компенсации объемной усадки SiC покрытия в процессе пиролиза, так и для улучшения адгезии покрытия SiC с металлической подложкой. По этому методу могут быть изготовлены SiC покрытия без трещин с толщиной ~ 35 нм. Методом микроструктурного анализа было показано, что SiC покрытия состоят из α - Al_2O_3 и β -SiC. Твердость и модуль упругости SiC покрытий были определены с помощью наноиндентирования и составляли $12,2 \pm 4,0$ и $153,7 \pm 47,0$ ГПа, соответственно [77].

Известен способ получения полиферрокарбосиланов (FeПКС) из низкомолекулярного полисилана и ферроцена [78]. Было установлено, что молекулярная масса и температура размягчения FeПКС, полученного этим методом, увеличивались с повышением температуры реакции, температуры пиролиза, и добавлением большего количества ферроцена. При этом, наиболее подходящими условиями синтеза для FeПКС были следующими: температура реакции $350\sim 420$ °С, температура пиролиза $450\sim 510$ °С. Добавление ферроцена значительно снижало температуру реакции и температуру пиролиза. Полученный FeПКС был охарактеризован методами элементного анализа, Фурье–ИК спектроскопии и ПМР. Показано, что железо входит в структуру ПКС и строение FeПКС аналогично строению поликарбосилана (рис. 1.11). Карбидокремниевая керамика, полученная из FeПКС обладает магнитными свойствами. Из синтезированного FeПКС, методом прядения из расплава, были сформованы непрерывные полимерные волокна, которые отверждали на воздухе, а затем подвергали термообработке в N_2 до 1350 °С для преобразования в Si-Fe-C-O волокно. Это волокно показало низкую удельную прочность и магнитные свойства из-за наличия железа, что позволило существенно снизить удельное объемное сопротивление (10^{-2} Ом•см) при комнатной температуре при

минимальном количестве ферроцена в сырье 3,0 мас. %. Установлено, что полученные волокна Si-Fe-C-O, с мольным отношением C:Si \approx 1:3 и максимальным содержанием железа 2,0 % (мольных долей), в качестве основной фазы содержат β -SiC, а в качестве дополнительной – Fe₃Si [79]. В среднем предел прочности при растяжении такого волокна составлял примерно 2,0 ГПа [78, 79].

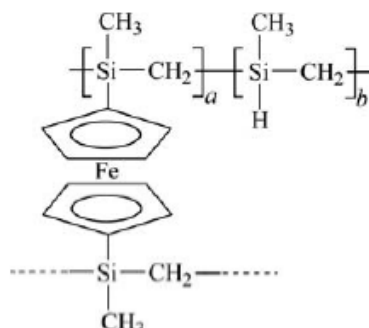


Рисунок 1.11 – Предполагаемая структура FeПКС, где количество фрагментов *a* значительно меньше, чем *b* [79]

Полимеризацией в плазме ферроцена с гексаметилдисиланом и гексаметилдисилазаном были получены предкерамические поликарбосилан-ферроценовые сополимеры, пиролиз которых приводил к образованию наноструктурированной магнитной керамики. Предкерамические полимеры и керамику исследовали методами СЭМ, РФА и спектроскопии комбинационного рассеяния, чтобы получить информацию об их морфологии и кристалличности. Кроме того, исследовали магнитные свойства, чтобы оценить характеристики этих материалов [80].

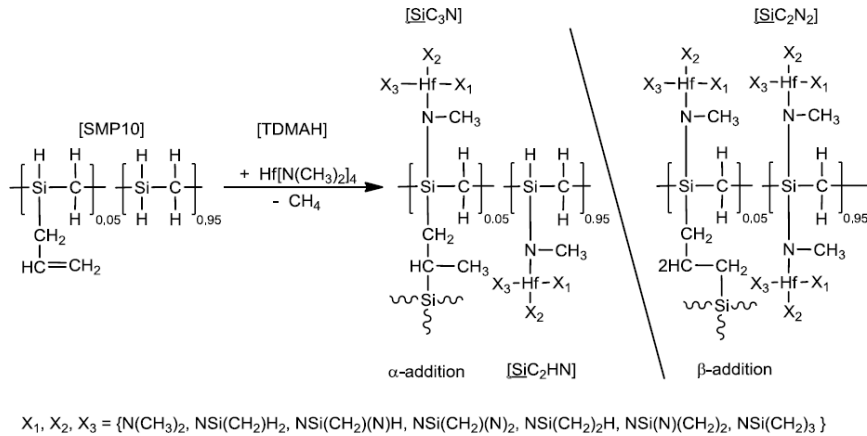
В работе [81] были синтезированы HfПКС из аллилгидридополикарбосилана (SMP-10), который представляет собой однокомпонентный жидкий прекурсор SiC керамики, и тетраакис-(диметиламида) гафния. Синтез проводили в атмосфере аргона, чтобы предотвратить гидролиз исходных материалов. Толуольный раствор тетраакис-(диметиламида) гафния прикапывали к толуольному раствору SMP-10 при перемешивании при комнатной температуре. Полученный раствор нагревали при 80 °С в течение 3 часов, затем растворитель отгоняли при вакуумировании при 60 °С. Полученные полимеры

были использованы для изготовления сверхвысокотемпературных керамических нанокompозитов на основе плотного монокристаллического $\text{SiC}/\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$. Материалы, полученные на различных стадиях процесса синтеза, были охарактеризованы с помощью Фурье–ИК спектроскопии, а также спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Превращение полимера в керамику было исследовано Фурье–ИК спектроскопией, твердотельным ЯМР, а также ТГА в сочетании с масс-спектрометрией. Кроме того, образцы полученных керамик на основе SiHfCN , отожженных при различных температурах в диапазоне от 1300 °С до 1800 °С, были изучены с помощью элементного анализа, рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Благодаря своим высокотемпературным свойствам порошки аморфного SiHfCN были использованы для приготовления монокристаллических $\text{SiC}/\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ нанокompозитов с применением метода искрового плазменного спекания (SPS – spark plasma sintering). Результаты показали, что плотные монокристаллические $\text{SiC}/\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ нанокompозиты с низкой открытой пористостью (0,74 % по объему) могут быть успешно получены из аморфного SiHfCN . Было установлено, что средний размер зерен как фаз $\text{HfC}_{0.83}\text{N}_{0.17}$, так и SiC , меньше 100 нм после обработки методом SPS вследствие уникальной микроструктуры: зерна $\text{HfC}_{0.83}\text{N}_{0.17}$ были встроены однородно в матрице β - SiC и инкапсулированы образовавшимися углеродными слоями, которые действовали в качестве диффузионного барьера для подавления роста зерен. Обособленные Hf-карбонитридные зерна значительно влияют на электропроводность обработанных SPS монокристаллических образцов. В то время как не содержащий гафний SiC , полученный из полимера, показал электропроводность примерно $1,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, электропроводность Hf-содержащего материала была приблизительно $136,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [81].

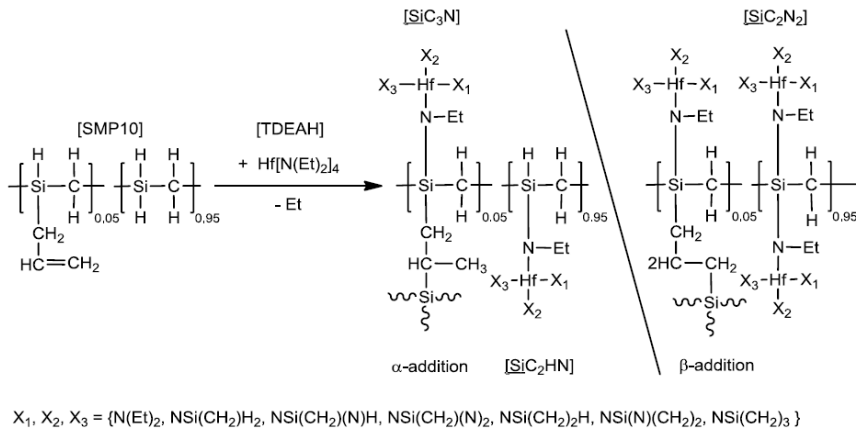
Металлсодержащие (Hf, Ta, HfTa) гидридополикарбосиланы были синтезированы соконденсацией аллилгидридополикарбосилана (SMP10) и амидов металлов: $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ и $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$. Также был синтезирован Hf-содержащий прекурсор, легированный бором по реакции между SMP10, тетраакс-

(диэтиламино)гафнием (IV) (TDEAH) и $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Уравнения реакций по получению металлсодержащих гидридополикарбосиланов представлены на рис. 1.12 и 1.13 [82].

(a)



(b)



(c)

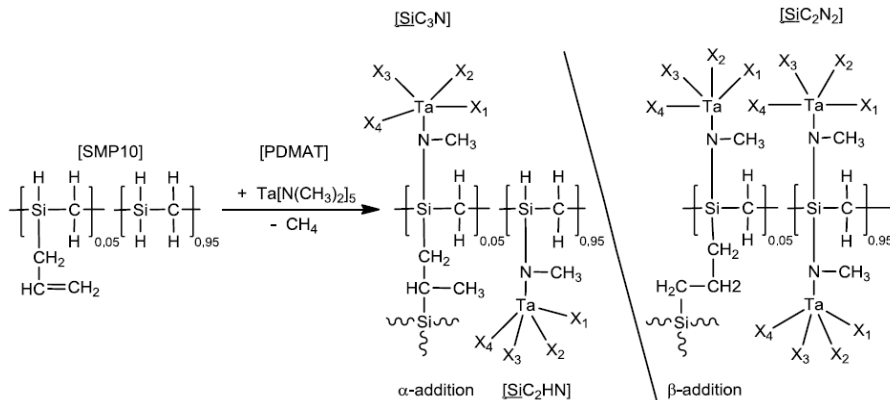


Рисунок 1.12 – Уравнение реакций получения металлсодержащих гидридополикарбосиланов из SMP10 и амидов металлов: а – $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$; б – $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$; в – $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ [82]

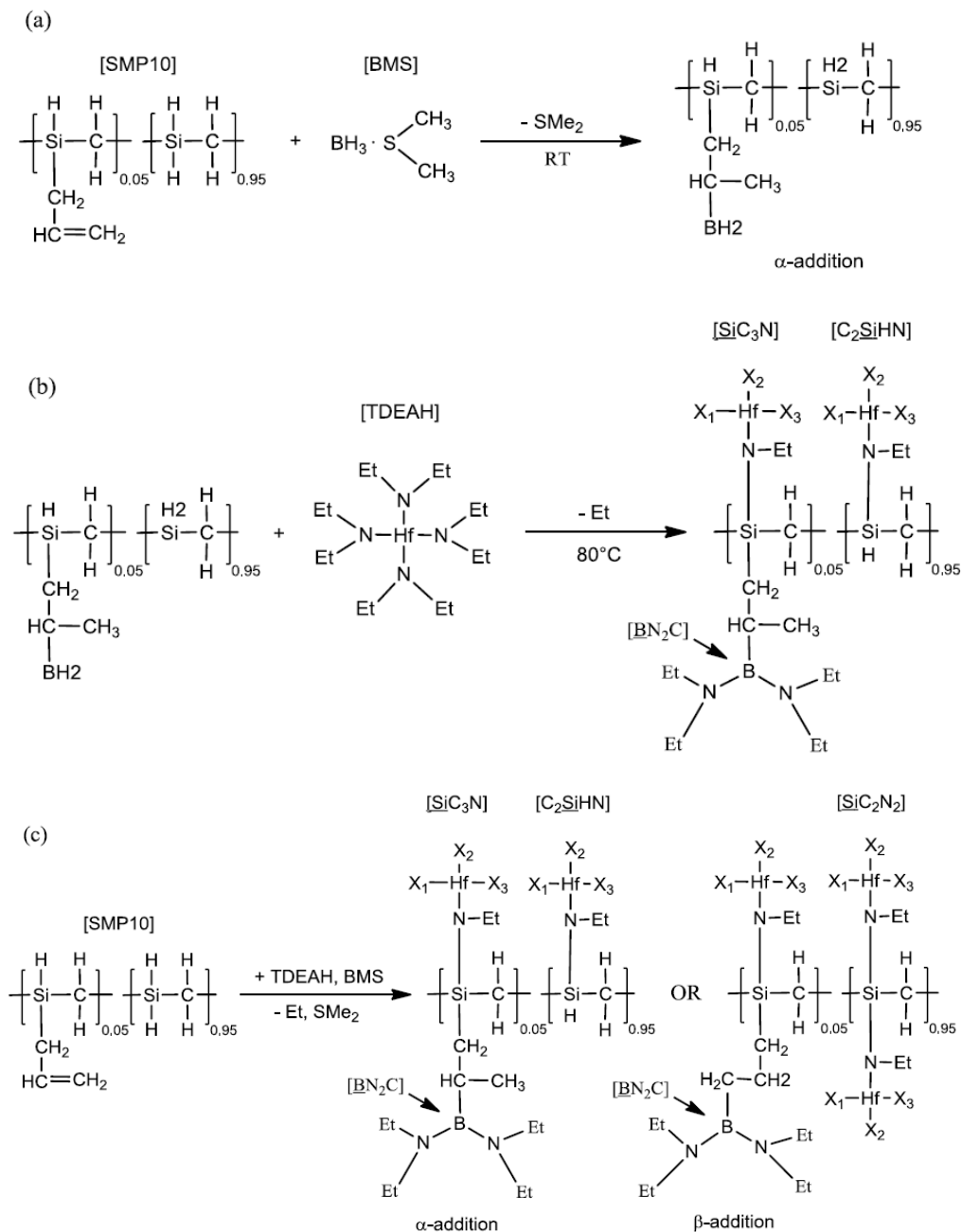


Рисунок 1.13 – Уравнение реакций получения металлсодержащих гидридополикарбосиланов из SMP10, $Hf(NEt_2)_4$ и $BH_3 \cdot SMe_2$ [82]

Термотрасформация полимера в керамику была исследована методами Фурье–ИК спектроскопии, твердотельного ЯМР ^{13}C и ^{29}Si , а также TG/MS. Металлсодержащие (Hf, Ta, HfTa) гидридополикарбосиланы, синтезированные с использованием $Hf(NMe_2)_4$ и $Ta(NMe_2)_5$, приводят к более высокому выходу керамики (≈ 80 мас. %) по сравнению с $Hf(NEt_2)_4$ (≈ 71 мас. %). Необходимо отметить, что введение $BH_3 \cdot SMe_2$ в полимер, где в качестве модификатора был

использован $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$, приводит к увеличению выхода керамики до ≈ 78 мас. % [82].

Взаимодействие полисилакарбосилана и MoCl_5 в атмосфере аргона привело к получению МоПКС. Механизм реакции получения МоПКС представлен на рис. 1.14. Синтезированный МоПКС исследовали с помощью спектроскопии Фурье-ИК, ЯМР ^1H и ^{29}Si , рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ГПХ. Превращение полимера в керамику исследовали методами ТГА и РФА. Керамический выход МоПКС, синтезированного из полисилакарбосилана и MoCl_5 (10 мас. %), составлял около 78,5 мас. % при 1200 °С в атмосфере азота. Результаты РФА показали, что керамика после пиролиза в диапазоне 800–1000 °С аморфная, образование кристаллов $\beta\text{-SiC}$ и $\beta\text{-MoSi}_2$ наблюдалось при 1200 и 1400 °С соответственно. При 1600 °С был практически завершен переход $\beta\text{-MoSi}_2$ в $\alpha\text{-MoSi}_2$. Из расплава МоПКС были сформованы полимерные волокна с диаметром около 13,4 мкм до 12,2 мкм [83].

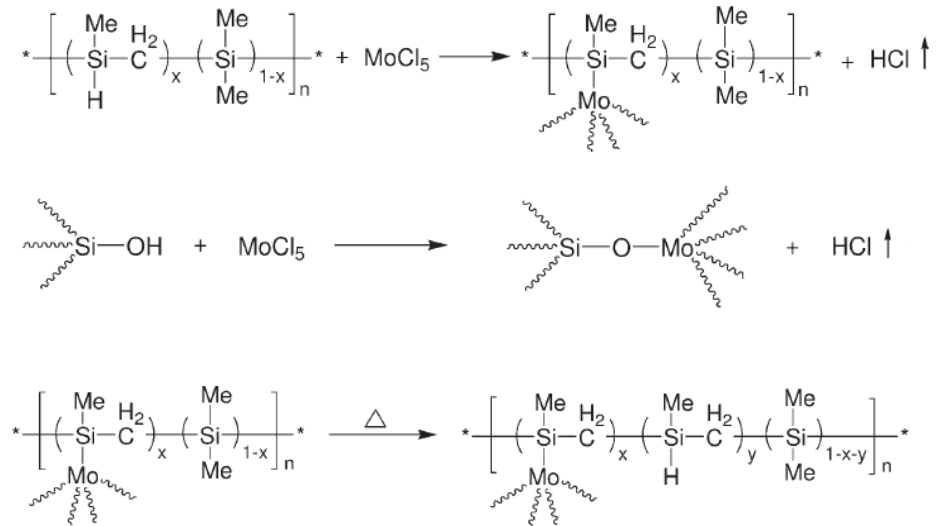


Рисунок 1.14 – Механизм реакции получения МоПКС [83]

Испанскими исследователями был предложен способ получения керамических SiC материалов, содержащих металл (SiC/MC) взаимодействием бис(циклопентадиенил)дихлоридов металлов Cr_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) с полидиметилсиланом и полидиметилкарбосиланом. При 900 °С образовывалась аморфная SiC/MC керамика, а при температуре 1350 °С в атмосфере аргона

происходила ее частичная кристаллизация. Полученную керамику исследовали методами РФА и твердотельного ЯМР ^{29}Si [84].

Известен способ получения нового сверхразветвленного ТiПКС из мономера (рис. 1.15). Сверхразветвленный ТiПКС содержит Cr_2Ti -единицы, которые показывают превосходную автокаталитическую активацию реакции дегидрирования в процессе своей сшивки. В результате керамический выход сверхразветвленных ТiПКС при пиролизе $1200\text{ }^\circ\text{C}$ был на 32 мас. % выше, чем у сверхразветвленного ПКС, не содержащего титан. Было установлено, что после отжига при $1600\text{ }^\circ\text{C}$, введение небольшого количества титана (3,23 мас. %) в кремнийкарбидную керамику значительно замедляет рост $\beta\text{-SiC}$ кристаллов, что, в свою очередь, приводит к образованию наноразмерной $\beta\text{-SiC}$ керамики даже при высоких температурах [85].

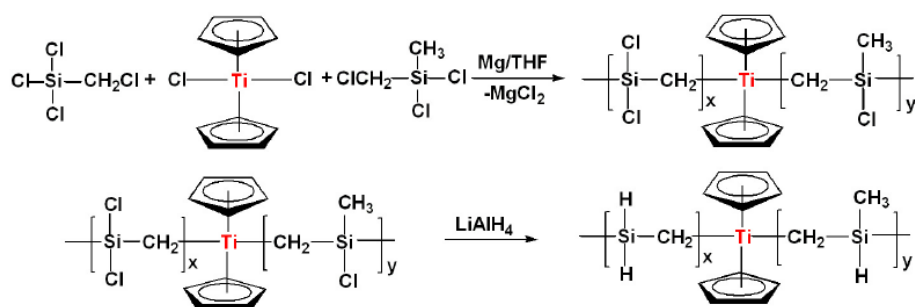


Рисунок 1.15 – Схема синтеза сверхразветвленного ТiПКС содержащего титан и циклопентадиенильные фрагменты [85]

Взаимодействием $\text{Zr}(\text{асас})_4$ и полисилкарбосилана при $420\text{ }^\circ\text{C}$ в среде азота был синтезирован ZrПКС, который является предшественником керамических волокон Si-Zr-C-O с улучшенными свойствами. Эмпирическая формула ZrПКС – $\text{SiC}_{1,94}\text{H}_x\text{O}_{0,066}\text{Zr}_{0,0104}$, среднечисловая молекулярная масса находится в диапазоне $1300\sim 2500$. Было установлено, что увеличение молекулярной массы ZrПКС связано с реакцией сшивки Si-H и $\text{Zr}(\text{асас})_4$, что приводило к образованию фрагментов Si-O-Zr. Керамический выход ZrПКС составил 82,4 % [86].

Оригинальные методы получения ПКС [87-90] и модифицированных ПКС [5-7, 62-75, 87, 91-97] были разработаны в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС».

Особенностями этих методов являются сырьевые материалы и режимные параметры. В процессе синтеза ПКС применяют легкодоступные исходные продукты и типовое химическое оборудование. Метод основан на термическом разложении полидиметилсилана (ПДМС) при избыточном давлении 0,4–0,5 МПа с выдержкой при 350–380 °С в течение 2–10 часов, удалением легкокипящих фракций и последующей выдержкой при непрерывном перемешивании при 390–450 °С в течение 30–80 часов. Для растворения продуктов реакции используют толуол, гексан или другие неполярные растворители, нерастворимая фракция отделяется. При атмосферном давлении и температуре 70–180 °С раствор концентрируют. Поликарбосилан получают при остаточном давлении 0,2–0,4 кПа и температуре до 360 °С. Выход волокнообразующего поликарбосилана составляет 40–50 мас. % от загрузки ПДМС, температура размягчения в инертной атмосфере $T_{\text{разм.}} = 180\text{--}200$ °С, температура волокнообразования $T_{\text{н.о.}} = 210\text{--}260$ °С, содержание атомов водорода, связанных с атомом кремния составляет 0,65–0,75 мас. % (определено методом бромирования), доля HSiC_3 - звеньев, определенная методом ИК- спектроскопии составляет 0,68–0,75 мас. % [89, 90].

Ценовые и ареновые металлсодержащие соединения: дициклопентадиенилдихлорид циркония и титана, тетрабензилцирконий и тетрабензилтитан, были использованы для синтеза цирконий- и титансодержащих ПКС (нано-ZrПКС и нано-TiПКС) [72-75]. Однако в процессе синтеза таких нано-TiПКС и нано-ZrПКС при содержании металла более 3 мас. % достаточно часто происходило неуправляемое образование высокомолекулярных фракций и нерастворимых побочных продуктов.

Исследование продуктов термолиза нано-ZrПКС и нано-TiПКС с помощью ДТА, ТГА и ИК спектроскопии показало, что интервал температур от 250 до 350 °С вызывает сложные физические и химические превращения металлоценовых соединений титана и циркония. Они включают возгонку, дециклизацию и отрыв органических лигандов, а также полимеризацию и карбонизацию с образованием ряда нестабильных, окисляющихся на воздухе продуктов. В условиях значительного избытка реакционноспособных кремнийорганических

олигомерных соединений и интенсивного перемешивания в процессе высокоскоростного термораспада МСС, образующиеся продукты термораспада взаимодействуют с полимером с образованием нано-МПКС. При использовании Cr_2ZrCl_2 , соотношение металла и хлора в наночастицах приблизительно 1:2, то есть от 33 до 85 мас. % хлора от начального содержания остается в полимере, который является вредной примесью при дальнейшей переработке предкерамических МОКС в керамику [73-75].

При исследовании структуры полученных полимеров [75, 95, 96] было установлено, что металл или вступает в химическое взаимодействие с молекулами полимера, или образует кластеры, напоминающие кластерные субгалогениды циркония заполняющие микропустоты в структуре субмолекул полимера (рис. 1.16). Рентгеноструктурный анализ подтвердил данное заключение (полученные межатомные расстояния Zr-Zr {3.18–3.23 Å} и Zr-Cl {2.6–2.8 Å} были практически аналогичны соответствующим расстояниям в кластерных хлоридах Zr). Средняя частица имела размер около 40 Å и демонстрировала типичные связи Zr-Zr , Zr-Cl и Zr-Si (рис. 1.16).

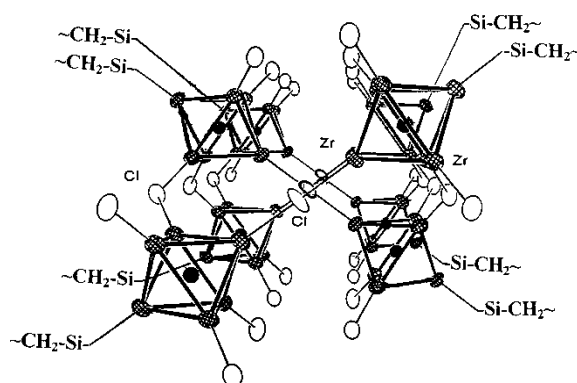
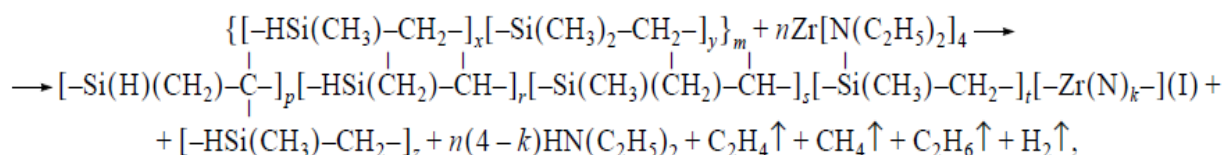


Рисунок 1.16 – Структурная модель Zr- содержащего кластера в молекуле нано-ZrПКС [75, 95]

Наночастицы, полученные из ZrBz_4 , отличались тем, что они образуются “безлигандными” и активно сшивают полимерные цепи, что приводит к образованию нерастворимых продуктов, поэтому из них не удалось получить керамические волокна удовлетворительного качества [73-75].

Проведенные исследования [5, 6, 91-94, 96-99] показали, что наиболее эффективными модификаторами карбосиланов являются алкиламидные соединения тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta), которые не содержат вредных для SiC -керамики примесей кислорода и хлора. Использование таких модификаторов позволяет получать плавкие растворимые модифицированные кремнийорганические олигомеры с гомогенным распределением наноразмерных (5–20 нм) металлсодержащих частиц в матрице олигомера. Эти олигомеры обладают высокой способностью к волокну- и пленкообразованию из расплавов и растворов, отверждаются при термохимической обработке, дают высокий выход керамического остатка при пиролизе (до 80 мас. %) [94].

Авторами [94, 96-99] впервые осуществлен синтез нано-ZrОКС методом термической соконденсации низкомолекулярных олигокарбосиланов и $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$. Общая схема процесса получения нано-ZrОКС по методу, описанному в [97, 99] представлена на рис. 1.17.



где $m = 3-6$; $x, y = 1-8$; $p = 0-5$; $r = 5-20$; $s = 0-5$; $t = 0-2$; $n = 0-1$; $k = 0-4$.

Рисунок 1.17 – Схема процесса получения нано-ZrОКС [97, 99]

Было установлено, что синтезированный нано-ZrОКС имеет равномерное распределение металлсодержащих частиц по всему объему образца, обладает высокой способностью к волокну- и пленкообразованию из расплавов и растворов а также имеет высокий выход керамического остатка при пиролизе [97, 99].

Синтезированные предкерамические нано-ZrОКС [97-99] были исследованы с использованием комплекса физико-химических методов: спектроскопии ЯМР (1H , ^{29}Si , ^{13}C), ИК, ПЭМ, ГПХ, СЭМ, ТГА, РЭС и элементного анализа. Результаты элементного анализа, эмпирические формулы и значения молекулярной массы нано-ZrОКС приведены в табл. 1.3 [98, 99].

Таблица 1.3 – Результаты элементного анализа нано- ZrОКС [98]

Эксперимент	Формула	SiH/SiCH ₃	M _n	C	H	N	Si	Zr	N/Zr
1	нано-ZrОКС-1	0,65	1050	38.95	8.06	1.52	44.83	2.70	3.66
тип 1	C ₃₂ H ₈₈ N ₄ Si ₁₆ Zr	0,4	1067	35.99	8.25	5.25	41.98	8.53	4.0
тип 2	C ₂₂ H ₆₄ N ₈ Si ₁₂ Zr ₃	0,43	1049	25.17	6.10	10.68	32.03	26.02	2.67
тип 3	C ₃₇ H ₉₉ Si ₁₉	0,68	1075	41.30	9.21	–	49.49	–	–
Вычисленная формула	C_{35,5}H_{95,7}N_{1,1}Si_{18,15}Zr_{0,3}	0,61	1073	39.70	8.92	1.45	47.36	2.57	3.66
2	нано-ZrОКС-2	0,72	830	37.06	7.83	–	47.34	2.19	–
тип 1	C ₂₈ H ₇₆ Si ₁₂ Zr	0,95	839	40.05	9.06	–	40.05	10.84	–
тип 2	C ₂₄ H ₅₆ Si ₈ Zr ₃	0,24	841	34.24	6.66	–	26.63	32.46	–
тип 3	C ₃₀ H ₇₈ Si ₁₄	0,72	828	43.48	9.18	–	47.34	–	–
Вычисленная формула	C_{29,6}H_{76,8}Si_{13,6}Zr_{0,2}	0,71	829	42.85	9.05	–	45.84	2.17	–
3	нано-ZrОКС-3	0,63	620	38.69	8.18	2.20	43.48	7.24	1.98
тип 1	C ₁₉ H ₅₂ N ₂ Si ₈ Zr	0,23	623	36.60	8.35	4.49	35.95	14.61	2.0
тип 2	C ₁₃ H ₃₈ N ₄ Si ₇ Zr ₂	0,71	626	24.84	6.05	8.92	31.21	28.98	2.0
тип 3	C ₂₂ H ₅₈ Si ₁₁	0,70	630	41.90	9.21	–	48.89	–	–
Вычисленная формула	C_{30,5}H_{54,7}N_{1,0}Si₁₄Zr_{0,5}	0,51	627	38.98	8.72	2.22	42.86	7.22	2.0

Исследование особенностей молекулярной структуры предкерамических нано-ZrОКС перечисленными выше методами, показало, что они представляют собой близкие к сферической форме молекулярные глобулы с жесткой полициклической структурой. [98, 99].

1.4 Металлсодержащие поликарбосиланы – предшественники компонентов современных керамокомпозитов

К неметаллическим конструкционным КМ относят спектр конструкционных материалов на основе углерода, полимерных связующих и наполнителей, керамик из карбидов, нитридов, оксидов, которые все вместе могут охватить температурный диапазон применения от температур ниже 0 °С до температуры сублимации графита 3300 °С [100].

Карбид кремния (SiC) широко используется во многих областях благодаря своим уникальным свойствам. Кремнийкарбидная керамика имеет прочность на изгиб 500–550 МПа, обладает твердостью по Виккерсу ~ 27 ГПа, имеет модуль Юнга от 380–430 ГПа, а теплопроводность 120 Вт/м*К [101].

Тугоплавкие волокна SiC имеют высокую прочность при растяжении и

термостойкость (2–3 ГПа при 1000 °С) [101]. Они обладают способностью к переплетению, что делает их пригодными для производства тканей, которые используются для армирования керамических композиционных материалов (ККМ). [102, 103]. Такие керамоматричные композиты, армированные волокнами, обладают высокой прочностью и высокой ударной вязкостью даже при повышенных температурах. Они относятся к перспективному классу конструкционных материалов для применения в таких областях, где требуются высокая прочность, высокая жесткость, низкий коэффициент теплового расширения, низкая плотность, высокая термостабильность и низкая радиоактивность [104].

С целью создания еще более высокотемпературных композиционных материалов, предложено проводить модифицирование ПКС введением в поликарбосилановую матрицу различных металлов [9-97].

Применение керамообразующих нанометаллокарбосиланов для формирования компонентов (армирующих волокон, покрытий на них, матриц, порошков и т.д.) новых керамических композиционных материалов позволит существенно продвинуться в решении проблемы создания керамокомпозитов с длительной стойкостью при температурах более 1500 °С в окислительных и других коррозионных средах [91].

С помощью метода химической инфильтрации (CVI) в сочетании с пропиткой и пиролизом (PIP) модифицированным полимером были изготовлены двумерные композиты C/ZrC-SiC по схеме (рис. 1.18). Два вида ZrC суспензий – водная, состоящая из порошка ZrC, полиэтиленimina (PEI), деионизированной воды и суспензия из порошка ZrC, сверхразветвленного жидкого поликарбосилана с аллильными группами и полиэтиленimina (PEI), были использованы для уплотнения композитов перед процессом PIP. Полученные композиты C/ZrC-SiC обладают лучшими механическими свойствами, чем композиты C/SiC уплотненные только с помощью CVI и процесса PIP. Структурная эволюция C/ZrC-SiC композитов, пиролизованных в диапазоне

1200–1800 °С, заключалась в изменениях нитивидных кристаллов SiC и разложении полимерного керамического прекурсора [105].

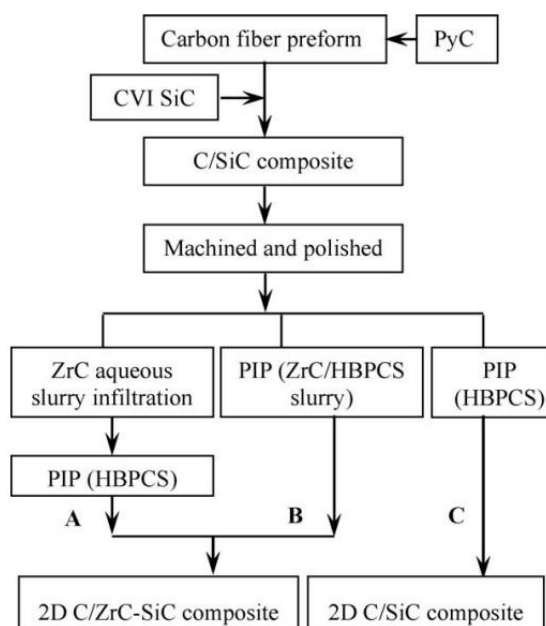


Рисунок 1.18 – Схема получения двумерных C/ZrC-SiC композитов [105]

В работе [106] был предложен простой эффективный способ получения новых видов $ZrB_2/ZrC/SiC$ и $HfB_2/HfC/SiC$ композитов пиролизом систем химических прекурсоров состоящих из порошков циркония или гафний диспергированных в смеси полиметилкарбосилана и поли(норборненилдекарборана). Дальнейшее расширение этого метода, по мнению авторов, должно позволить синтезировать разнообразные ультравысокотемпературные композиционные материалы на основе Zr и Hf с управляемой перестройкой их состава, микроструктуры и стабильности.

Известно получение ZrC-SiC порошков из полимерного цирконийсодержащего прекурсора и поликарбосилана. Было установлено влияние температуры пиролиза на получаемый керамический образец: чем ниже температура, тем меньше образуется ZrC в порошке. Размер кристаллитов и морфология синтезированных порошков были охарактеризованы с помощью ПЭМ и СЭМ [107].

В работе [108] SiC/ZrC/C композиты были получены в результате пиролиза полимерного предшественника – АНPCS/Cp₂ZrCl₂, который представлял собой гибридный полимер, приготовленный из смеси аллилгидридополикарбосилана (АНPCS) и бис-(циклопентадиенил) циркония (Cp₂ZrCl₂). Сшивка полимера и переход синтезированного АНPCS/Cp₂ZrCl₂ из полимера в керамику были охарактеризованы с помощью спектроскопии Фурье–ИК, ЯМР ¹³C, ТГА, ЭДС, спектроскопии комбинационного рассеяния и РФА. Авторами [108] было выдвинуто предположение, что в процессе сшивки гибридного предшественника протекают реакции отщепления водорода по Si–H - связям (рис. 1.19, уравнение 1), гидросилилирование (рис. 1.19, уравнение 2) и отщепление HCl (рис. 1.19, уравнение 3), которые приводят к относительно высокому керамическому выходу 75,5 мас. % при 1200 °С. Переход полимера в аморфную керамику завершается при 900 °С. Дальнейшее нагревание до 1350 °С вызывает частичную кристаллизацию, а термообработка при 1600 °С приводит к появлению характерных пиков β-SiC и ZrC (куб.).

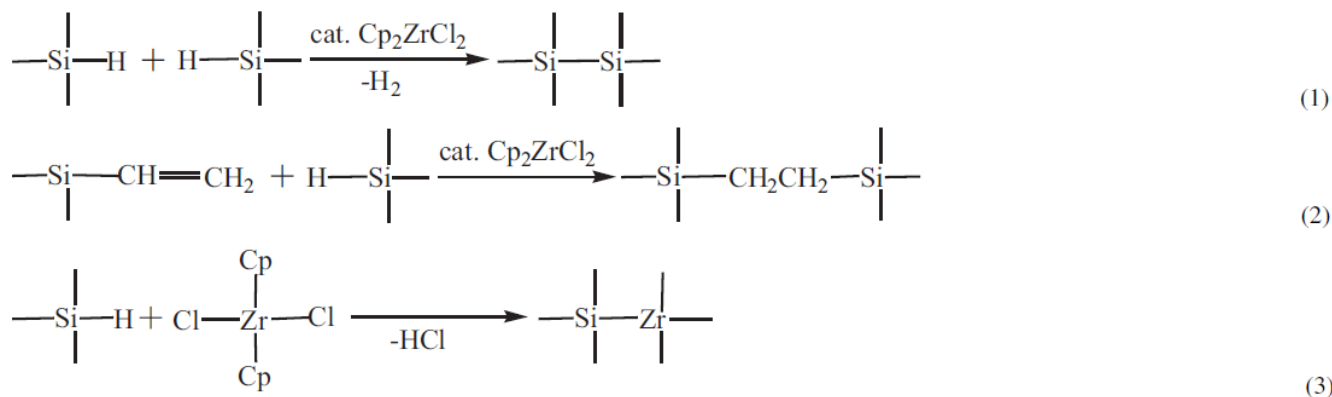


Рисунок 1.19 – Сшивка гибридного предшественника [108]

Аналогичное исследование было проведено для полимерного предшественника состава АНPCS/Cp₂TiCl₂. Керамический выход АНPCS/Cp₂TiCl₂ при 1200 °С составлял 80,8 %. Микроструктура и диэлектрические свойства конечной керамики SiCTi были исследованы с помощью РСА и спектроскопии комбинационного рассеяния. Результаты показали, что SiCTi керамика (1600 °С) состоит из аморфного SiCTi, SiC кристаллов, TiC кристаллов и графита. Диэлектрические потери SiCTi

достигали 0,34 (в 6 раз выше, чем у SiC – 0,058), что делает SiCTi керамику перспективной для изготовления волнопоглощающих материалов [109].

Процесс термохимической трансформации АПКС в керамику SiC изучали методами РФА и спектроскопии Фурье–ИК. При температуре < 600 °С в атмосфере азота, продукты пиролиза представляли собой органические соединения. При температуре 900 °С органические фрагменты C–H, Si–CH₃ в АПКС отсутствовали, и АПКС переходили в неорганическое состояние. При температуре ~1300 °С процесс превращения полимера в керамику практически завершался образованием аморфного неорганического остатка. При нагревании выше 1500 °С образовывался микрокристаллический SiC [110].

Процесс получения керамических волокон – SiC(Al), синтезированных из АПКС, проводился в 4 стадии:

1. Расплавное прядение АПКС в полимерные "зеленые волокна".
2. Отверждение полимерных волокон до неплавкого состояния.
3. Пиролиз отвержденных волокон при 1300 °С в инертной атмосфере.
4. Озоление (спекание) пиролизированных волокон при 1800 °С.

Полученные волокна обладали повышенной термостабильностью и имели существенно меньшее содержание кислорода и свободного углерода по сравнению с волокнами из SiC (Никалон). Состав керамических волокон SiC(Al) описывался формулой Si₁C_{1,15}O_{0,013}, основной составляющей которых являлась фаза β-SiC с размером кристаллитов 95 нм, с небольшим содержанием фаз α-SiC и SiC_xO_y и свободного углерода. Прочность на разрыв керамических волокон SiC(Al) составляла 2,3 ГПа со средним диаметром филаментов 13 мкм [110, 111].

В работе [112] в качестве предшественника для получения керамических волокон Si–C–Al–O использовали полиалюмокарбосилан (АПКС), который синтезировали из ПКС (LPCS) с низкой температурой размягчения и ацетилацетоната алюминия (III). Такое волокно SiC обладало высокой прочностью на растяжение и хорошей термической стабильностью. Схема процесса представлена на рис. 1.20 [112].

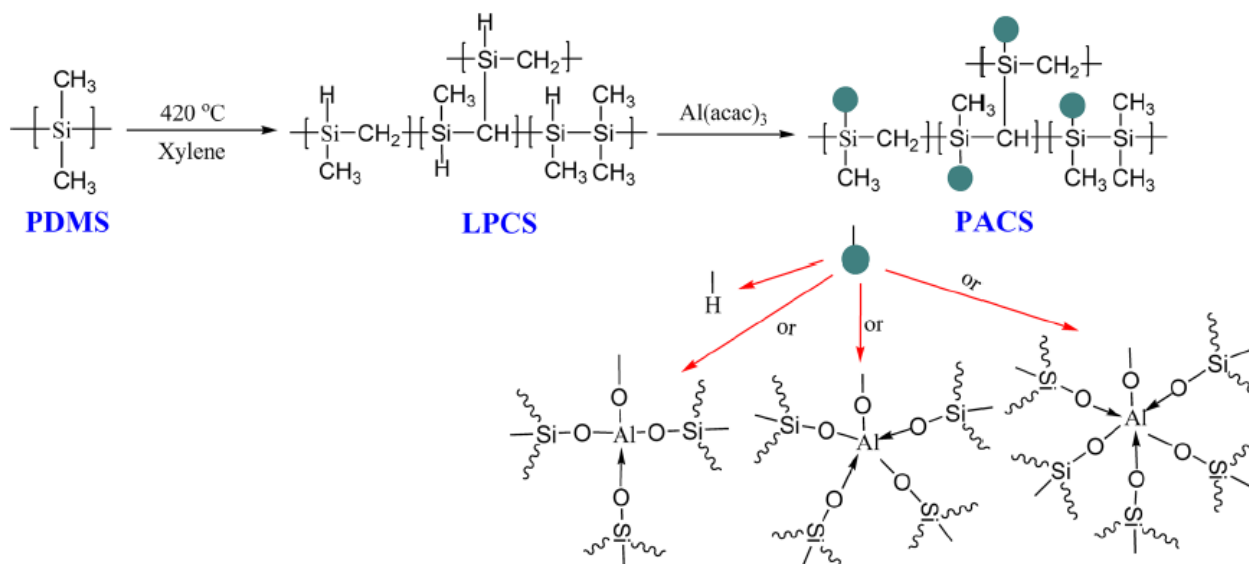


Рисунок 1.20 – Схема синтеза АПКС из поликарбосилана с низкой температурой размягчения (LPCS) [112]

Для анализа состава и структуры предшественников АПКС использовали ГПХ, ЯМР ^1H , ^{29}Si , спектрофотометрию с ультрафиолетовым излучением, Фурье-ИК, твердотельный ЯМР ^{27}Al , ТГА и элементный анализ. Путем формования АПКС из расплава, отверждением и пиролизом были получены волокна Si–C–Al–O. Такой способ, по мнению авторов, может быть использован для синтеза других низкоплавких металлсодержащих поликарбосиланов (PMCS, где $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$ и др.) с высоким выходом керамики и регулируемым содержанием металла путем взаимодействия поликарбосилана с низкой температурой размягчения (LPCS) с другими соответствующими металлсодержащими соединениями [112].

Керамическое волокно состава SiC(OAl) – марка KD-A, было изготовлено методом формования из расплава предшественника АПКС с последующим отверждением на воздухе и пиролизом при 1300 °C. Волокно KD-A превращалось в SiC(Al) волокно (марка KD-SA) в процессе спекания при 1800 °C. Состав и структура KD-A и KD-SA волокон были охарактеризованы с помощью элементного анализа, Оже-спектроскопии, СЭМ, РФА и методом твердотельного ЯМР ^{29}Si , ^{13}C , ^{27}Al . Состав KD-A и KD-SA волокон соответствовал формулам $\text{SiC}_{1.31}\text{O}_{0.25}\text{Al}_{0.018}$ и $\text{SiC}_{1.03}\text{O}_{0.013}\text{Al}_{0.024}$. Состав KD-A и KD-SA волокон на

поверхности отличается от состава внутренней части волокон. Поверхности полученных KD-A и KD-SA волокон гладкие без пор, трещин и канавок. KD-A волокна содержат свободный углерод, небольшое количество микрокристаллов β -SiC и алюминия, внедренного в межзеренную фазу SiC_xO_y , которую приписывают некристаллическому SiC волокну. KD-SA волокно представляет собой β -SiC, с небольшим содержанием α -SiC и Al_2O_3 [113-115].

Авторами [86] было получено керамическое волокно Si-Zr-C-O с химической формулой $\text{SiC}_{1.24}\text{H}_x\text{O}_{0.56}\text{Zr}_{0.0129}$ из синтезированного ими ZrПКС. Средняя прочность на растяжение таких волокон составляла 2,6 ГПа, средний диаметр 11 мкм. Si-Zr-C-O волокна обладали хорошей устойчивостью к высокой температуре. При 1450 °C и 1600 °C предел прочности на растяжение относительно исходной средней прочности волокна составлял 72 % и 36 % соответственно. После проведения термообработки волокна Si-Zr-C-O при 1000 °C на воздухе в течение 20 ч и 100 ч, предел прочности на растяжение относительно исходной средней прочности волокна составлял 71,2 % и 50 % соответственно [86].

Из YПКС [116], где иттрий был введен в качестве добавки для улучшения спекания, получали два типа иттрийсодержащих SiC волокон: SiC(OY) и SiC(Y) (химический состав $\text{SiC}_{1.53}\text{O}_{0.22}\text{Y}_{0.005}$ и $\text{SiC}_{1.23}\text{O}_{0.05}\text{Y}_{0.005}$ соответственно). Волокна состояли из большого количества β -SiC кристаллитов с размером 50 нм и небольшого количества α -SiC кристаллитов. Волокна SiC(Y) имели более высокую термическую стабильность, чем волокна SiC(OY). В табл. 1.4 представлены основные свойства бескерновых керамических волокон на основе YПКС по сравнению с волокном Tyranno SA:

Таблица 1.4 – Основные характеристики бескерновых керамических волокон SiC на основе YПКС (Tyranno SA), SiC(OY) и SiC(Y) [116].

Волокно	Плотность, (г·см ⁻³)	Диаметр, мкм	Прочность, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
Tyranno SA	3,10	7,5–10,0	2,80	2,70
SiC(OY)	2,25	10,0–12,0	2,25	2,37
SiC(Y)	2,95	8,0–10,0	1,61	1,91

Смешанные SiC/Cu порошки с барьерным покрытием SiC-Al на SiC порошках были синтезированы из Al-содержащего предшественника поликарбосилана и тригидрата нитрата меди. Отверждение при 200 °C и пиролиз при высокой температуре (1600 °C) необходимы для достижения кристаллизации предшественника с образованием SiC-Al покрытия на поверхности SiC порошков. Структура «ядро-оболочка» с ядром SiC и оболочкой Cu образовывалась в процессе обжига с последующим восстановлением кристаллогидрата нитрата меди водородом. РСА анализ и СЭМ показали, что фазы β -SiC и 4H-SiC были сформированы на поверхности исходного α -SiC порошка. Кроме того, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с картированием, было установлено, что порошки SiC однородно окружены мелкими частицами меди на их поверхности [117].

В работе [118] из полиферрокарбосилана, синтезированного с использованием полидиметилсилана и ферроцена, были получены керамические волокна SiC(Fe), из которых в сочетании с эпоксидной смолой получили структурированный композиционный материал, обладающий превосходными радиопоглощающими свойствами. Полученные SiC(Fe) волокна были исследованы с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения, методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты показали, что волокна состоят из β -SiC, аморфного $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, свободного углерода и небольшого количества микрокристаллов Fe_3Si . На поверхности волокна был сформирован обогащенный углеродом слой толщиной около 120 нм.

Известен метод получения высокочистых Ti_3SiC_2 порошков из поликарбосилана и металлического титана. Массовые соотношения Ti:ПКС были определены в соответствии с различными атомными соотношениями Ti:Si (3:1, 3:1.2, 3:1.5, 3:1.7, 3:2 и 3:3). В этой работе атомное отношение Ti:Si было рассчитано на основе эмпирической формулы ПКС – $\text{SiC}_{2.5}\text{H}_7$. Было установлено, что порошок Ti_3SiC_2 высокой чистоты получался, когда атомное отношение Si:Ti составляло 3:1.5, а влияние температуры пиролиза на чистоту порошков было

незначительным. [119]. Кроме того, пиролиз смеси ПКС с металлическим порошком титана ($Ti:Si = 3:1-3:3$), с добавлением CaF_2 , проводили в атмосфере аргона при температуре до $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Формирование Ti_3SiC_2 начиналось при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и его количество значительно увеличивалось в узком диапазоне температур между $1400\text{ }^\circ\text{C}$ и $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Добавление CaF_2 способствовало формированию Ti_3SiC_2 фазы [120].

Авторами [121] были получены C_f/Ti_3SiC_2-SiC композиты методом PIP с использованием порошков Ti_3SiC_2 в качестве инертных наполнителей. Прочность на изгиб C_f/Ti_3SiC_2-SiC композитов составляла около 160 МПа .

Было отмечено, что более высокую термическую стабильность и устойчивость к химической коррозии проявляют неорганические волокна содержащие Zr вместо Ti ($Si-Zr-C-O$). Кроме того, они отличаются пониженным содержанием кислорода (около 2 мас. \%), что достигается изменением модификатора в процессе получения предкерамического полимера: вместо алкоксидов применяется ацетилацетонат Zr. [26, 42]. В табл. 1.5 представлены свойства бескерновых керамических волокон на основе ПКС (Nicalon 201), TiПКС (Lox M) и ZrПКС (ZMI):

Таблица 1.5 – Изменение свойств бескерновых керамических волокон на основе ПКС (Nicalon 201), TiПКС (Lox M) и ZrПКС (ZMI) при термообработке [42].

Прочность на растяжение, ГПа	ZMI (ZrПКС)	Lox M (TiПКС)	Nicalon 201 (ПКС)
Исходная	3,4	3,3	2,9
После т/о на воздухе в течение 1 часа при $1500\text{ }^\circ\text{C}$	2,9	1,2	1,1
После т/о на воздухе в течение 100 часов при $1000\text{ }^\circ\text{C}$	2,7	1,8	1,5

Данные табл. 1.5 показывают преимущества использования соединений Zr при получении металлосодержащих ПКС.

С помощью сверхкритического флюидного метода (SCF), который дает высокий выход продукта и высокую эффективность синтеза, были получены УПКС, АПКС и Y-АПКС улучшенного состава и структуры, обладающие хорошей прядомостью из расплава. Сшитые волокна с контролируемым содержанием кислорода, полученные из синтезированных МПКС, получали путем окисления на воздухе и химическим отверждением (CVC). После термической обработки при температуре 1000 °С и спекания при 1800 °С были получены термостойкие волокна – SiC(Y), SiC(Al) и SiC(Y/Al). Все три типа SiC(M) волокон обладают хорошими механическими свойствами, высокой термостойкостью и стойкостью к окислению. Предел прочности при растяжении SiC(M) волокон составляет 1,61–2,10 ГПа, а трещиностойкость 1,91–2,35 МПа·м^{1/2}. После нагрева SiC(M) волокна до 1800 °С в атмосфере аргона в течение 1 ч, прочность на растяжение стала 1,12–1,48 ГПа и составляла выше 70 % от первоначальной прочности. После нагрева SiC(M) волокна в окислительной атмосфере при 1500 °С в течение 1 ч, прочность на растяжение стала 1,35–1,64 ГПа и составила выше 76 % от первоначальной прочности. Эмпирические формулы SiC(Y), SiC(Al) и SiC(Al/Y) волокна соответственно $\text{SiC}_{1.23}\text{O}_{0.05}\text{Y}_{0.05}$, $\text{SiC}_{1.20}\text{O}_{0.057}\text{Al}_{0.014}$ и $\text{SiC}_{1.14}\text{O}_{0.067}\text{Y}_{0.003}\text{Al}_{0.011}$. Волокна имеют стабильный внутренний состав и состоят из большого числа β -SiC зерен, небольшого количества α -SiC зерен и аморфного углерода с частичной графитизацией. Введение Y и Al в SiC волокна сдерживало рост β -SiC, кроме того, уменьшило повреждение и снизило прочность на разрыв волокон карбида кремния [122].

SiCTi керамику получали из полимера, синтезированного из аллилгидридполикарбосилана и Cr_2TiCl_2 . Результаты Фурье–ИК спектроскопии, твердотельного ЯМР, ТГА и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что Cr_2TiCl_2 катализирует сшивание гибридных предшественников. Это приводило к высокому керамическому выходу 80,8 % при 1200 °С. Микроструктура и диэлектрические свойства конечной SiCTi керамики были исследованы с помощью РСА и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Результаты показали, что SiCTi керамика (пиролиз при 1600 °С) состоит из

аморфного SiCTi, SiC кристаллов, TiC кристаллов и графита. Диэлектрические потери SiCTi составляют до 0,34, что в 6 раз выше, чем у SiC керамики (0,058). Этот факт указывает на то, что керамика SiCTi перспективна в изготовлении волнопоглощающих материалов [109].

Керамические сверхвысокотемпературные наноконпозиты TaC-SiC были получены сшиванием и последующим пиролизом растворимого прекурсора полученного при взаимодействии поликарбосилана (PCS) с политанталоксаном (PT) в атмосфере аргона. Геометрия взаимодействия металл-лиганд полимера PT определялась тонкой структурой спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS). Полученные керамические наноматериалы были исследованы по химическому и фазовому составу с помощью ИК спектроскопии, ТГА, рентгеновской дифракции, микрорамановской спектроскопии, СЭМ и ПЭМ высокого разрешения. Пиролиз образцов TaC-SiC при температурах 1000–1800 °C приводил к превращению их в наноструктурные сверхвысокотемпературные керамические композиты со следовым количеством свободного углерода. Средние размеры зерна предшественников TaC и SiC-керамики были менее 50 нм. Элементы Ta, Si и C гомогенно распределялись в образце в субмикронном масштабе [123].

В работе [124] сообщено о новых керамических волокнах состава SiTaC(O), которые были получены из предкерамического кремнийорганического полимера – танталполикарбосилана (ТаПКС). Танталполикарбосилан синтезировали из тетраэтоксацетилацетоната тантала (V) – Ta(Asac)(OEt)₄ и полисилакарбосилана (PSCS) в токе азота (рис. 1.21) [124].

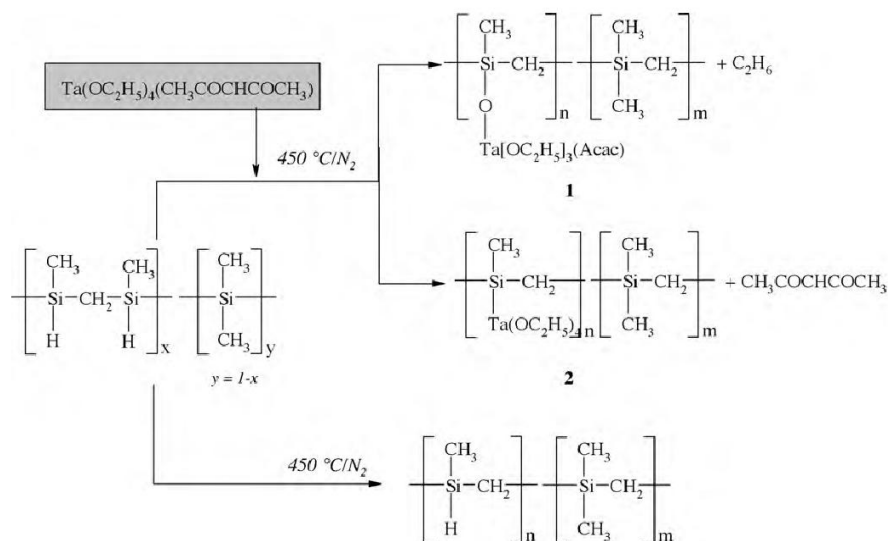


Рисунок 1.21 – Предполагаемая схема термоллиза полисилакарбосилана с тетраэтоксацетилацетонатом тантала (V) [124]

TaPKC исследовали с помощью методов ИК, ЯМР, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Было установлено, что синтезированный полимер разлагается с высоким выходом керамики (76 %) и формируется из расплава в полимерные волокна. После операции формования полимерные волокна отверждали на воздухе до 210 °С в течение 4 часов, затем пиролизовали при 1200 °С в атмосфере азота для получения аморфных керамических волокон SiTaC(O). Удельное сопротивление SiTaC(O) волокон составляет 1,9 ГПа, модуль Юнга – 202 ГПа, $d = 20$ мкм (содержание Ta = 2,5 мас. %, O₂ = 15,2 мас. %). Полная характеристика SiTaC(O) керамических волокон была сделана на основе механических испытаний, а также методами рентгеновской дифракции и СЭМ. Предварительные результаты показали, что волокна SiTaC(O) обладают относительно хорошими механическими свойствами и превосходной высокотемпературной стабильностью с хорошей стойкостью к окислению. Основной проблемой при получении волокон SiTaC(O) является оптимизация механических свойств, путем исключения использования кислорода на стадии отверждения [124].

Композитные волокна Тиранно/С были получены в процессе нанесения покрытия из TiPKC на С-волокно с последующим пиролизом при 1300 °С в

инертной среде, была изучена их окислительная стойкость. Разработана динамическая модель окисления волокна при высокой температуре и изучено влияние толщины покрытия и кристаллической формы на окислительную стойкость волокна [125].

Непрерывные волокна $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ были изготовлены формованием из расплава TiPKC. Прочность на разрыв и диаметр волокон составляли соответственно 2,0 ГПа и 13 нм. Исследование полученных волокон методами рентгеновской дифракции, СЭМ и ПЭМ показало, что микроструктура волокон $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ описывается как структура анатаза TiO_2 с нанокристаллитами среднего размера ~ 10 нм, встроенными в непрерывную фазу аморфного диоксида кремния [126].

С целью повышения высокотемпературных свойств композитов $\text{SiC}^{\text{F}}/\text{SiC}$ было проведено исследование использования волокна SiC в качестве армирующего элемента, предкерамических полимеров для матрицы на основе SiC и волоконно-матричной межфазной структуры. Кристаллизованное волокно Si-Al-C (Tyranно-SA) усилило превосходные механические свойства композитов $\text{SiC}^{\text{F}}/\text{SiC}$ при высоких температурах. Известно, что сополимер полиметилсилана (PMS) и поликарбосилана (PCS) можно превратить в почти стехиометрическую матрицу SiC . Добавление частиц ZrSiO_4 в матрицу на основе SiC улучшило прочность композита $\text{SiC}^{\text{F}}/\text{SiC}$ при высокой температуре на воздухе, даже матрица на основе SiC включала много избыточного углерода. Композит Tyranно-ZMI-S6^F/C/SiC с обогащенной углеродом интерфазой показал прочность при растяжении около 400 МПа при 1673 К на воздухе. При температуре ниже 1600 К на воздухе композиты $\text{SiC}^{\text{F}}/\text{SiC}$ с интерфазой h-BN обладали хорошими механическими свойствами в течение короткого времени [127].

Композиты C/C-SiC-HfC были изготовлены методом PIP с использованием смешанного раствора органического гафнийсодержащего полимера и поликарбосилана. Сопротивление абляции композитов оценивали при использовании оксиацетиленовой горелки с температурой 3000 °С. После абляции в течение 120 с композиты показывали хорошую абляционную стойкость с

линейной и массовой скоростью абляции 9×10^{-4} мм/с и $1,30 \times 10^{-3}$ г/с соответственно, что намного ниже, чем у C/C-SiC композитов. Превосходные абляционные свойства композитов C/C-SiC-HfC являются результатом образования расплавленного слоя HfO_2 на поверхности композитов, который может играть положительную роль в уменьшении теплообмена и предотвращении транспорта кислорода к нижележащей углеродной подложке [128, 129].

В работах [82, 130] методом искрового плазменного спекания были успешно изготовлены наноструктурированные плотные монокристаллические керамические нанокompозиты $\text{SiC}/\text{Hf}_y\text{Ta}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}/\text{C}$ ($y = 0, 0,2$ и $0,7$). В качестве исходных соединений для получения прекурсоров керамики были использованы аллилгидридополикарбосилан (SMP-10), тетраакис-(диэтиламин) гафния и пентакис-(диметиламин) тантала. Было установлено, что полученная однофазная аморфная керамика SiHfTaC(N) подвергалась кристаллизации, что приводило к образованию наноразмерных $\beta\text{-SiC}$, $\text{Hf}_y\text{Ta}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ и сегрегированного углерода в виде углеродных оболочек и углеродных лент в порошкообразных и спеченных монокристаллических образцах. Наночастицы $\text{Hf}_y\text{Ta}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ с уникальной наноструктурой ядро-оболочка $\text{Hf}_y\text{Ta}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ -углерод создаются *in situ* и гомогенно диспергируются в матрице $\beta\text{-SiC}$. Наиболее важно то, что атомное отношение Hf/Ta (или значение y) термостойких твердых растворов $\text{Hf}_y\text{Ta}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ точно контролировалось регулированием мольного соотношения исходных металлсодержащих соединений во время синтеза керамических предшественников. С увеличением содержания Hf (или значения y) толщина неупорядоченной углеродной оболочки на нанозернах $\text{Hf}_y\text{Ta}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ увеличивалась, что приводило к значительному снижению электропроводности керамических нанокompозитов $\text{SiC}/\text{Hf}_y\text{Ta}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}/\text{C}$ ($y = 0, 0,2$ и $0,7$). Однако, по мнению авторов, экспериментально обнаруженный механизм роста наноструктуры ядро-оболочка $\text{Hf}_y\text{Ta}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ -углерод и происхождение значительного влияния Hf и Ta на толщину углеродной оболочки еще не полностью изучены и требуют дальнейшего более детального исследования.

Также в литературных источниках было сообщено о ряде работ по получению и испытаниям нанокompозитов состава HfC-SiC, SiC-TaC-C (Hf,Ta)C/SiC и (Hf,Ti)C/SiC [131-135].

1.5 Заключение по обзору литературы

Представленный выше материал позволяет утверждать, что ученые многих стран мира продолжают активно работать над разработкой новых методов синтеза, поиском новых технологических процессов, усовершенствованием отдельных технологических стадий получения ПКС и его модификации, а также разработкой технологий по получению компонентов керамических композиционных материалов на основе металлополикарбосиланов для изготовления перспективных керамокомпозитов.

Создание современных керамических материалов с наноструктурой и заданными свойствами возможно только через керамообразующие поли(олиго)меры (молекулярные прекурсоры).

Получение керамики на основе керамообразующих поли(олиго)меров позволяет легче и эффективнее решать многие из задач создания компонентов керамических композиционных материалов, по сравнению с формированием их осаждением из газовой фазы, экструзией паст, пропиткой жидким кремнием с последующей карбонизацией. Этот метод производителен и не требует сложного оборудования, высокой температуры.

Металлокарбосиланы являются перспективными поли(олиго)мерами для изготовления компонентов КKM (волокон, матриц, связующих, покрытий, порошков и др.), которые позволят создать новые керамокомпозиты способные длительно работать в агрессивных средах при температурах выше 1500 °C. Поэтому, настоящая работа «Металлокарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация» является актуальной и имеет большое практическое значение.

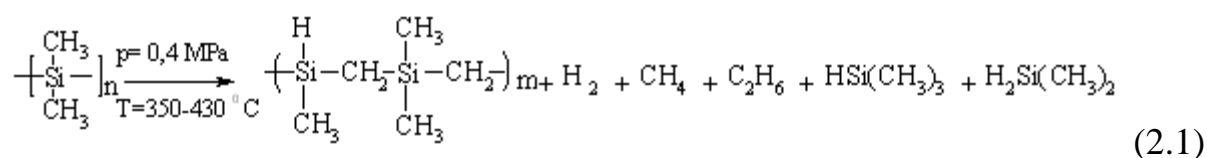
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

В качестве исходных веществ в работе были использованы следующие соединения:

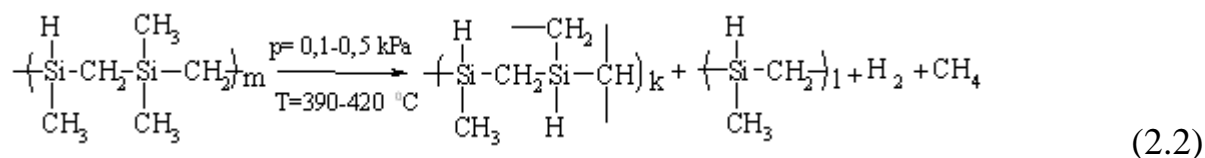
- олигодиметилсилиленметилены, синтезированные в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» по методике описанной в [136].
- тетраакис-(диэтиламин) цирконий $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$, ООО «Спектр ТТ», 99,0 %.
- тетраакис-(диметиламин) гафний $Hf[N(CH_3)_2]_4$, ООО «Спектр ТТ», 99,0 %.
- тетраакис-(диэтиламин) гафний $Hf[N(C_2H_5)_2]_4$, ООО «Спектр ТТ», 99,0 %.
- пентаакис-(диметиламин) тантал $Ta[N(CH_3)_2]_5$, ООО «Спектр ТТ», 99,0 %.
- толуол, осч, «Компонент-Реактив», ТУ СОМР 2-021-06 (аналог ТУ 6-09-19-136-89).
- азот особой чистоты 1-ый сорт, ГОСТ 9293-74, 99,999 %.
- аргон газообразный особой чистоты 6.0, ТУ 2114-005-53373468-2006, 99,9999 %.

Олигодиметилсилиленметилены (техническое наименование поликарбосилан - сырец) получали термической перегруппировкой ПДМС [136] по схеме:



ПДМС, $n > 30$ ПКС-сырец, $10 < m < 15$

Поликарбосилан - сырец [92] является основным продуктом термической перегруппировки полидиметилсилана (ПДМС) – первой стадии (схема 2.1) процесса получения поликарбосилана (схема 2.2).



ПКС-сырец, $m > 10$ ПКС, $k < 30$ низкомолекулярные фракции, $1 < 15$

Поликарбосилан - сырец всегда выделяют и очищают перед второй стадией. Введение алкиламидных модификаторов на этой стадии позволяет эффективно осуществлять процесс получения нанометаллокарбосиланов на второй стадии [91, 137-138].

Для синтеза металлокарбосиланов (МКС) использовали олигодиметилсилиленметилены с $M_n = 600-1100$ и индексом полидисперсности 1,3–2,5 и относительно высоким содержанием Si–H - групп 0,68–0,80 мас. %. В спектре ЯМР ^{29}Si олигодиметилсилиленметиленов (рис. 2.1) зарегистрированы сигналы атомов кремния, связанных с атомом углерода, Si–C при 0,20 м.д., сигналы атомов кремния, связанных с атомом водорода, Si–H при –17,00 м.д., а также сигнал атомов кремния $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ в пяти- и шестичленных циклах при –38,50 м.д.

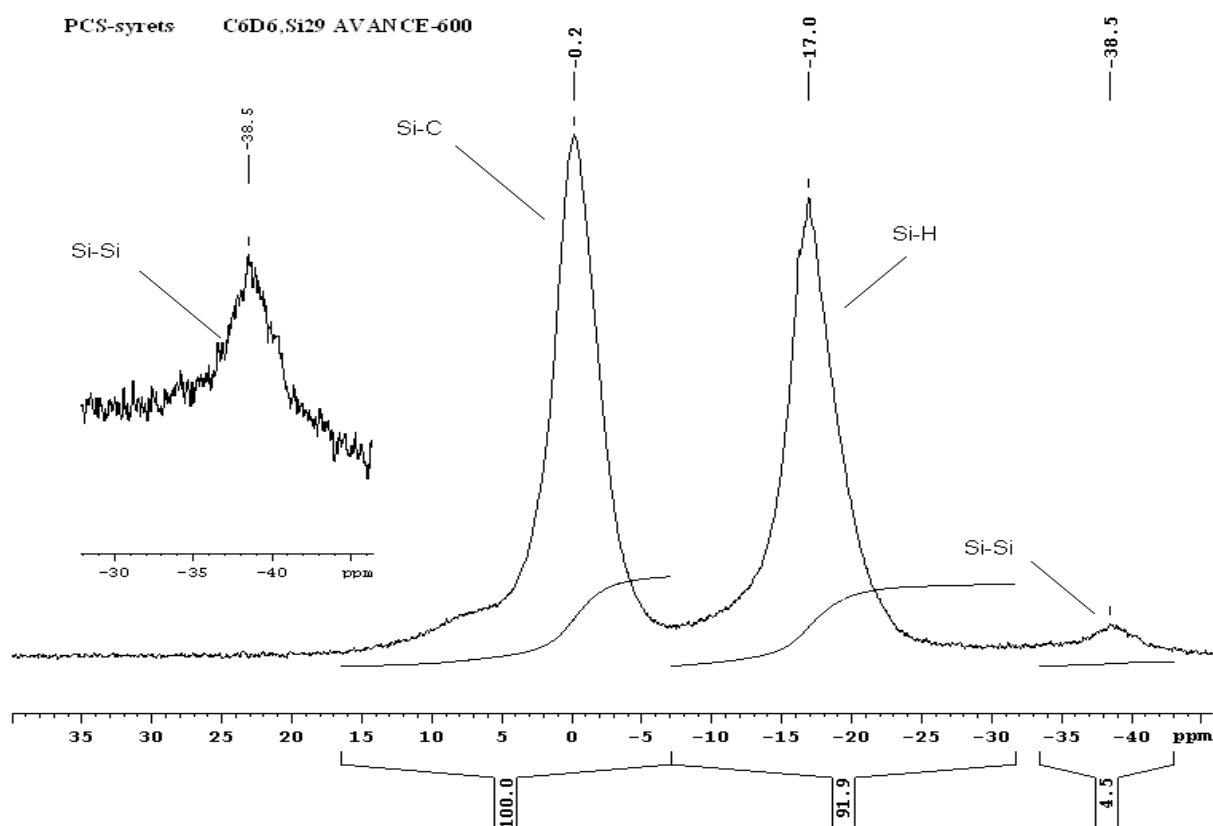


Рисунок 2.1 – Спектр ЯМР ^{29}Si олигодиметилсилиленметилена

В спектре ЯМР ^1H олигодиметилсилиленметиленов (рис. 2.2) зарегистрированы сигналы протонов метильных групп при атоме кремния (Si–

CH₃) при 0,24 м.д. и сигналы протонов, связанных с атомом кремния (Si–H) при 4,35 и 4,53 м.д.

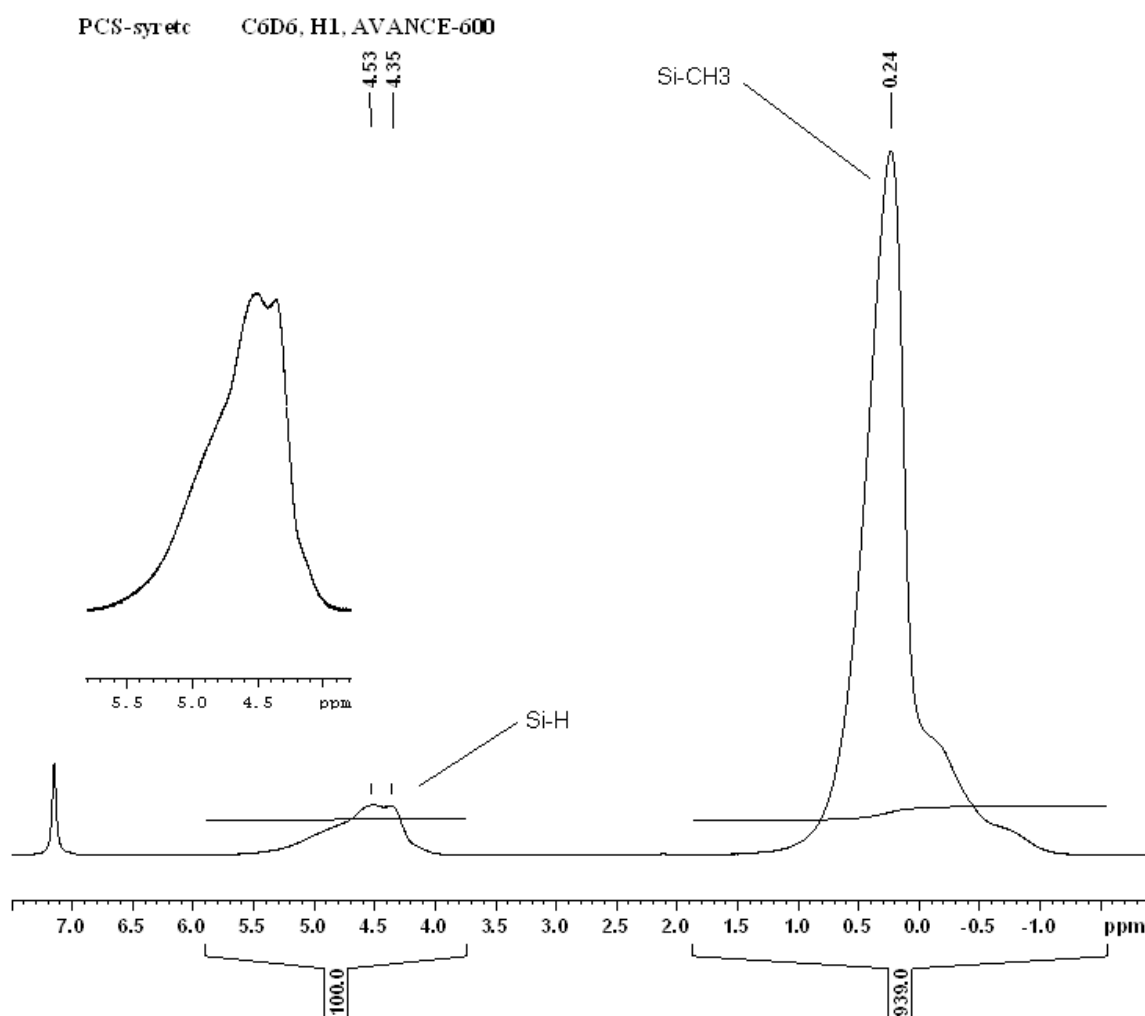


Рисунок 2.2 – Типичный спектр ЯМР ¹H олигодиметилсилиленметиленов

На рис. 2.3 представлен ИК спектр олигодиметилсилиленметиленов, в котором наблюдаются полосы поглощения в областях 800 – 900, 1248, 1407 см⁻¹ (Si–CH₃), 1012 и 1356 см⁻¹ (Si–CH₂–Si), 2097 см⁻¹ (Si–H), 2897, 2951 см⁻¹ (C–H).

Типичная кривая молекулярно-массового распределения (ММР) олигодиметилсилиленметиленов представлена на рис. 2.4. Значения среднечисловой M_n , средневесовой M_w , средней M_z молекулярных масс и полидисперсности $D = M_w/M_n$ представлены на рисунке и составляют $M_n = 770$, $M_w = 1900$, $M_z = 3970$, $D = 2,47$ соответственно.

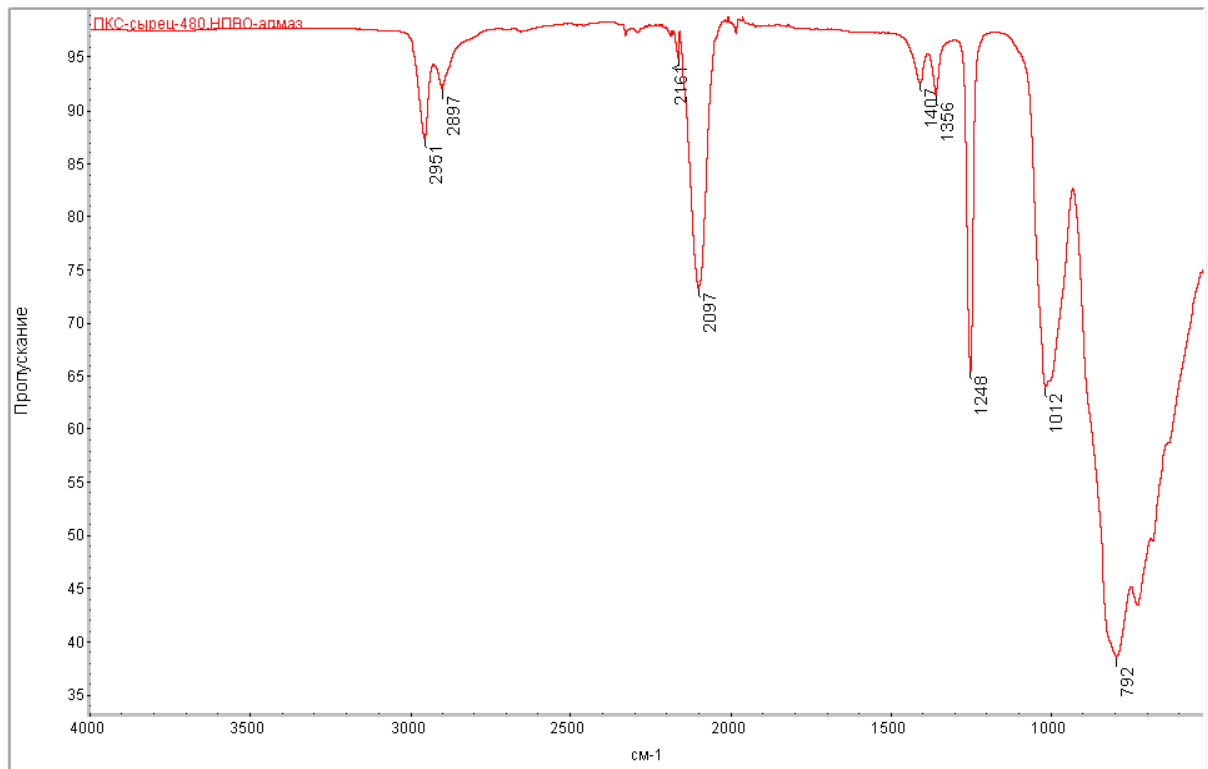


Рисунок 2.3 – Типичный ИК спектр олигодиметилсилиленметиленов

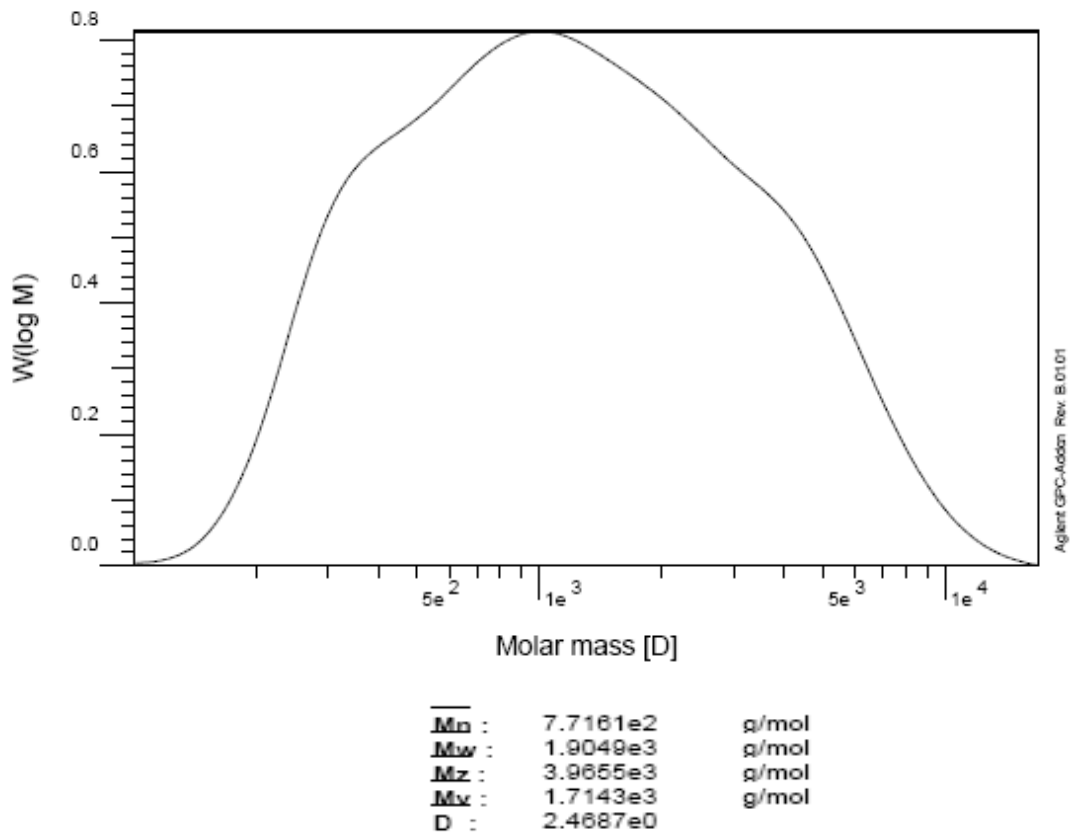


Рисунок 2.4 – Типичная кривая ММР олигодиметилсилиленметиленов

В качестве модифицирующих агентов для синтеза металлокарбосиланов использовали: алкиламидные соединения циркония, гафния и тантала. Основные физические параметры этих соединений приведены в табл. 2.1 [139-142].

Таблица 2.1 – Основные физические параметры алкиламидных соединений циркония, гафния и тантала [139-142]

№ п/п	Алкиламидное соединение	М.м., г/моль	Внешний вид	Плотность, г/см ³ (25°С)	T _{пл.} , °С	T _{кип./P} , °С/мм рт. ст.	T _{всп.} , °С
1	Тетраakis-(диэтиламид) цирконий, Zr[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄	379,74	Жидкость зеленого цвета	1,026	–	128/0,05	54 в закр. тигле
2	Тетраakis-(диметиламид) гафний, Hf[N(CH ₃) ₂] ₄	354,79	Бесцветные низкоплавкие твердые кристаллы	1,40	26 – 29	60/0,01	43 в закр. тигле
3	Тетраakis-(диэтиламид) гафний, Hf[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄	467,10	Жидкость желто-оранжевого цвета	1,249	–	130/0,01	10 в закр. тигле
4	Пентаakis-(диметиламид) тантал, Ta[N(CH ₃) ₂] ₅	401,33	Твердое вещество оранжевого цвета	1,252	100	–	–

Данные спектров ЯМР ¹H, ¹³C алкиламидных соединений циркония, гафния и тантала представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Данные спектров ЯМР ¹H, ¹³C алкиламидных соединений циркония, гафния и тантала

№ п/п	Вещество	δ _H , м.д. (C ₆ D ₆)	δ _C , м.д. (C ₆ D ₆)
1	Zr[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄ C ₁₆ H ₄₀ N ₄ Zr	1,05 (т, 24H) 3,25 (к, 16H)	–
2	Hf[N(CH ₃) ₂] ₄ C ₈ H ₂₄ N ₄ Hf	3,05 (с, 24H)	41,14 (8C)
3	Hf[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄ C ₁₆ H ₄₀ N ₄ Hf	1,20 (т, 24H) 3,40 (к, 16H)	16,30 (8C) 42,94 (8C)
4	Ta[N(CH ₃) ₂] ₅ C ₁₀ H ₃₀ N ₅ Ta	3,33 (с, 30H)	45,86 (10C)

Для Hf[N(CH₃)₂]₄ в спектре ЯМР ¹⁴N зарегистрирован сигнал азота метильной группы (CH₃) при 97,3 м.д. (рис. 2.5).

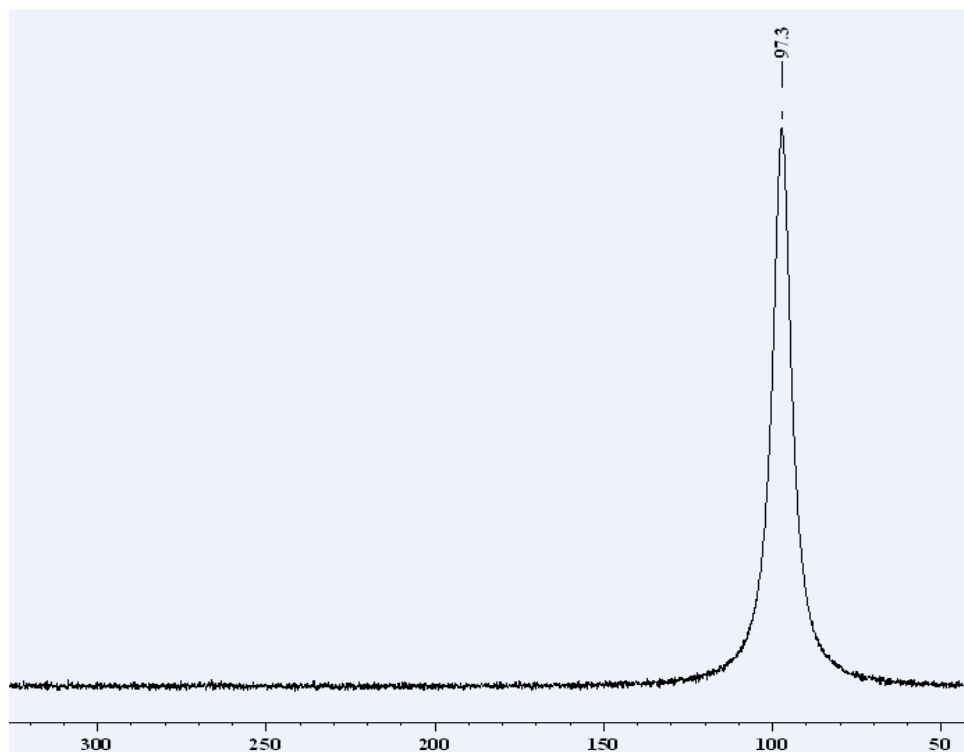


Рисунок 2.5 – Спектр ЯМР ^{14}N $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$

На рис. 2.6 – 2.12 приведены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C алкиламидных соединений циркония, гафния и тантала (табл. 2.2).

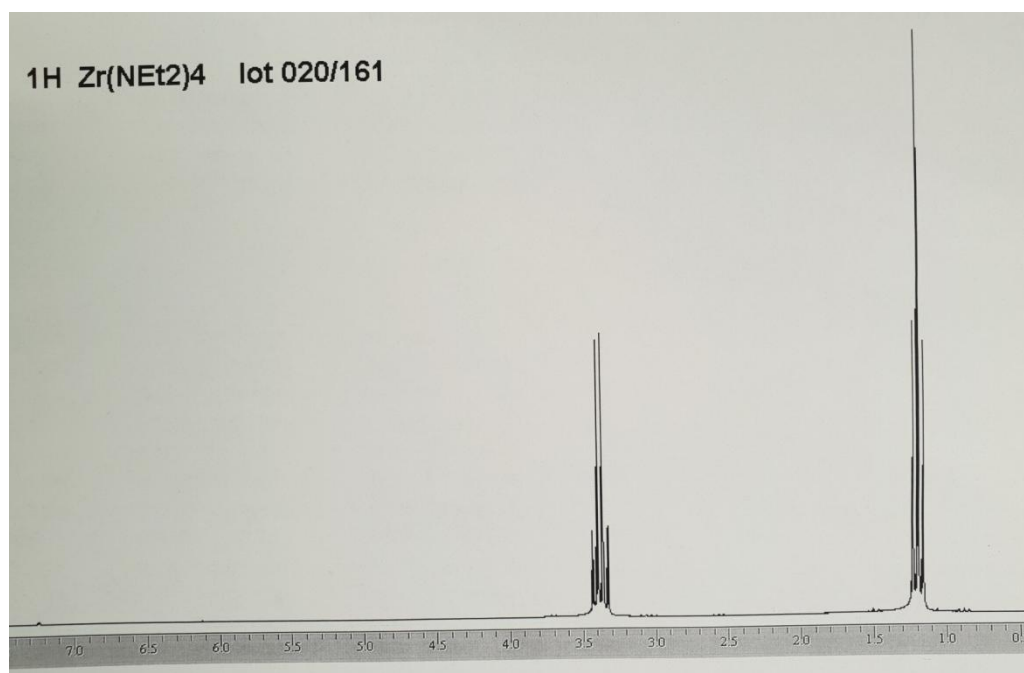


Рисунок 2.6 – Спектр ЯМР ^1H $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$

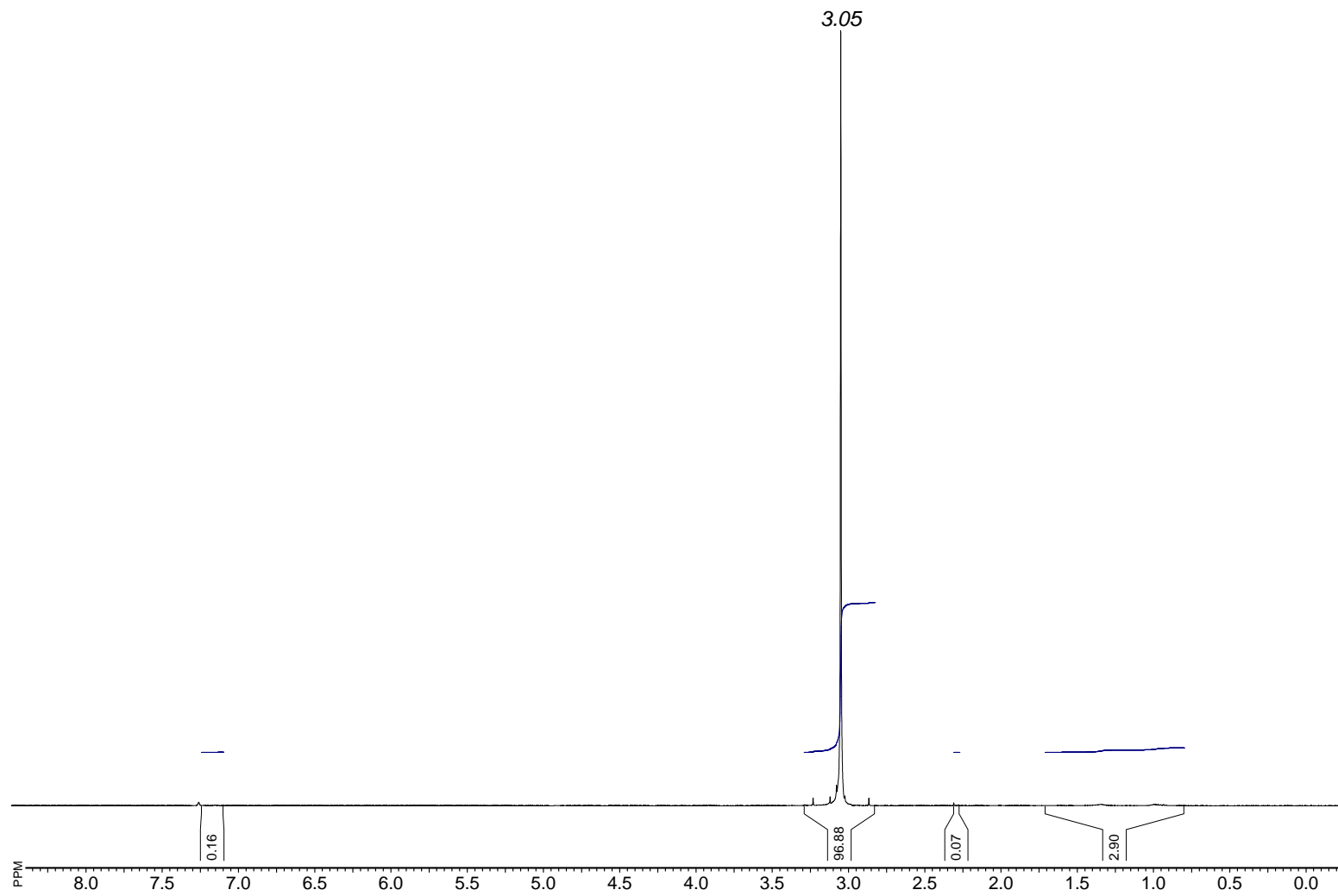


Рисунок 2.7 – Спектр ЯМР ^1H $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$

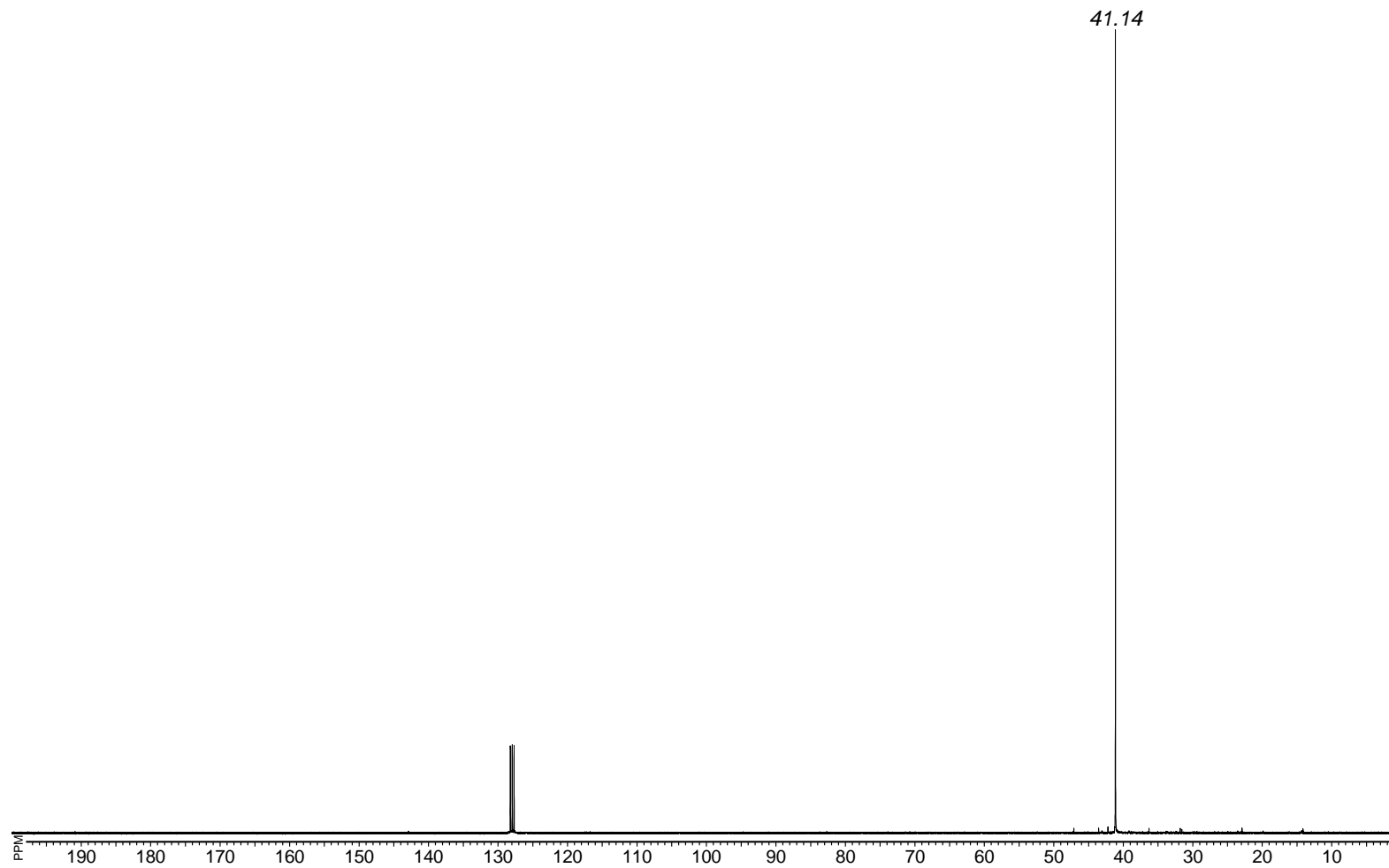


Рисунок 2.8 – Спектр ЯМР ^{13}C $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$

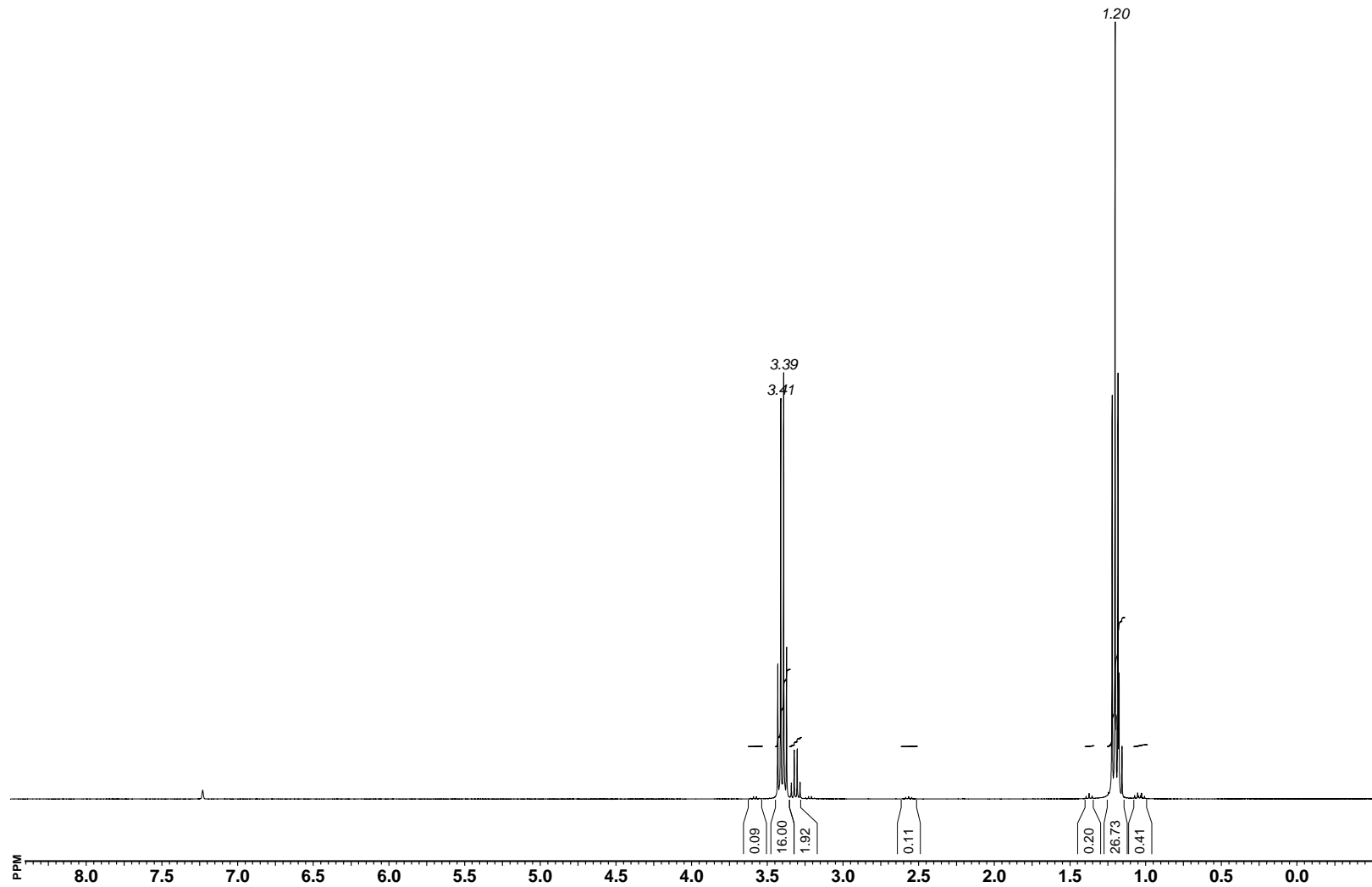


Рисунок 2.9 – Спектр ЯМР ^1H $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$

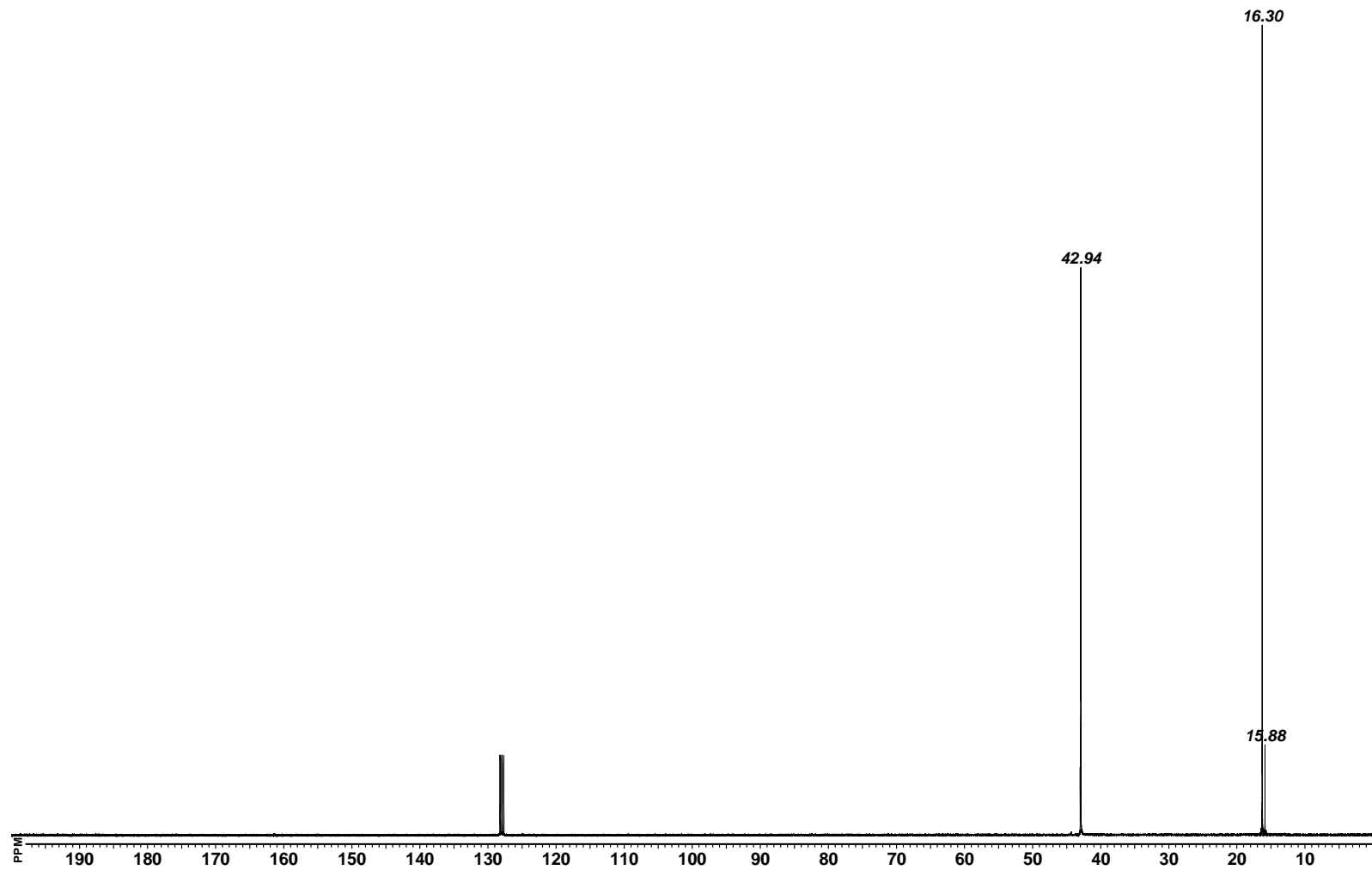


Рисунок 2.10 – Спектр ЯМР ^{13}C $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$

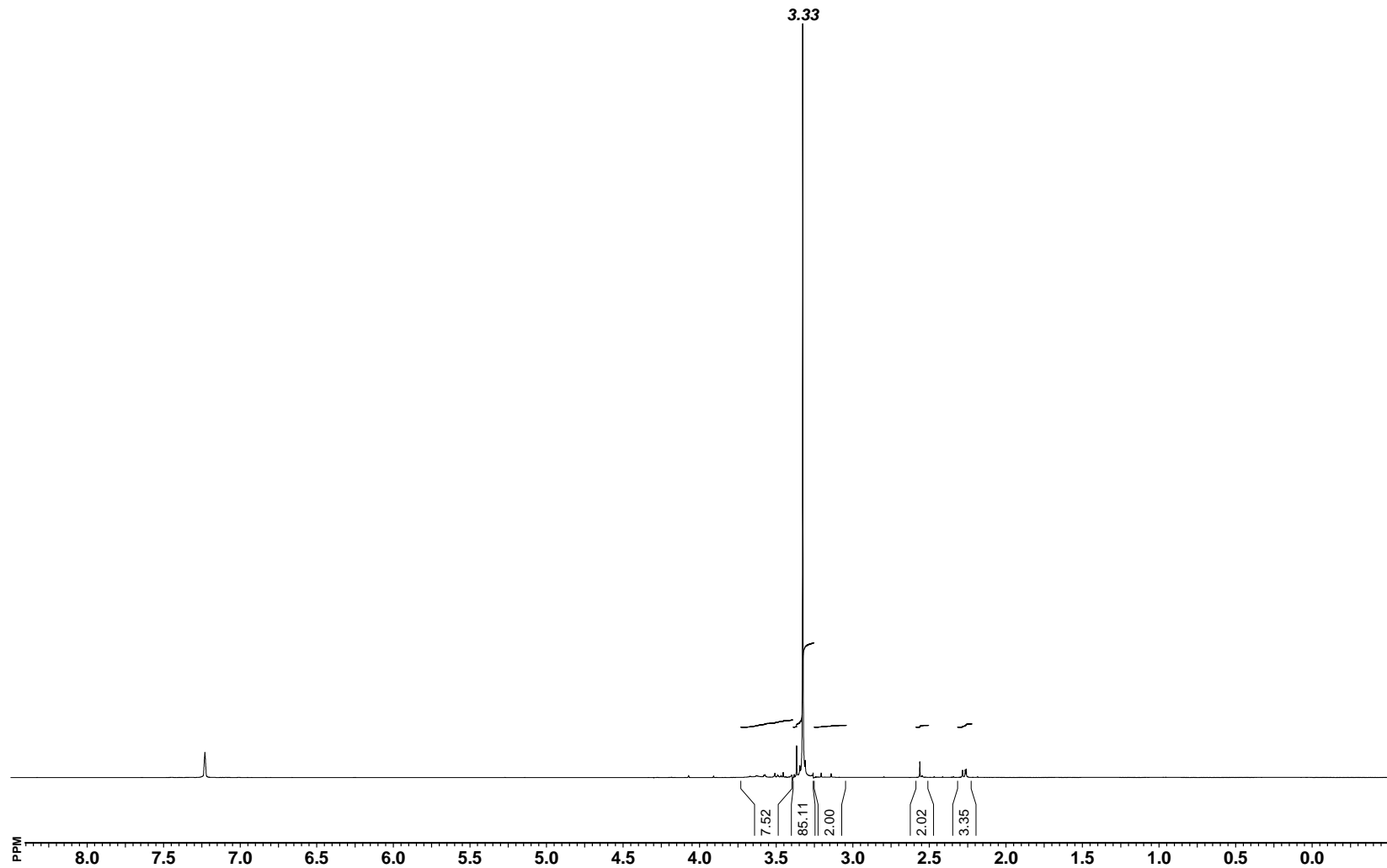


Рисунок 2.11 – Спектр ЯМР ^1H $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$

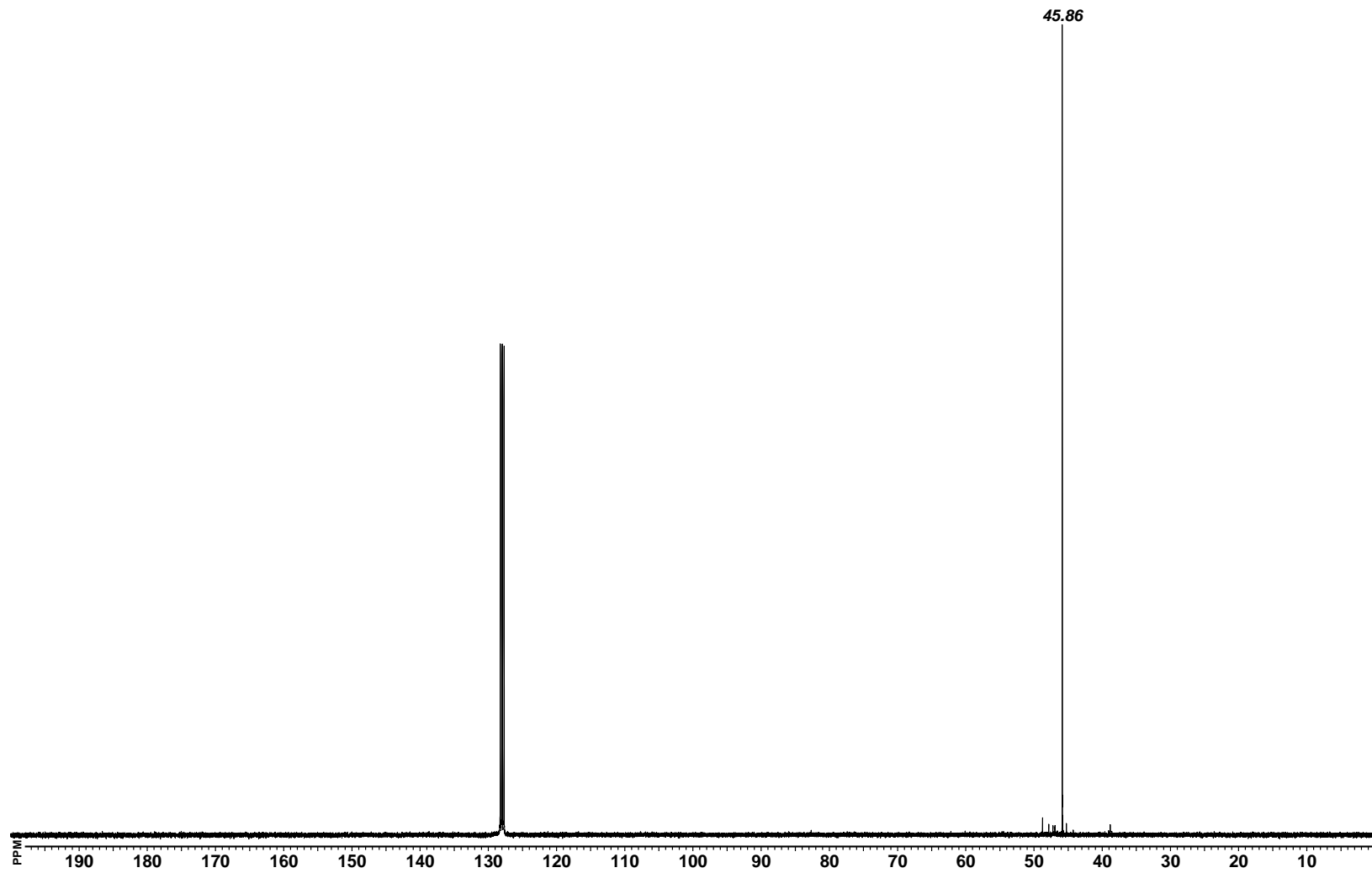


Рисунок 2.12 – Спектр ЯМР ^{13}C $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$

В качестве растворителя в работе использовали толуол (метилбензол) – бесцветная жидкость с ароматическим запахом, $T_{\text{кип.}} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8669$; $n_d^{20} = 1,49693$ [10]; $M = 92,14 \text{ г/моль}$. Смешивается в любых соотношениях с эфирами и спиртами; практически не растворим в воде [143-144].

Синтез металлокарбосиланов проводили в инертной атмосфере аргона (газ без цвета и запаха; химически малоактивен, $M = 39,95 \text{ г/моль}$, $T_{\text{кип.}} = -185,9 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -189,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,7837$).

Процесс термохимической трансформации проводили в аргоне, азоте (газ без цвета и запаха, $M = 28,02 \text{ г/моль}$, $T_{\text{кип.}} = -195,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -210 \text{ }^\circ\text{C}$) [143-145], на воздухе и в вакууме.

2.2 Основные методы экспериментов

Все реакции проводили в четырехгорлых стеклянных круглодонных колбах - реакторах объемом от 250 мл до 1 л (рис. 2.13 – 2.15), снабженных мешалкой, на первой стадии – обратным (рис. 2.13), а на второй – прямым (рис. 2.14, 2.15) холодильником, термометром и капельной воронкой с противодавлением. К реактору осуществлялся подвод инертного газа или вакуума (рис. 2.13). Перед началом эксперимента прибор проверяли на герметичность и продували аргоном. Все операции проводили в атмосфере сухого аргона (содержание O_2 и $\text{H}_2\text{O} < 0,005 \text{ мас. \%}$).

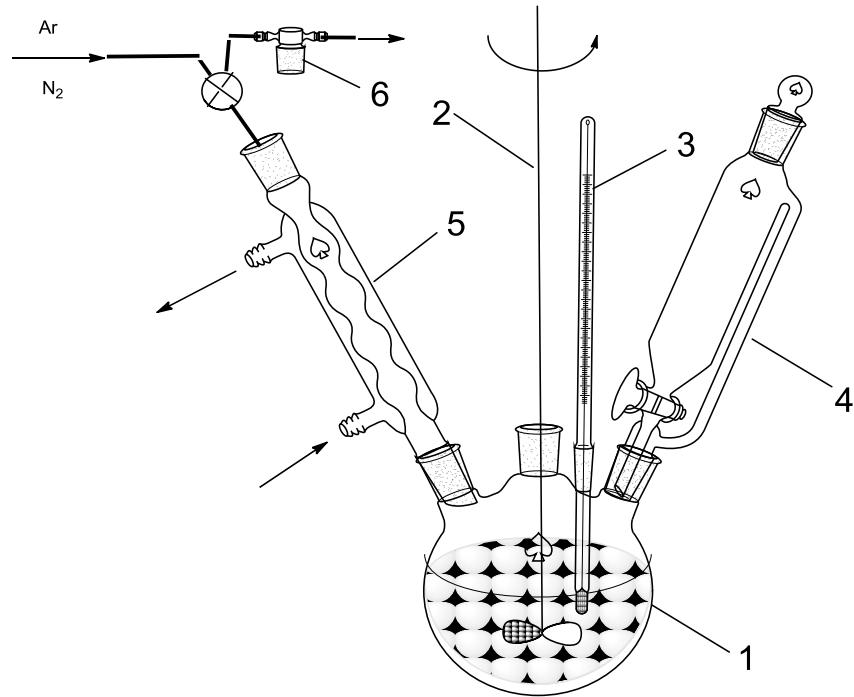


Рисунок 2.13 – Схема лабораторной установки для синтеза: 1. 4-х горлая колба (0,25–1 л); 2. мешалка ($n=110-120$ об/мин.); 3. термометр (0–350 °С); 4. капельная воронка с противодавлением; 5. обратный холодильник; 6. склянка Тищенко

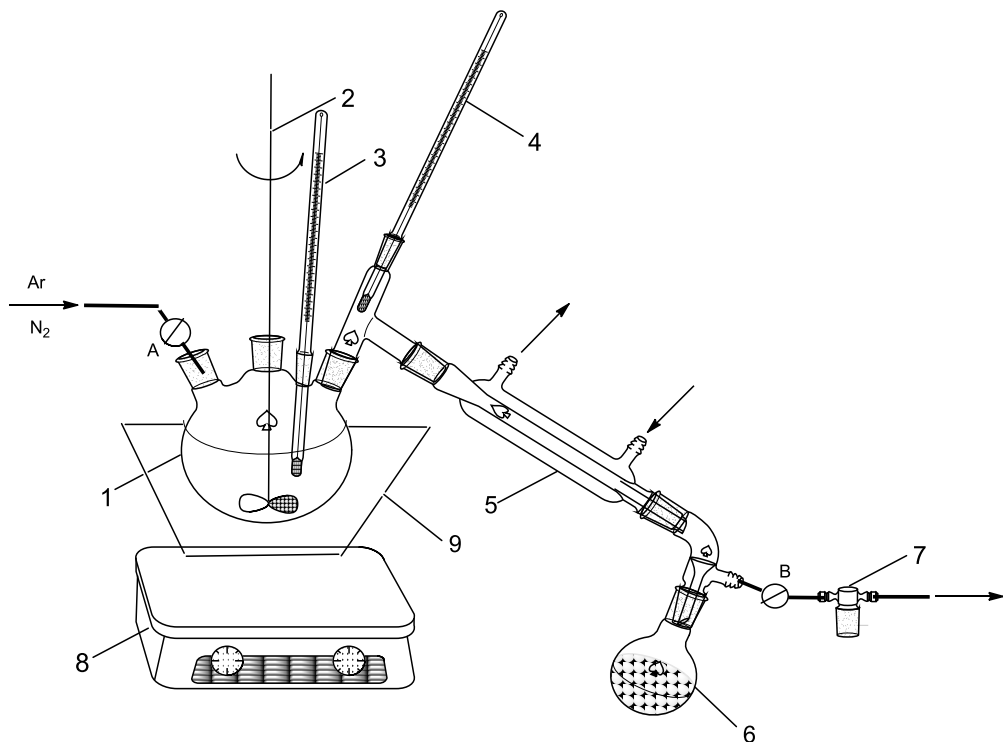


Рисунок 2.14 – Схема лабораторной установки для отгонки растворителя и побочных продуктов: 1. 4-х горлый реактор (0,25–1 л); 2. мешалка ($n=110-120$ об/мин.); 3. термометр (0–350 °С); 4. термометр (0–150 °С); 5. прямой холодильник; 6. колба-приемник; 7. склянка Тищенко; 8,9 баня

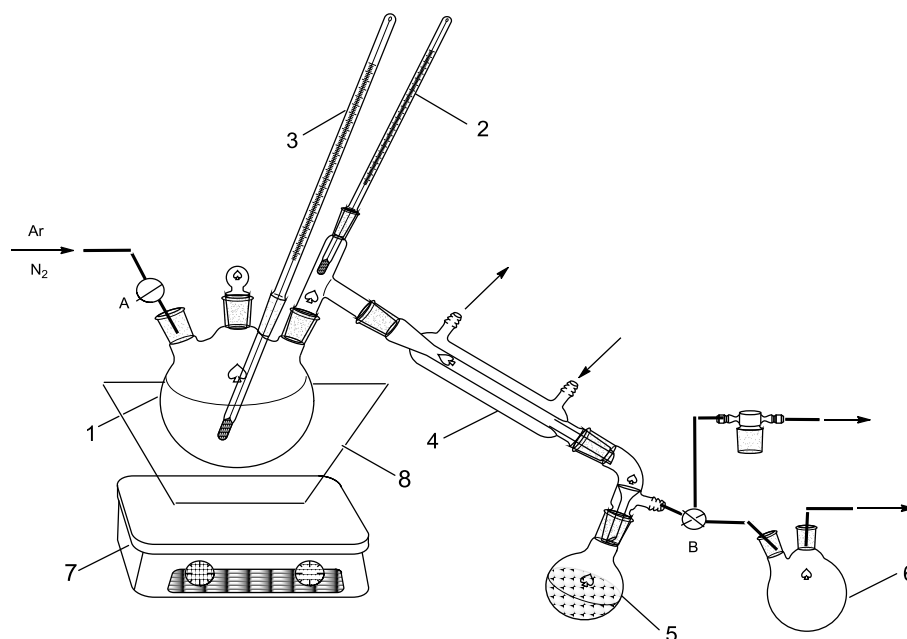


Рисунок 2.15 – Схема лабораторной установки для проведения соконденсации при пониженном давлении: 1. 4-х горлый реактор (0,25–1 л); 2. термометр (0–150 °С); 3. термометр (0–350 °С); 4. прямой холодильник; 5. колба-приемник; 6. ловушка; 7,8 баня

2.3 Синтез металлокарбосиланов

2.3.1 Синтез гафний- и танталкарбосиланов

Первую стадию проводили на лабораторной установке, представленной на рис. 2.13. К раствору олигодиметилсилилена (35–50 мас. %) в толуоле добавляли толуольный раствор (25–35 мас. %) $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\{\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4\}$ или $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ и выдерживали 1 час при перемешивании. Затем снимали капельную воронку с противодавлением (рис. 2.13) и заменяли её на кран для подачи инертного газа (рис. 2.14), а обратный холодильник заменяли на систему, снабженную прямым холодильником и колбой-приемником (рис. 2.14), и отгоняли растворитель. Для отгонки растворителя реакцию массу нагревали до 180 °С и после окончания процесса отгонки, проводили выдержку реакционной массы при 180–185 °С в течение получаса с целью достижения более полного удаления растворителя из реакционной массы. Затем реакционную массу нагревали до температуры 255–285 °С и проводили выдержку при атмосферном

давлении в течение 1–2 часов. Затем её охлаждали до комнатной температуры и при подаче инертного газа в реактор из реакционной массы отбирали 1–2 г для определения температуры размягчения (t_1). Если $t_1 < 80$ °С – продолжали выдержку при атмосферном давлении при заданной температуре. Если $t_1 \geq 80$ °С – заменяли подсоединенную к реакционной колбе систему для отгонки растворителя при атмосферном давлении (рис. 2.14) на пробки и помещали колбу в азотный бокс, в котором реакционную массу переносили на установку (рис. 2.15) предназначенную для проведения второй стадии процесса соконденсации при остаточном давлении 0,2–0,4 кПа. Реакционную массу нагревали до 207–325 °С при вакуумировании (табл. 2.3 и 2.4) в течение 1–2 часов, после чего выдерживали при заданной температуре 1 час с отгоном низкокипящих фракций. Затем охлаждали при остаточном давлении 0,2–0,4 кПа до комнатной температуры и гасили вакуум инертным газом (условия синтеза гафнийкарбосиланов на первой и второй стадиях представлены в табл. 2.3, для танталкарбосиланов – в табл. 2.4). Получали плавкий растворимый в органических растворителях НfКС или ТаКС. Определяли их характеристические температуры (табл. 2.3): размягчения (t_1), волокнообразования (t_2) и каплепадения (t_3) по разработанному в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» методу [97].

Таблица 2.3 – Условия синтеза и свойства HfKC

№	Олигодиметилсилилен					HfKC							
	t ₁ , °C	t ₂ , °C	t ₃ , °C	M _n	Si–H, мас. %	Р-атмосферное	P = 0,2-0,4 кПа	t ₁ , °C	t ₂ , °C	t ₃ , °C	M _n	Hf мас. %	Si–H, % мас.
						T _{max} , °C τ _{выдержки} , час	T _{max} , °C						
1	80	115	165	770	0,75	265/1	270	160	200	270	970	4,89	0,67
2	90	130	175	930	0,71	285/1	295	195	240	320	1390	3,45	0,61
3	90	130	175	815	0,62	265/1	265	200	230	320	1290	10,03	0,49
4	Жидкий – не определяли			–	–	280/2	325	60	75	130	980	10,90	0,73
5	80	105	160	850	0,76	280/1	290	150	180	245	1180	3,00	0,62
6*	30	45	90	500	0,96	255/0	207	50	65	110	650	2,41	0,85
7	80	105	140	750	0,68	269/1	270	170	215	260	970	3,15	0,61
8	80	105	140	750	0,68	268/1	275	160	180	250	905	4,03	0,62
9	80	105	140	750	0,68	272/1	275	140	170	230	995	3,32	0,57
10	90	125	195	920	0,69	265/1	275	180	220	270	1135	3,57	0,58
11	90	120	160	930	0,79	270/1	275	150	180	265	1670	3,55	0,66
12	85	120	170	800	0,82	275/1	270	170	210	295	1090	3,02	0,66
13	80	110	185	710	0,72	270/1	275	160	190	260	1070	3,53	0,62
14	80	110	185	710	0,72	280/1	270	165	200	~250	940	6,46	0,55

*Модификатор – Hf[N(C₂H₅)₂]₄

Таблица 2.4 – Условия синтеза и свойства ТаКС

№	Олигодиметилсилилен					ТаКС							
	t ₁ , °C	t ₂ , °C	t ₃ , °C	M _n	Si–H, мас. %	P-атм.	P = 0,2-0,4 кПа	t ₁ , °C	t ₂ , °C	t ₃ , °C	M _n	Ta мас. %	Si–H, мас. %
						T _{max} , °C τ _{выдержки} , час	T _{max} , °C						
1	80	115	165	770	0,75	265/1	265	210	250	310	1480	5,24	0,62
2	85	120	170	860	0,76	265/1	265/2	185	210	275	1390	3,91	0,63
3	85	120	170	1000	0,76	285/1	275	165	200	270	1440	4,09	0,63
4	110	140	210	1010	0,71	270/1	275	180	225	290	1600	3,92	0,58
5	90	130	200	960	0,69	265/1	265	неволокнообразующий			1430	11,71	0,54

Заменяли подсоединенную к реакционной колбе систему для проведения вакуумной соконденсации (рис. 2.15) на пробки или заглушки и помещали колбу в азотный бокс, в котором отбирали пробы металлокарбосиланов для проведения физико-химических исследований.

HfКС и ТаКС анализировали физико-химическими методами: ЯМР, ИК спектроскопия, ГПХ, ТГА, ПЭМ, СЭМ, элементный анализ. Содержание металла в гафний- и танталкарбосиланах составляло от 2,4 до 11,7 мас. %.

2.3.2 Синтез металлокарбосиланов, одновременно модифицированных Та/Zr или Та/Hf

Синтез металлокарбосиланов, одновременно модифицированных Та/Zr или Та/Hf осуществляли следующим образом: при комнатной температуре к раствору олигодиметилсилиленметиленов в толуоле добавляли при перемешивании толуольный раствор смеси амидов $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ $\{Hf[N(CH_3)_2]_4\}$ + $Ta[N(CH_3)_2]_5$. Выдерживали при перемешивании 1 час при 20–25 °C и 1 час при температуре кипения растворителя. Затем отгоняли растворитель и проводили реакцию поликонденсации в две стадии. Сначала при атмосферном давлении реакционную массу нагревали с 20 до 260–270 °C в течение 2 часов, после чего выдерживали при заданной температуре 1 час и охлаждали до комнатной температуры. Затем при остаточном давлении 0,2–0,4 кПа реакционную массу нагревали с 20 до 275–

280 °С в течение 2 часов, после чего выдерживали при заданной температуре 1 час с отгоном легких фракций. Охлаждали до комнатной температуры и отбирали пробы металлокарбосилана для проведения физико-химических исследований. Схема установки для проведения синтеза металлокарбосиланов, одновременно модифицированных Ta/Zr или Ta/Hf, представлена на рис. 2.13 – 2.15.

Получали металлокарбосиланы общей формулы (I), которые были растворимы в органических растворителях и имели заданное отношение атомов металлов Ta:Zr = 3:1; Ta:Zr = 4:1 или Ta:Zr = 8:1, а для Ta:Hf = 4:1; Ta:Hf = 5:1; Ta:Hf = 13:1. Именно такие соотношения металлов в металлокарбосиланах дают возможность получить из них модифицированную смешанными карбидами тугоплавких металлов керамику SiC с максимальной температурой плавления [146]. Средняя молекулярная масса синтезированных металлокарбосиланов по данным ГПХ составляла 1000–1300.

Определение характеристических температур металлокарбосиланов: размягчения (t_1), волокнообразования (t_2) и каплепадения (t_3) проводили по методу, описанному выше [97].

Металлокарбосиланы, одновременно модифицированные Ta/Zr или Ta/Hf, анализировали физико-химическими методами: ЯМР, ИК- спектроскопия, ГПХ, ТГА, ПЭМ, СЭМ, элементный анализ.

Условия синтеза металлокарбосиланов, одновременно модифицированных Ta/Zr или Ta/Hf, приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Условия синтеза Ta/Zr или Ta/Hf металлокарбосиланов

№	Исходные компоненты						P – атм. T=260-270 °C	P = 0,2-0,4 кПа T _{max} /τ °C/ч	
	олигодиметилсилиленметилены			модификаторы Ta[N(CH ₃) ₂] ₅ + M(NR ₂) ₄					
	t ₁ , °C	t ₂ , °C	t ₃ , °C	M _n	Si-H, мас. %	Zr[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄ {Hf[N(CH ₃) ₂] ₄ }	Моль Ta/M	τ, час нагрев/выдержка	
1	70	90	160	1055	0,75	Zr[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄	4 (Zr)	2/1	278
2	70	120	150	1000	0,72	Zr[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄	3 (Zr)	2/1	280
3	65	80	170	1050	0,74	Zr[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄	8 (Zr)	2/1	275
4	100	135	190	1110	0,73	Hf[N(CH ₃) ₂] ₄	4 (Hf)	2/1	277
5	70	90	160	1055	0,75	Hf[N(CH ₃) ₂] ₄	13 (Hf)	2/1	278
6	70	90	160	1055	0,74	Hf[N(CH ₃) ₂] ₄	5 (Hf)	2/1	280

2.4 Пиролиз предкерамических металлокарбосиланов

Металлокарбосиланы были использованы для получения экспериментальных образцов кремнийкарбидной керамики, модифицированной тугоплавкими металлами (Hf, Ta, Ta/Zr, Ta/Hf). Для этого в азотном боксе металлокарбосиланы помещали в корундовые лодочки, а затем подвергали 2-х ступенчатому процессу пиролиза. После пиролиза и охлаждения печи до комнатной температуры вынимали образцы и рассчитывали керамический выход:

$$\text{Керамический выход} = \frac{m_{\text{к.о.}}}{m_{\text{н}}} \cdot 100\% ,$$

где $m_{\text{н}}$ – масса экспериментального образца до пиролиза;

$m_{\text{к.о.}}$ – масса экспериментального образца после пиролиза.

На первой стадии пиролиз проводили в высокотемпературной трубчатой печи Nabertherm 50/500/11 (рис. 2.16) в инертной атмосфере (аргон, азот) со скоростью 5 °С/мин. до температуры 900–1100 °С, с выдержкой в течение 1,5 часов. Были получены образцы керамики Hf–900(N₂), Hf–1100(N₂), Hf–1100(Ar), Ta–1100(Ar) и Zr(Hf)Ta–1100(Ar).



1 – блок управления печи 2 – трубчатая печь ($d_{\text{тр}}=50$ мм, $t_{\text{max}}= 1100$ °С)

Рисунок 2.16 – Трубчатая печь марки Nabertherm 50/500/11 (Германия)

На второй стадии пиролиз образцов керамики Hf–1100(Ar), Ta–1100(Ar) и Zr(Hf)Ta–1100(Ar) проводили в модернизированной электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 (рис. 2.17).



Рисунок 2.17 – Фото модернизированной электропечи сопротивления СНОЛ 12/16

Рентгеноаморфные образцы керамики Hf–1100(Ar), Ta–1100(Ar) и Zr(Hf)Ta–1500(Ar) были пиролизованы до 1500 °С в инертной атмосфере (аргон, азот), в вакууме и на воздухе со скоростью 5 °С/мин. и выдержкой в течение 1 часа. Получены образцы SiC керамики, модифицированной соединениями гафния или тантала: Hf–1500(Ar); Hf–1500(N₂); Hf–1500(вакуум); Hf–1500(Air); Ta–1500(Ar); Ta–1500(N₂); Ta–1500(Air); Zr(Hf)Ta–1500(Ar); Zr(Hf)Ta–1500(N₂); Zr(Hf)Ta–1500(Air). Образцы керамики Zr(Hf)Ta–1100(Ar) пиролизовали до 1600 °С в атмосфере аргона и азота со скоростью 5 °С/мин. и выдержкой в течение 1 часа. Получены образцы SiC керамики, модифицированной соединениями циркония (гафния) и тантала: Zr(Hf)Ta–1600(Ar) и Zr(Hf)Ta–1600(N₂).

2.5 Приготовление пропиточных композиций на основе гафнийкарбосиланов для силицирования УУКМ

Силицирование углерод-углеродных (С-С) композиционных материалов (УУКМ) проводили методом PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis). Для силицирования (С-С) материалов были приготовлены пропиточные композиции гафнийкарбосиланов с концентрацией 25 и 50 мас. % в толуоле (HfКС-25 и HfКС-50).

Приготовленные пропиточные композиции представляли собой жидкость темно-коричневого цвета (табл. 2.6).

Таблица 2.6 – Образцы пропиточных композиций

№ п/п	Наименование	Концентрация, мас. %	Масса HfКС, г	Масса толуола, г	Внешний вид
1	Пропиточная композиция HfКС-25	25	8,0	24,4	Жидкость темно-коричневого цвета
2	Пропиточная композиция HfКС-50	50	15,0	15,0	Жидкость темно-коричневого цвета

Все работы по силицированию (С-С) материалов: пропитка композициями HfКС-25 или HfКС-50 и пиролиз осуществляли в среде осушенного и очищенного инертного газа (азота, аргона).

Пропитку (1 стадия) проводили в три этапа:

1 этап - пропитка при комнатной температуре и остаточном вакууме в течение 1 часа, а затем в токе азота в течение 2 часов;

2 этап - вакуумная отгонка (испарение) растворителя при нагреве до 50–80 °С;

3 этап - вакуумная поликонденсация (отверждение) при 300 °С в течение 1 часа, а затем при 350 °С в течение 3,5 часов.

Используемый растворитель должен содержать H₂O не более 0,01 мас. %.

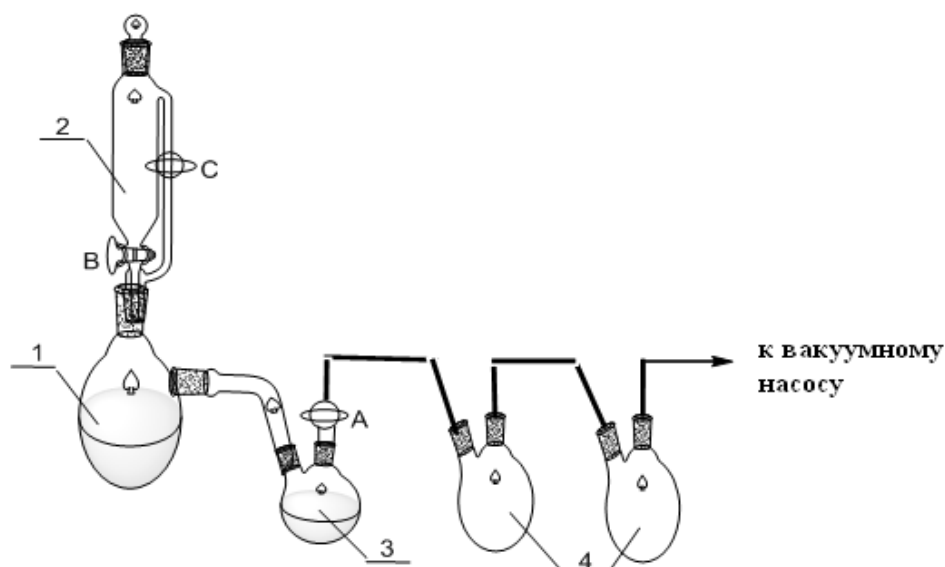


Рисунок 2.18 – Схема лабораторной установки для объемной пропитки
(С-С) – материалов

- 1. – реактор
- 2. – капельная воронка с противодавлением
- 3. – колба-сборник
- 4. – ловушки
- А, В, С – вакуумные краны

Пиролиз (2 стадия) проводили в трубчатой печи марки Nabertherm 50/500/11 по режимам, приведенным в табл. 2.7.

Таблица 2.7 – Режимы пиролиза экспериментальных образцов отвержденных (С-С) материалов, пропитанных НfКС

№ этапа пиролиза	Температура/ время нагрева, °С/час	Скорость, град/мин	Выдержка, час	Охлаждение	Среда
1	300/4	1,25	3	С печью	Аргон
2	700/4	2,9	3	С печью	Аргон
3	1100/4	4,6	3	С печью	Аргон

Привес (керамический выход) рассчитывали по формуле:

$$\text{Привес} = \frac{m_n}{m_{yy}} \cdot 100\% ;$$

где $m_{\text{п}} = (m_{\text{уукм}} - m_{\text{уу}})$ - масса твердого остатка от НfКС в

экспериментальном образце (С-С) – УУКМ после термообработки или пиролиза;

$m_{\text{уукм}}$ – масса экспериментального образца (С-С) после пропитки;

$m_{\text{уу}}$ – масса экспериментального образца (С-С) без пропитки.

2.6 Методы исследований исходных веществ и продуктов реакций

Все исходные реагенты, а также полученные соединения и продукты были исследованы с использованием комплекса физико-химических методов.

ИК- спектры синтезированных образцов металлокарбосиланов регистрировали на приборе «Nicolet» iS50R в интервале $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в виде таблеток с KBr и с помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз).

Спектр ЯМР на ядре ^{14}N был измерен для раствора $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ в бензоле- D_6 , на спектрометре ЯМР AVANCE-600 фирмы “BRUKER”. Рабочая частота на протонах 600,13 МГц, внутренний эталон – $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si были измерены для растворов олигодиметисилиленметиленов, $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$, $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ и металлокарбосиланов в бензоле- D_6 на спектрометрах ЯМР AM-360 и AVANCE-600 фирмы “BRUKER”. Рабочая частота на протонах 360,13 МГц и 600,13 МГц, внутренний эталон – $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Содержание циркония, гафния и тантала определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС–GVM. Содержание углерода и водорода определяли гравиметрическим методом – сжиганием навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000. Содержание азота определяли по методу Дюма. Содержание кремния определяли спектрофотометрически в виде кремниймолибденового комплекса при длине волны 400 нм [147]. Содержание атомов водорода связанного с кремнием определяли методом бромирования.

Молекулярно-массовые характеристики металлокарбосиланов определяли методом ГПХ на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором

(колонка Styragel HR1, растворитель ТГФ, температура колонки 30 °С, скорость подачи 1 мл/мин., объем пробы 50 мкл; калибровка проведена по полистирольным стандартам фирмы Waters M (пик) = 580 до 30000), а также с использованием мультидетекторной системы (рефрактометр, вискозиметр, детектор по светорассеянию) фирмы Agilent Technologies 1260 Infinity MDC (2 колонки PLgel 5 мкм MIXED-C 300 x 7,5, растворитель ТГФ, температура детекторов 30 °С, скорость подачи 1 мл/мин., объем пробы 100 мкл). Калибровка проведена по полистирольным стандартам Easi Vial Polystyrene PS-M (2 mL) Standards for GPC в диапазоне концентраций от 160 до 364000 г/моль фирмы Agilent Technologies.

Определение характеристических температур размягчения (t_1), волокнообразования (t_2) и каплепадения (t_3) – проводили по методу, разработанному в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» [97]. Твердые гафнийкарбосиланы помещали в грушевидную колбу и нагревали в токе инертного газа от комнатной температуры до 300–350 °С за 20–30 мин. Температуры t_1 , t_2 , t_3 определяли при помощи термометра и стеклянной палочки, опущенных в массу гафнийкарбосилана (при t_1 – металлокарбосилан становится эластичным, мягким и прилипает к стеклянной палочке; t_2 – температура, при которой при энергичном удалении стеклянной палочки из массы металлокарбосилана, вытягивается длинное тонкое эластичное волокно; t_3 – при подъеме стеклянной палочки металлокарбосилан стекает с нее в виде капель).

Также определение температуры размягчения (t_1) проводили с помощью системы для измерения температуры каплепадения и размягчения на приборе DP70 Mettler Toledo.

Размеры металлсодержащих наночастиц в образцах металлокарбосиланов и в образцах керамики из металлокарбосиланов, определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 1011 (ускоряющее напряжение 80 кВ).

Изучение морфологии поверхности и элементного состава образцов металлокарбосиланов, полимерных волокон, а также образцов керамики и

керамических волокон осуществлялось с использованием сканирующих электронных микроскопов FEI Quanta 250, JEOL JSM 6380 LA (напряжение 20 кВ) совмещенного с энергодисперсионным анализатором (EDS) и Philips SEM505, оснащенного энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) тип SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M.

Кроме того, изучение морфологии поверхности образцов керамики и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira LMU, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA X_MAX-50 Oxford Instruments. Изучение керамических образцов проводили в режиме высокого вакуума без напыления, используя низкие значения токов зонда и ускоряющих напряжений (до 5–10 кВ).

Термогравиметрический анализ (ТГА) металлокарбосиланов проводили на приборе TGA/SDTA 851 Mettler Toledo до 1100 °С со скоростью нагрева 5, 10 или 20 °С/мин. в инертной атмосфере (аргон) и со скоростью нагрева 10 °С/мин. на воздухе.

Термический анализ металлокарбосиланов проводили в температурном диапазоне от комнатной до 1300 °С и 1450 °С в атмосфере аргона в режимах ДТА/ДСК/ТГ на приборе NETZSCH STA 409 Luxx совмещенном с капиллярным квадрупольным масс-спектрометром NETZSCH QMS 403 C Aeolos®.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов керамики проводили на рентгеновском дифрактометре «SHIMADZU» XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 = 1.54178$ (Å). Кристаллические и рентгеноаморфные фазы идентифицировали по банку данных ICDD PDF-2 2003 г.

РФА также был выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance Vario (медное излучение Cu K α 1) с Ge монохроматором и позиционно-чувствительным детектором LynxEye, $\theta/2\theta$ геометрия, с вращением и рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (медное излучение Cu K α 1, Cu K α 2) с зеркалом Гёбеля, точечным детектором, $\theta/2\theta$ геометрия, с вращением. Сбор данных

осуществлялся с помощью программного комплекса Bruker DIFFRACplus, анализ – с помощью программ EVA, TOPAS, FindIt. В программе EVA производился анализ о качественном составе образца с использованием баз данных ICDD (International centre diffraction data). С использованием программы FindIt выполнялся поиск CIF-файлов (Crystal information file), необходимых для уточнения дифрактограмм исследуемых образцов в программе TOPAS.

В программе TOPAS производилось уточнение дифрактограмм методом Ритвельда и расчет количественного состава исследуемых образцов.

Получение полимерного волокна из волокнообразующих металлокарбосиланов осуществлялось на реоскопе Capillary rheometer Smart Rheo 20 и машине формования Spinning System KS 42 “FOURNE”.

Отверждение сформованного полимерного волокна проводили в печи марки Nabertherm N 120/65HA на воздухе со скоростью 5 °С/ч до 300 °С в течение 40 часов.

Отвержденное волокно для перевода в керамическую фазу термообработывали в инертной атмосфере при температуре до 1250, 1500 и 1900 °С в печи Техмашсервис СВГ 4.4.8 в течение 4–5 часов. Были получены образцы SiC волокон, модифицированных смешанными карбидами тугоплавких металлов.

Исследование поверхности волокон проводилось с помощью микровизора металлографического модели μ Vizo-MET-221 с увеличением $\times 200$, $\times 500$ и сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira LMU.

Измерение диаметра керновых и бескерновых волокон SiC проводилось с помощью микровизора металлографического модели μ Vizo-MET-221 с увеличением $\times 200$.

Измерение предела прочности при растяжении и модуля упругости SiC волокон, модифицированных тугоплавкими металлами, проводили на разрывной машине Instron 5942 с программным обеспечением Bluehill. Прочность на разрыв карбидокремниевых волокон определяли по величине разрывной нагрузки и поперечного сечения волокна по формуле:

$$\sigma = \frac{4 \cdot (P + m)}{\pi \cdot d^2} \cdot g, \quad (\text{I})$$

где σ – предел прочности при растяжении, МПа; P – предельная разрывная нагрузка, кгс; m – масса зажимного устройства (без массы подвижного захвата), кгс; d – диаметр волокна, мм; $\pi \approx 3,14$; g – ускорение свободного падения, м/с².

Прочность при растяжении композиционных керамических материалов исследовали в соответствии с ГОСТ 25.601-80 [148] по формуле:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{bs}, \quad (\text{II})$$

где σ – предел прочности при растяжении образца, МПа; F_{\max} – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца Н; b – ширина образца, мм; s – толщина образца, мм.

Модуль упругости волокон SiC, модифицированных тугоплавкими металлами, рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{\sigma}{l} \cdot 0,1, \quad (\text{III})$$

где E – модуль упругости, ГПа; σ – предел прочности при растяжении, МПа; l – максимальная деформация при растяжении, %.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В начале 2000-х годов Г.И. Щербаковой было предложено для синтеза бескислородных керамообразующих металлсодержащих поликарбосиланов, использовать амиды тугоплавких металлов, в частности, тетраakis-(диэтиламид)цирконий [6, 96, 97, 99].

Необходимо отметить, что поликарбосиланы, несмотря на низкую величину среднечисловой молекулярной массы 800–1500, обладают весьма разветвленным строением, способностью к волокнообразованию и высоким выходом (60–65 %) ультрадисперсной (кристаллиты размером 10–20 нм) керамики после пиролиза. Более правомерно называть эти соединения олигокарбосиланами, особенно учитывая, что они отличаются свойственной олигомерам высокой реакционной способностью. Тем не менее, термин “полимеры” за ними традиционно сохраняется в литературе, так как был введен основателем направления S. Jajima [149]. По этой же причине в тексте мы пользуемся термином “олигомер”, а для эталона сравнения сохраняем название “базовый поликарбосилан (ПКС)” [99].

Впервые был осуществлен бесхлоридный и бескислородный синтез – наноцирконийолигокарбосилана (нано-ZrОКС) методом термической соконденсации низкомолекулярных олигокарбосиланов (олигодиметилсилиленметиленов) и тетраakis-(диэтиламид)циркония [6, 97, 99].

Установлено, что предлагаемый способ синтеза нано-ZrОКС позволяет получать плавкие растворимые кремнийорганические олигомеры с гомогенным распределением наноразмерных (10–20 нм) цирконийсодержащих частиц в матрице олигомера. Разработана расчетная модель группового и элементного состава керамообразующих карбосиланов как базовых ПКС, так и модифицированных цирконием, показано, что они представляют собой близкие к сферической форме молекулярные глобулы с жесткой полициклической структурой. Показано, что при термохимической обработке нано-ZrОКС образуется (с высоким выходом до 75 мас. %) карбидокремниевая нанокерамика,

содержащая наночастицы (20–30 нм) карбонитридов и силицидов циркония, способствующих её стабилизации [92, 97, 99, 150].

Кроме того, было установлено, что тетраакис-(диэтиламид)цирконий позволяет модифицировать ПКС - сырец, который является основным продуктом термической перегруппировки полидиметилсилана – первой стадии процесса получения поликарбосилана. ПКС - сырец всегда выделяют и очищают перед второй стадией. Введение модификатора на этой стадии позволяет эффективно осуществлять процесс получения нано-ZrОКС на второй стадии [92, 137-138].

Настоящая работа является развитием этих исследований и включает синтез, изучение свойств и процесса термотрансформации керамообразующих, гафний- и танталсодержащих карбосиланов, которые могут обладать волокнообразующими свойствами, а также возможность получения нанометаллокарбосиланов, содержащих одновременно Zr и Ta или Hf и Ta с использованием алкиламидных соединений гафния и тантала.

Проведенные исследования показали, что наиболее эффективными модификаторами карбосиланов являются алкиламидные соединения тугоплавких металлов: Zr, Hf и Ta. Они хорошо растворяются в алифатических и ароматических растворителях, достаточно легко теряют свое органическое обрамление и не содержат вредных для SiC керамики примесей кислорода и хлора [97, 99, 137-138, 151-156].

Сравнение энергии диссоциации связей N–R (R = CH₃, C₂H₅) и M–N (M = Zr, Hf, Ta) алкиламидных соединений циркония и гафния показало, что энергия диссоциации связей N–R ниже энергии диссоциации связей M–N, а для соединения Ta(NMe₂)₅ эти значения отличаются незначительно. Энергии диссоциации связей алкиламидных соединений Zr, Hf и Ta приведены в табл. 3.1 [157].

Таблица 3.1 – Энергии диссоциации связей N–R и M–N алкиламидных соединений Zr, Hf и Ta [157]

Соединение	D (N–R), кДж/моль	D (M–N), кДж/моль
Zr(NMe ₂) ₄	311,1	338,7
Zr(NEt ₂) ₄	295,5	360,6
Hf(NMe ₂) ₄	311,1	382,5
Hf(NEt ₂) ₄	295,5	386,7
Ta(NMe ₂) ₅	311,1	319,4

В работе [158] была изучена адсорбция и десорбция Hf[N(CH₃)₂]₄ на открытой Si (100) поверхности, где было показано, что разрыв связи N–C является более термодинамически выгодным, чем разрыв связи Hf–N.

Гафний ($T_{\text{пл}} = 2230$ °C) и тантал ($T_{\text{пл}} = 3010$ °C) являются более тугоплавкими металлами, по сравнению с цирконием ($T_{\text{пл}} = 1855$ °C) [159], то, согласно нашим предположениям, введение гафния (тантала) в олигодиметилсилиленметилены может привести к образованию более тугоплавких фаз HfC, TaC, HfN и TaN [159-163] в керамике SiC, получаемой из металлокарбосиланов, что, в свою очередь, должно способствовать стабилизации высокопрочной ультрамелкодисперсной карбидокремниевой структуры при температурах выше 1300 °C [17-23, 57, 85].

Известно, что карбиды циркония и гафния образуют с монокарбидом тантала бесконечный ряд твердых растворов [164]. TaC, HfC и их твердые растворы являются перспективными кандидатами в материалы для теплозащитных конструкций в гиперзвуковых транспортных средствах из-за их очень высоких температур плавления (>3700 °C) [165-167]. В табл. 3.2 представлены температуры плавления некоторых карбидов гафния и тантала, оцененных с помощью различных методов: Пирани-Альтерума, расчета фазовых диаграмм, теории функционала плотности, лазерного нагрева [146, 165, 168-174].

Таблица 3.2 – Температуры плавления в системе TaC–HfC [165, 169-174]

Авторы	Температура плавления $T_{пл.}$, К (°C)							Метод
	Ссылка	Год	TaC (C/Ta)	Ta _{0.8} Hf _{0.2} C	Ta _{0.5} Hf _{0.5} C	Ta _{0.2} Hf _{0.8} C	HfC (C/Hf)	
Agte C. and Alterthum H.	169	1930	4150 (3877)	4213 (3940)	–	–	4160 (3887)	метод Пирани- Альтерума
Rudy E.	170	1965	4256 (3983)±15 (0.88)	4238 (3965)	4218 (3945)	4207 (3934)	4201 (3928)±20 (0.94)	метод Пирани- Альтерума
Andrievskii R.A. et al.	146	1967	4113 (3840) (0.98)	4263 (3990)	–	–	4023 (3750) (0.97)	метод Пирани- Альтерума
Gusev A.I. et al.	171	1985	4275 (4002)	4233 (3960)	4190 (3917)	4210 (3937)	4221 (3948)	метод расчета фазовых диаграмм (термодинамический расчет)
Okamoto H.	172	1998	4242 (3969) (0.88)	–	–	–	–	метод расчета фазовых диаграмм (термодинамический расчет)
Okamoto H.	173	2001	–	–	–	–	4215 (3942) (0.94)	метод расчета фазовых диаграмм (термодинамический расчет)
Hong Q.-J. and van de Walle A.	174	2015	3830 (3557)±24 (0.81)	3895 (3622)±16	3859 (3586)±14	3920 (3689)±16	3962 (3689)±27 (0.81)	метод теории функционала плотности
Cedillos- Barraza O. et al.	165	2016	4041 (3768)±77 (1.00)	4178 (3905)±82	4077 (3804)±78	4120 (3847)±80	4232 (3959)±84 (0.98)	метод лазерного нагрева в бесконтейнерных условиях и контролируемой атмосфере

Например, температура плавления смешанного карбида тантала-циркония Ta₈ZrC₉ составляет $T_{пл.}=3880–3930$ °C, а карбида тантала-гафния Ta₄HfC₅ – $T_{пл.}=3970–4010$ °C (табл. 3.3). Следовательно, можно предположить, что модифицирование SiC керамики добавками смешанных карбидов ZrC–TaC и HfC–TaC позволит существенно повысить ее термостойкость [146].

Таблица 3.3 – Состав и интервалы измеряемой температуры состава карбидов циркония, гафния и тантала [146]

Состав	Интервал измеряемой температуры состава, °С
ZrC _{0,88}	3460–3490
HfC _{0,97}	3700–3760
TaC _{0,98}	3830–3880
1ZrC–HfC	2930–3030
3ZrC–HfC	3140–3180
4ZrC–1HfC	3150–3220
4ZrC–1HfC*	3180–3220
2TaC–1ZrC	3760–3830
4TaC–1ZrC	3810–3840
8TaC–1ZrC	3880–3930
3TaC–1HfC	3820–3920
4TaC–1HfC	3970–4010
5TaC–1HfC	3940–3960

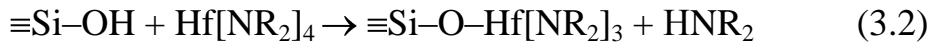
* Результаты были получены на образцах, не содержащих свободный углерод

Синтезированные олигомерные металлокарбосиланы, которые обладают волокно- и пленкообразующей способностью из расплавов или растворов, отверждаются при термохимической обработке, дают высокий выход керамического остатка при пиролизе (до 90 мас. %). Установлено, что пиролиз металлокарбосиланов при температуре >1100 °С в аргоне приводит к образованию бескислородной нанокристаллической карбидокремниевой керамики, модифицированной высокотермостойкими карбидами и нитридами тугоплавких металлов [92, 99, 137-138, 150, 153-154, 162, 175-179].

3.1 Керамообразующие гафнийкарбосиланы: синтез, свойства, особенности молекулярной структуры

3.1.1 Синтез керамообразующих гафнийкарбосиланов

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 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$, который детально описан в работах [97, 99]:



В растворах алкиламидные производные подгруппы титана диссоциируют на ионы [180]:

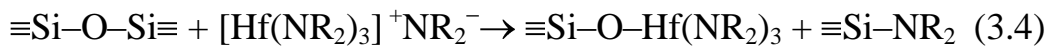
$$\text{M}(\text{NR}_2)_n \leftrightarrow [\text{M}(\text{NR}_2)_{n-1}]^+ \text{NR}_2^-$$

и за счет этого легко взаимодействует с рядом соединений по реакции 3.3:



L = галоген, OH, OR, OSiR₃ и т.п.

Силоксановая связь $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 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 $[\text{Hf}(\text{NR}_2)_3]^+$:

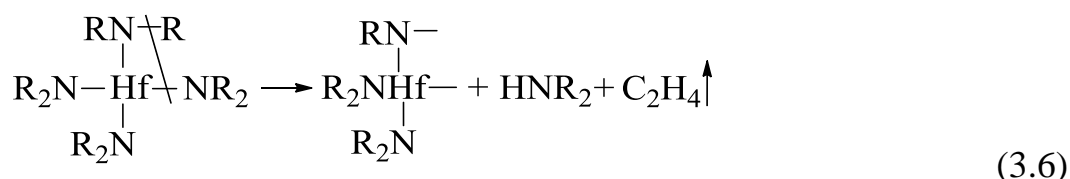


Следовательно, уже при комнатной температуре некоторое количество амида гафния химически связывается с олигомерными молекулами карбосилана.

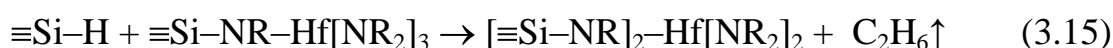
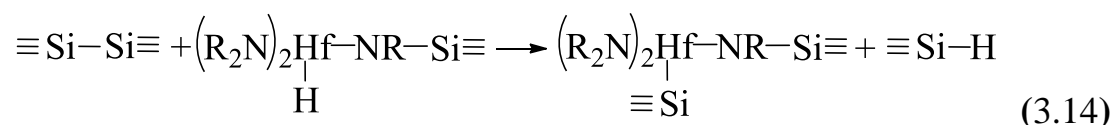
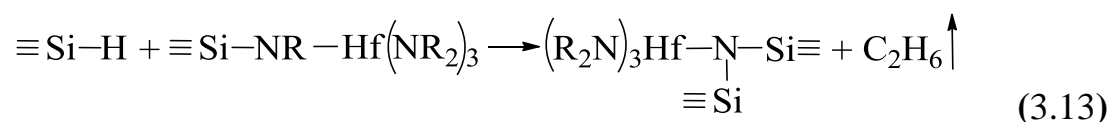
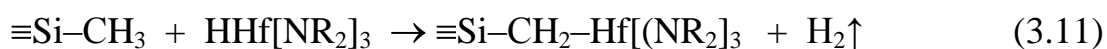
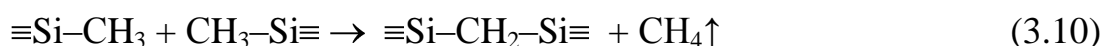
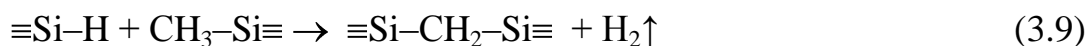
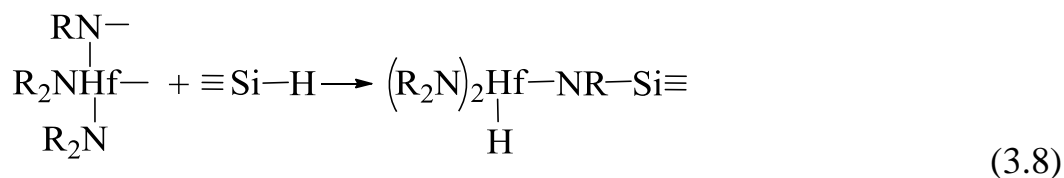
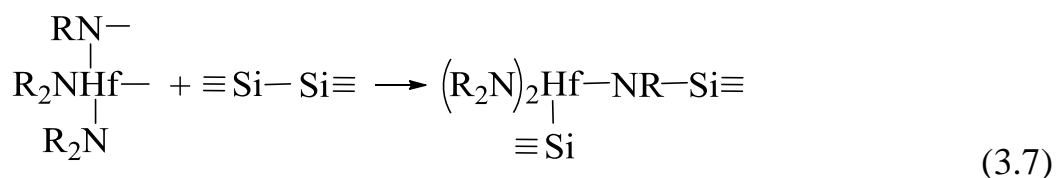
Кроме того, нельзя исключить возможность образования связей Si-N и Hf-N по реакции 3.5:

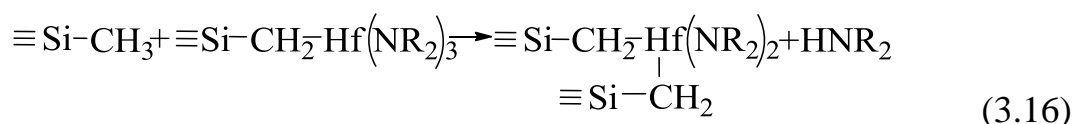


Повышение температуры до 180 °С может приводить к термодеструкции алкиламидных соединений подгруппы титана (с отщеплением диалкиламина и этилена) [181, 182]:



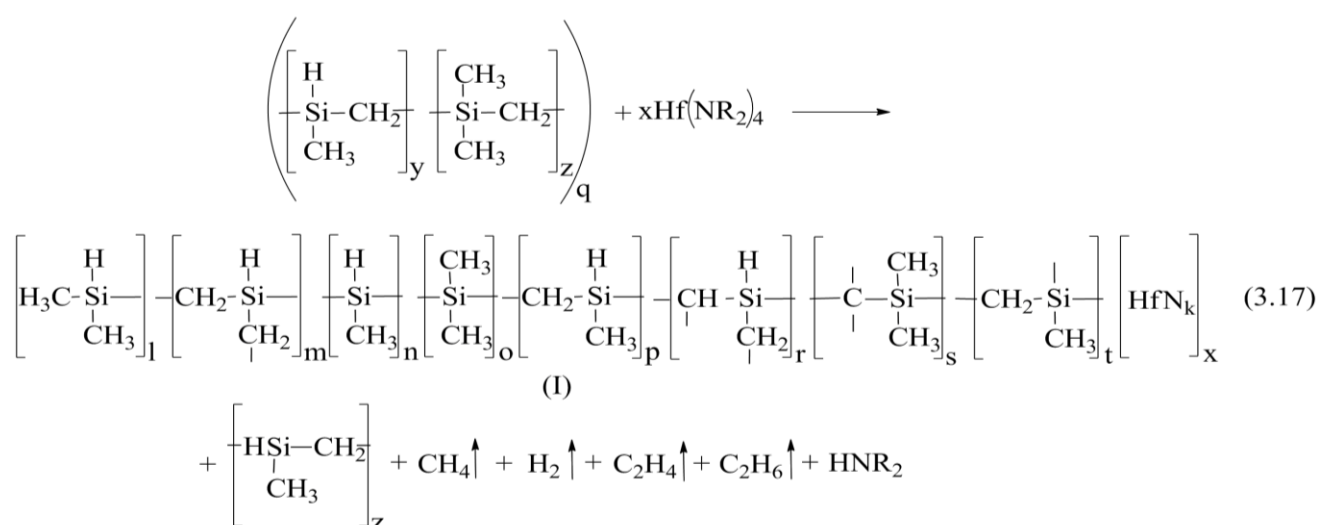
Начинается формирование олигомеров по реакциям (3.7 – 3.16) гидросилилирования, дегидроконденсации, соконденсации, деметанирования и деэтанирования, что подтверждается интенсивным газовыделением, которое при температуре 180–200 °С наблюдается одновременно с отгонкой растворителя и диэтиламина, а при 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 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ [97, 99, 154, 156], приводит к образованию металлсодержащего карбосилана с химически связанным гафнием, общая формула которых (I) в схеме 3.17 отражает химический состав и основные структурные звенья олигомерной молекулы [154].



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) [154], 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.

3.1.2 Физико-химические исследования гафнийкарбосиланов

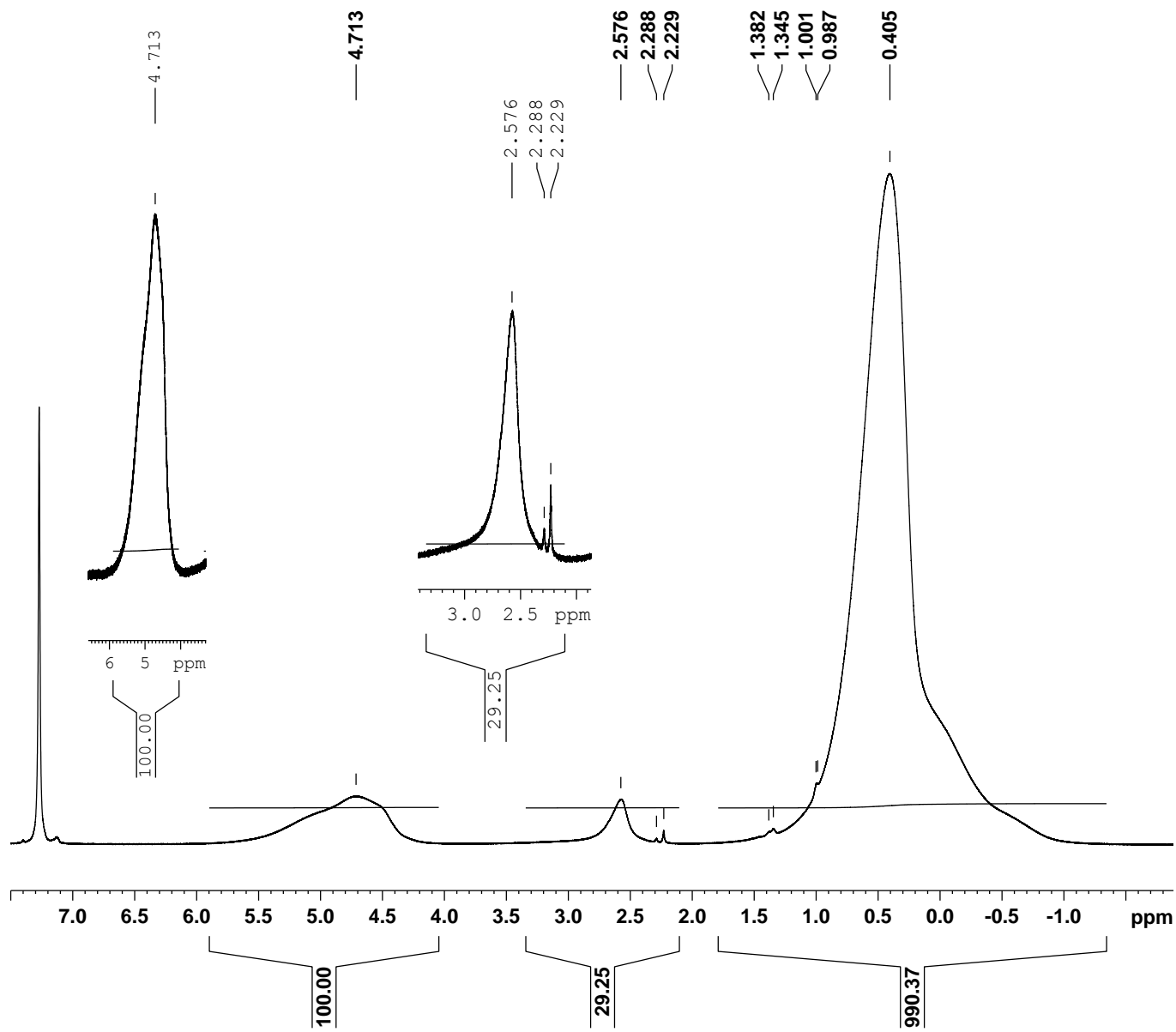
Также как нано-ZrОКС синтезированные HfKC рентгеноаморфны, однако, приведенный химический состав и основные структурные звенья олигомерной

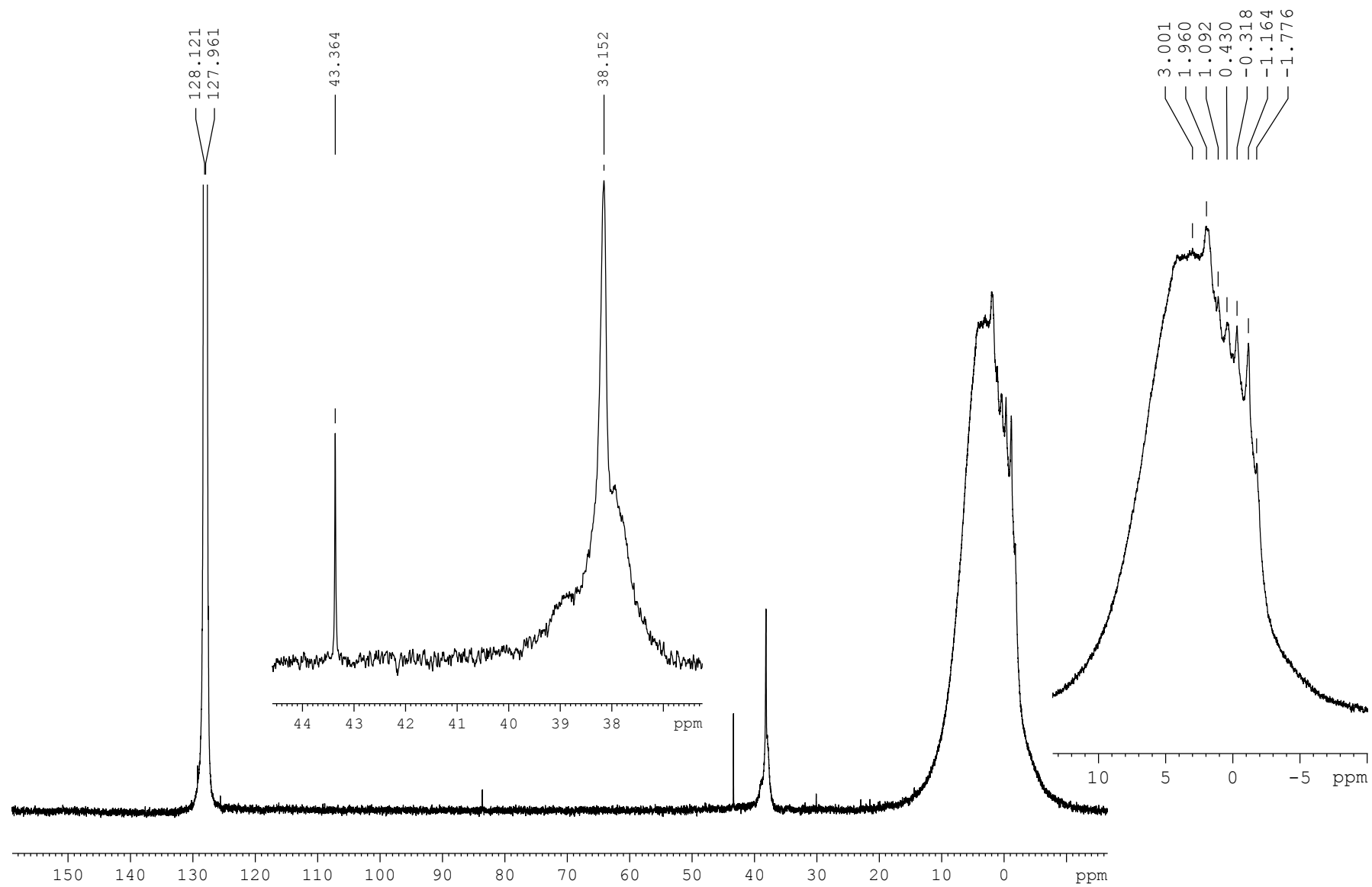
молекулы в формуле (I) (схема 3.17) подтверждаются данными физико-химических исследований (ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК, ГПХ, ТГА, ДСК, СЭМ, ПЭМ и элементный анализ).

Спектр ЯМР ^1H НfКС (рис. 3.1) содержит два широких несимметричных сигнала, характерных для спектра поликарбосиланов [183]. Первый сигнал с центром около 0,4 м.д. с двумя небольшими слабо выраженными предплечьями относится к протонам групп SiCH_3 , SiCH и SiCH_2 . Второй в области (4,0...5,8 м.д.) обусловлен резонансом протонов групп SiH с различным окружением. Кроме того, наблюдается сигнал при $\sim 2,6$ м.д., характерный для протонов метильных групп при азоте. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов соответственно: 9–10:1:0,3.

Спектр ЯМР ^{13}C НfКС (рис. 3.2), кроме характерного для поликарбосиланов, широкого сигнала при $\sim 3,0$ м.д., содержит уширенный сигнал при 38,2 м.д., обусловленный резонансом атомов углерода метильных групп, связанных с атомом азота.

В спектре ЯМР ^{29}Si НfКС (рис. 3.3) наблюдаются три сигнала: первый в области 0,1–0,3 м.д. обусловлен резонансом атомов кремния, связанных с четырьмя атомами углерода SiC_4 , второй при -16,7...-17,1 м.д. принадлежит атомам кремния, связанным с тремя атомами углерода и одним атомом водорода SiC_3H . Третий широкий минорный сигнал при -38...-39 м.д. относится к резонансу атомов кремния в пяти- и шестичленных циклах. Кроме того, в ЯМР спектре ^{29}Si НfКС появляется сигнал при 5,7 м.д., который можно отнести к резонансу атомов кремния, связанных с атомом азота.

Рисунок 3.1 – Типичный спектр ЯМР ^1H HfKS

Рисунок 3.2 – Типичный спектр ЯМР ^{13}C HfKCl₃

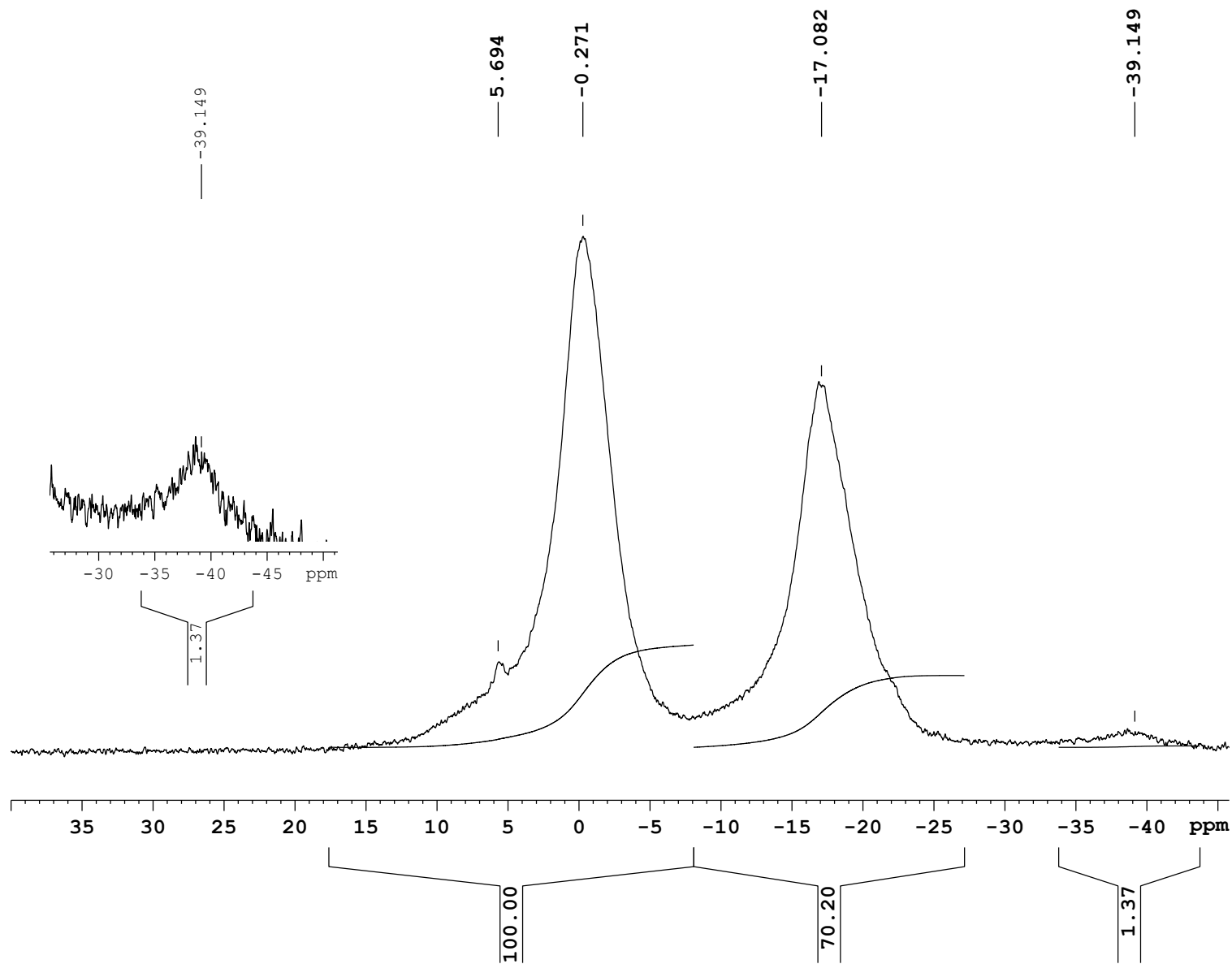


Рисунок 3.3 – Типичный спектр ЯМР ^{29}Si HfCS

В ИК спектрах HfКС наблюдаются полосы поглощения в области 830, 1253, 1406 см^{-1} (Si-CH₃), 1019 и 1356 см^{-1} (Si-CH₂-Si), 2100 см^{-1} (Si-H), а также 2897 и 2952 см^{-1} (C-H), аналогичные полосы поглощения имеются в ИК- спектре любого олиго(поли)метилкарбосилана [183]. Необходимо отметить, что при регистрации спектра HfКС в виде таблеток с KBr (рис. 3.4А), в отличие от карбосиланов, наблюдалась широкая полоса поглощения малой интенсивности в области 3435 см^{-1} (ОН), которая, вероятно, связана с меньшей гидролитической устойчивостью HfКС по сравнению с карбосиланами и, как следствие, захватом влаги из воздуха, при приготовлении образца для анализа. При регистрации спектра с помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз) полосы в данной области не наблюдалось (рис. 3.4Б), что подтверждает сделанный выше вывод о более высокой химической активности HfКС по сравнению с карбосиланами. Этим же объясняется появление кислорода в рентгеновских спектрах при определении элементного состава HfКС и изучении рельефа поверхности методом СЭМ (рис. 3.5) [154].

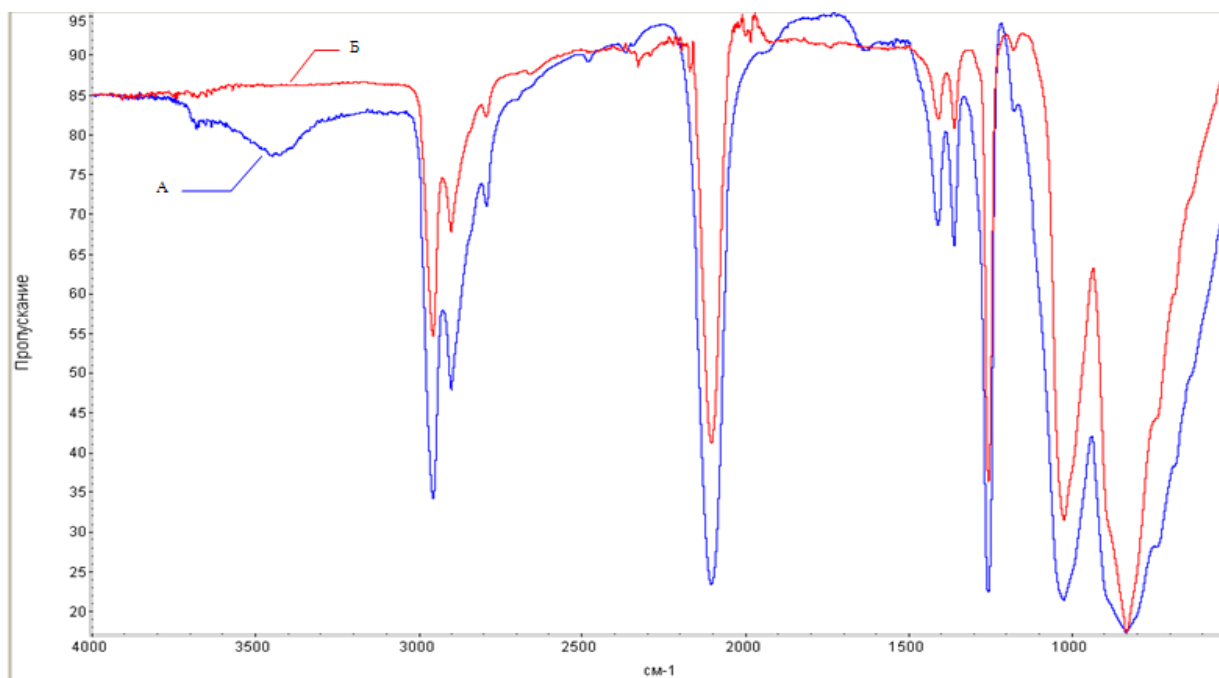
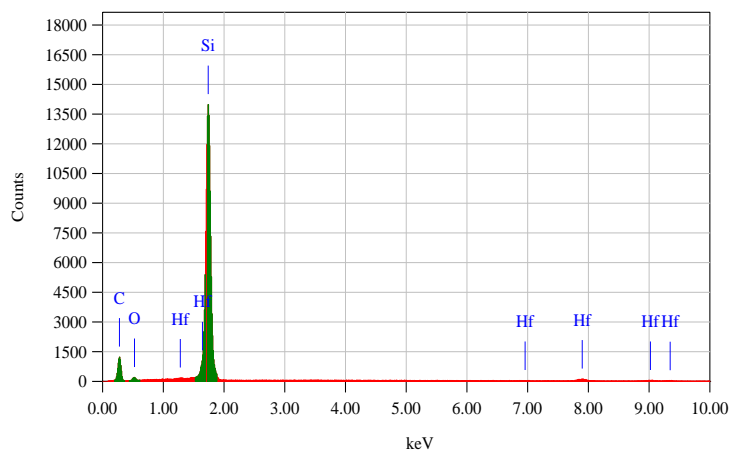
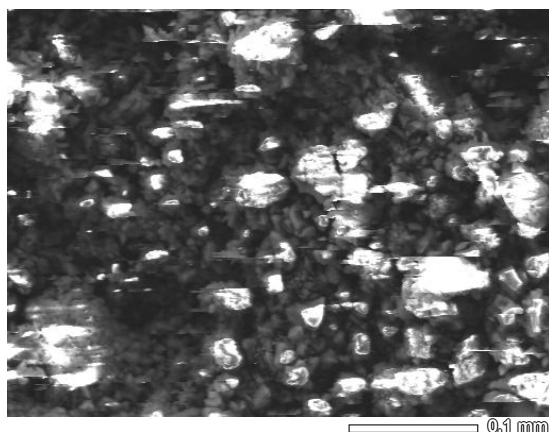


Рисунок 3.4 – ИК- спектры гафнийкарбосиланов: А – в виде таблеток с KBr; Б – регистрация с помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз) [154]



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.2542

Element	(keV)	mass%	Error%	At%
C K	0.277	56.88	0.47	75.86
O K	0.525	3.45	0.72	3.45
Si K	1.739	35.64	0.18	20.33
Hf M	1.644	4.03	0.54	0.36
Total		100.00		100.00

Рисунок 3.5 – Микрофотография СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ с. 3 HfКС (табл. 2.3)

Исследование распределения гафнийсодержащих частиц по объему образца HfКС методом ПЭМ показывает, что вышеназванные наночастицы с размерами менее 5 нм равномерно распределены по всему объему образца, причем частицы окружены полимерной матрицей, что доказывает образование наноструктуры HfКС. На рис. 3.6 представлены результаты ПЭМ с. 1 HfКС (табл. 2.3).

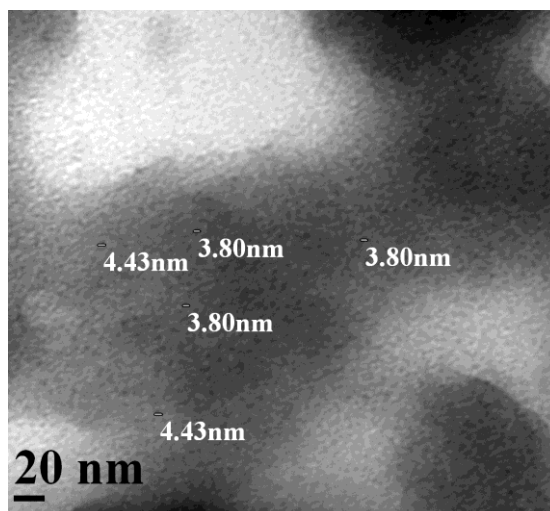


Рисунок 3.6 – Микрофотография ПЭМ с. 1 HfКС

Результаты элементного анализа и среднечисловая молекулярная масса HfКС представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – 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. 3.5.

Таблица 3.5 – Характеристические температуры, ММР и выход керамического остатка после пиролиза НfКС 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.% (ТГА)
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

Величина выхода керамического остатка НfКС по результатам ТГА до 1100 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. в аргоне колеблется в пределах 46,8–92,0 мас. % (табл. 3.5).

3.1.3 Особенности молекулярной структуры гафнийкарбосиланов

Как уже было сказано выше, гафний и цирконий, являются родственными элементами, поэтому логично предположить, что молекулярная структура керамообразующих НfКС должна быть подобна молекулярной структуре цирконийкарбосиланов [98, 99, 184].

Ранее идентификация состава и структуры керамообразующих ПКС, синтезированных в АО «ГНИИХТЭОС», была дополнена исследованиями, проведенными в ИСПМ РАН методами ГПХ, вискозиметрии разбавленных растворов и малоуглового рентгеновского рассеяния. Фрагмент молекулярной структуры ПКС представлен на рис. 3.7.

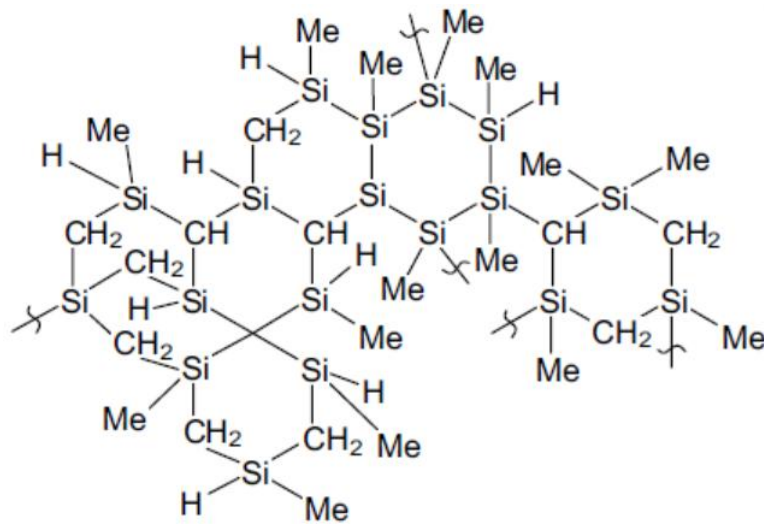


Рисунок 3.7 – Фрагмент молекулярной структуры ПКС синтезированного в АО «ГНИИХТЭОС» [99, 138, 185]

Анализ полученных данных и, в частности, низкие значения характеристической вязкости ПКС в различных растворителях, в сопоставлении с достаточно высокими значениями молекулярных масс, определенных по данным светорассеяния, позволил сделать вывод о глобулярном характере молекулярных образований ПКС. Сделанные выводы хорошо согласуются с результатами малоуглового рентгеновского рассеивания (МУРР) разбавленных растворов ПКС [99, 137, 138, 185].

С учетом этих исследований, для ОКС – $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [99, 185], по результатам элементного анализа, экспериментально найденного значения содержания водорода, связанного с кремнием $Si-H = 0,81$ (вычисленное значение $Si-H=0,85$), а также соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов $Si-H$ групп в области $3,8...5,3$ м.д. и метилсилильных групп в области $-1,2...1,3$ м.д. около 10 (вычислено $SiH/CH=10,67$) и соотношения интегральных интенсивностей групп сигналов $SiH/SiC_4=1,1$ (вычислено $SiH/SiC_4=1$), вероятное строение олигокарбосилана ($C_{25}H_{64}Si_{12}$) представлено на рис. 3.8.

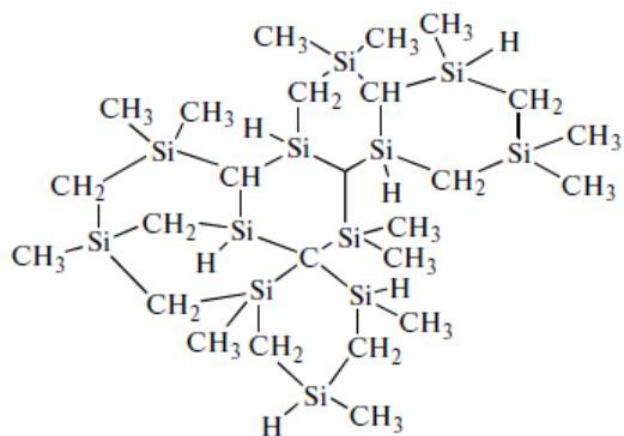


Рисунок 3.8 – Вероятное строение ОКС – $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [99, 185]

Авторами [186] было проведено компьютерное моделирование ОКС – $C_{25}H_{64}Si_{12}$, оптимизация молекулярной структуры и расчет электронных термодинамических параметров. По результатам поиска была выявлена стабильная циклическая звездообразная структура [186].

На рис. 3.9 и 3.10 представлена расчетная молекулярная структура $C_{25}H_{64}Si_{12}$ в разных проекциях. При таком расположении атомов в пространстве данная молекулярная структура наиболее полно соответствует полученным экспериментальным данным по строению молекулы $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [186].

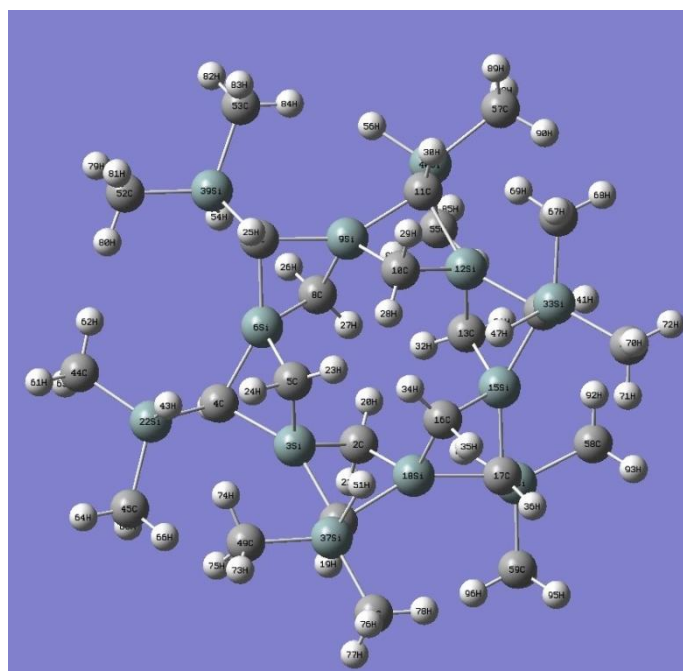


Рисунок 3.9 – Молекулярная структура поликарбосилана $C_{25}H_{64}Si_{12}$ (проекция 1)
[186]

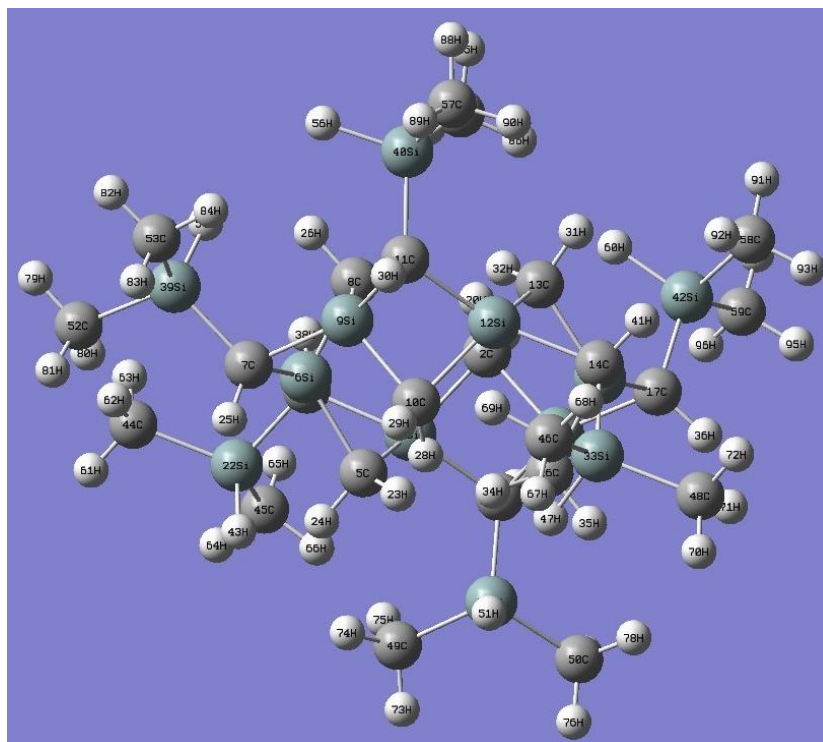


Рисунок 3.10 – Молекулярная структура поликарбосилана $C_{25}H_{64}Si_{12}$ (проекция 2)
[186]

Детально особенности молекулярной структуры керамообразующих наноцирконийолигокарбосиланов (нано-ZrOKC) представлены в работах [98, 99, 153].

Было установлено [99], что нано-ZrOKC представляют собой олигомеры, которые состоят из трех типов молекул:

1 – молекулы, в которых атомы Zr химически связаны с молекулами карбосилана [97];

2 – цирконийсодержащие олигомерные молекулы, в которых органические лиганды замещены карбосилановыми группами [98, 99, 153];

3 – молекулы карбосилановых олигомеров не содержащие Zr [185].

В таблице 3.6 приведены результаты элементного анализа некоторых нано-ZrOKC, вычисленные данные и усредненные эмпирические формулы [98, 99].

Таблица 3.6 – Результаты элементного анализа нано-ZrОКС [98]

Эксперимент - 1	нано-ZrОКС-1	SiH/SiCH ₃	M _n	C	H	N	Si	Zr	N/Zr
		0,65	1050	38,95	8,06	1,52	44,83	2,70	3,66
1 тип	C ₃₂ H ₈₈ N ₄ Si ₁₆ Zr	0,4	1067	35,99	8,25	5,25	41,98	8,53	4,0
2 тип	C ₂₂ H ₆₄ N ₈ Si ₁₂ Zr ₃	0,43	1049	25,17	6,10	10,68	32,03	26,02	2,67
3 тип	C ₃₇ H ₉₉ Si ₁₉	0,68	1075	41,30	9,21	-	49,49	-	-
Вычисленная формула	C _{35,5} H _{95,7} N _{1,1} Si _{18,15} Zr _{0,3}	0,61	1073	39,70	8,92	1,45	47,36	2,57	3,66
Эксперимент - 2	нано-ZrОКС-2	0,72	830	37,06	7,83	-	47,34	2,19	-
1 тип	C ₂₈ H ₇₆ Si ₁₂ Zr	0,95	839	40,05	9,06	-	40,05	10,84	-
2 тип	C ₂₄ H ₅₆ Si ₈ Zr ₃	0,24	841	34,24	6,66	-	26,63	32,46	-
3 тип	C ₃₀ H ₇₈ Si ₁₄	0,72	828	43,48	9,18	-	47,34	-	-
Вычисленная формула	C _{29,6} H _{76,8} Si _{13,6} Zr _{0,2}	0,71	829	42,85	9,05	-	45,84	2,17	-
Эксперимент - 3	нано-ZrОКС-3	0,63	620	38,69	8,18	2,20	43,48	7,24	1,98
1 тип	C ₁₉ H ₅₂ N ₂ Si ₈ Zr	0,23	623	36,60	8,35	4,49	35,95	14,61	2,0
2 тип	C ₁₃ H ₃₈ N ₄ Si ₇ Zr ₂	0,71	626	24,84	6,05	8,92	31,21	28,98	2,0
3 тип	C ₂₂ H ₅₈ Si ₁₁	0,70	630	41,90	9,21	-	48,89	-	-
Вычисленная формула	C _{30,5} H _{54,7} N _{1,0} Si ₁₄ Zr _{0,5}	0,51	627	38,98	8,72	2,22	42,86	7,22	2,0

Нано-ZrОКС-1 содержит 25 % цирконийсодержащих олигомеров, причем из них 90 % – 1 типа (рис. 3.11) и 10 % – 2 типа (рис. 3.12).

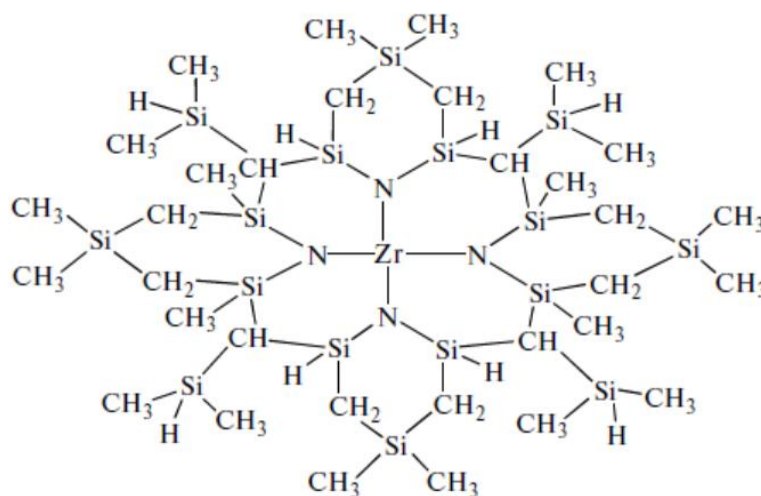


Рисунок 3.11 – Вероятное строение нано-ZrОКС-1 (1 тип) [98]

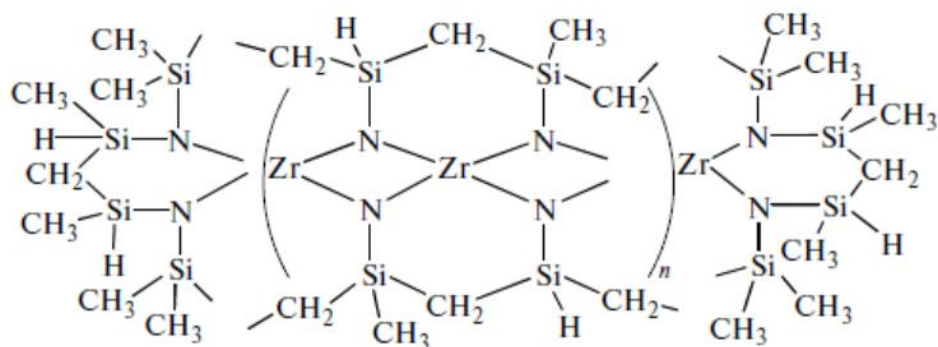


Рисунок 3.12 – Вероятное строение нано-ZrОКС-1 (2 тип) [98]

С учетом M_n и данных элементного анализа можно предположить, что нано-ZrОКС-1 содержит 75 % карбосилановых олигомеров, не содержащих Zr (молекулы 3 типа), вероятное строение которых с учетом предложенных ранее структурных формул для ОКС (рис. 3.7 и 3.8) представлено на рис. 3.13.

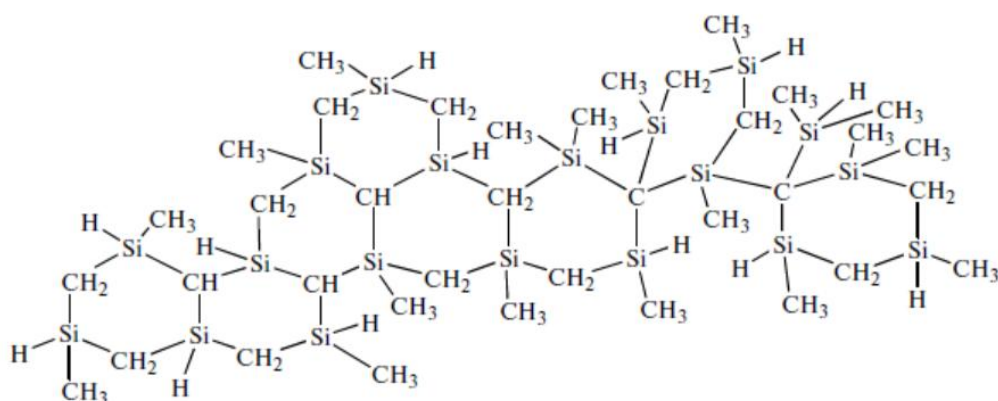


Рисунок 3.13 – Вероятное строение нано-ZrОКС-1 (3 тип) [98]

Ранее [97, 99] было показано, что цирконий, теряя свое органическое обрамление, остается в конечном олигомере, а количество азота зависит от длительности ($\tau_{\text{общ}}$) и максимальной температуры (T_{max}) второй стадии процесса соконденсации под вакуумом. Чем продолжительнее процесс и выше T_{max} , тем меньше азота остается в синтезированном нано-ZrОКС.

Так в синтезе, который проводили при 390 °С в течение 5 часов, получали не содержащий азота нано-ZrОКС-2. Его вероятное строение представлено на рис. 3.14; 3.15; 3.16. Вычисленная формула рассчитана, исходя из предположения, что

данный олигомер содержит 90 % карбосилановых олигомеров, не содержащих Zr (молекулы 3 типа) и по 5 % цирконийсодержащих олигомеров (молекулы 1 и 2 типа), она достаточно хорошо совпадает с экспериментальными данными (табл. 3.6).

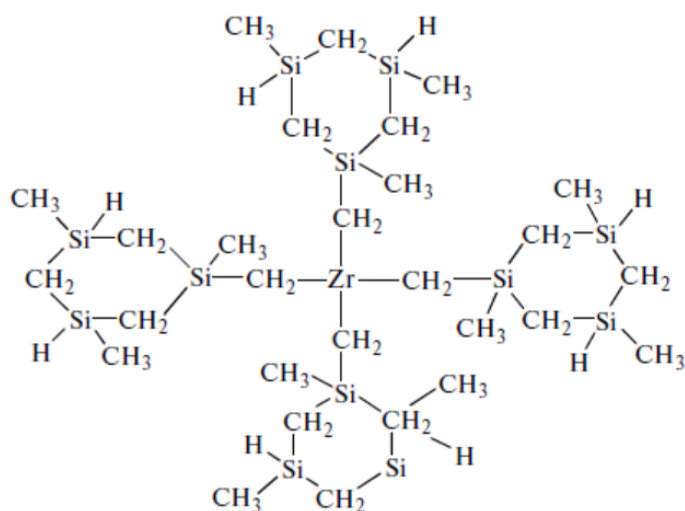


Рисунок 3.14 – Вероятное строение нано-ZrОКС-2 (1 тип) [98]

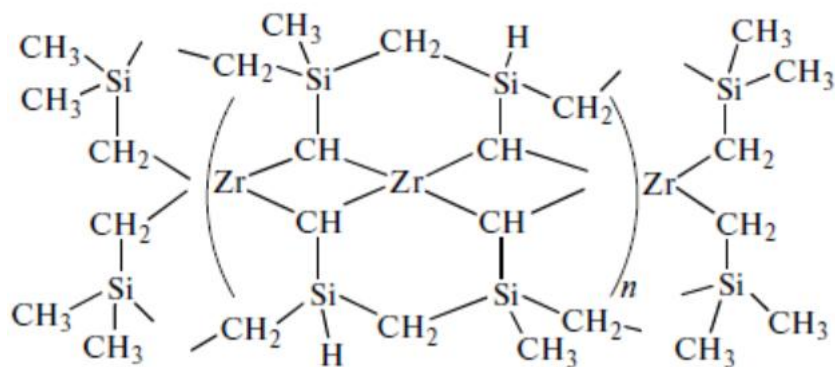


Рисунок 3.15 – Вероятное строение нано-ZrОКС-2 (2 тип) [98]

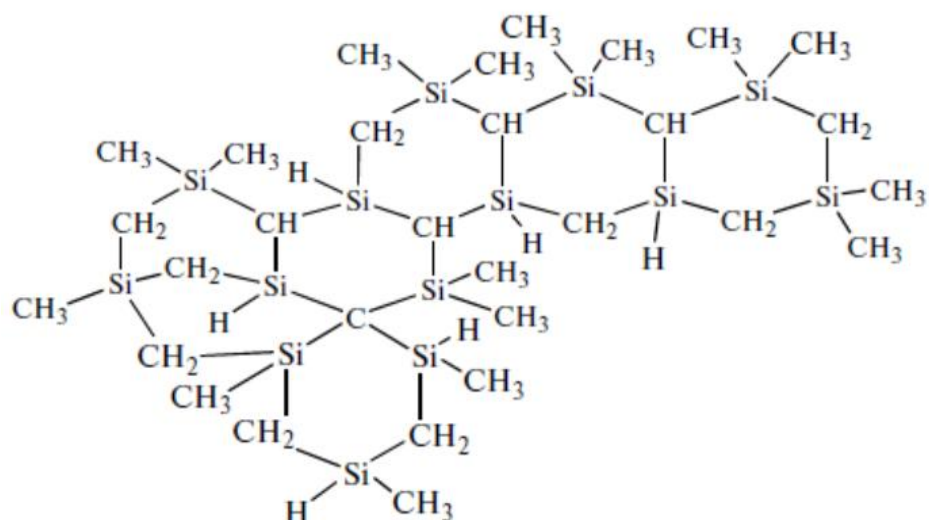


Рисунок 3.16 – Вероятное строение нано-ZrOKC-2 (3 тип) [98]

Рассмотрим вероятное строение нано-ZrOKC-3 промежуточного состава. С учетом M_n и данных элементного анализа предположили, что данный олигомер содержит 55 % карбосилановых олигомеров, не содержащих Zr (молекулы 3 типа рис. 3.18), и 45 % цирконийсодержащих олигомеров, причем из них 90 % – 1 типа (рис. 3.17) и 10 % – 2 типа (рис. 3.18), что соответствует результатам элементного анализа (табл. 3.6).

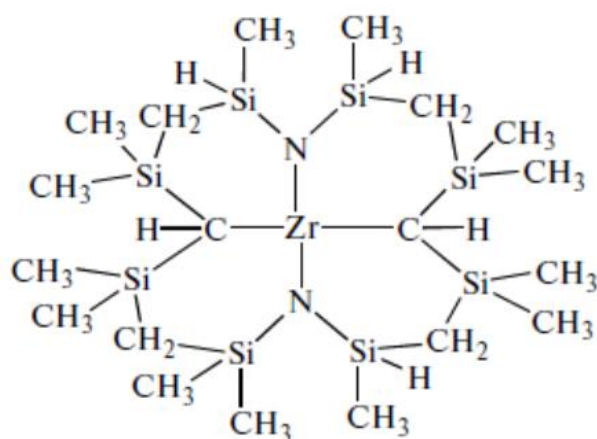


Рисунок 3.17 – Вероятное строение нано-ZrOKC-3 (1 тип) [98]

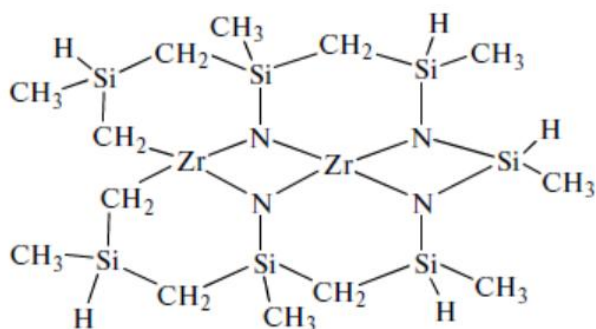


Рисунок 3.18 – Вероятное строение нано-ZrOKC-3 (2 тип) [98]

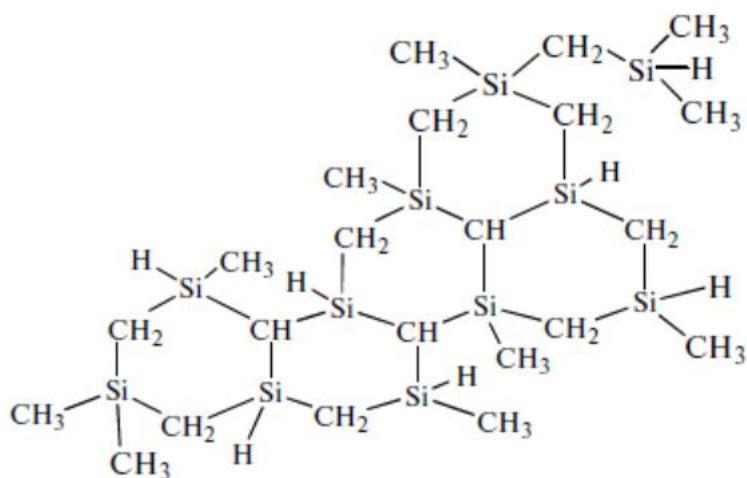
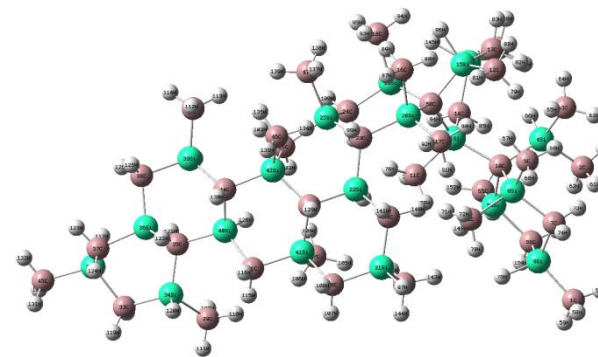
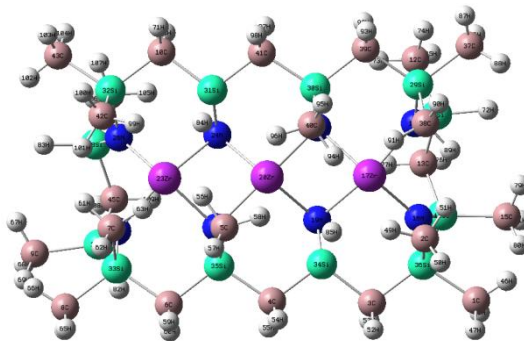
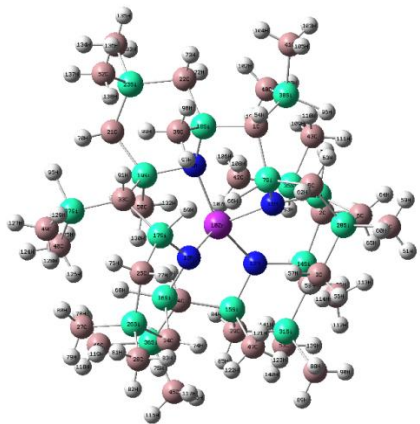


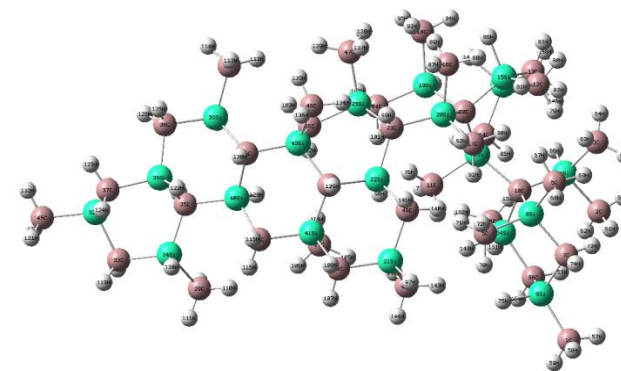
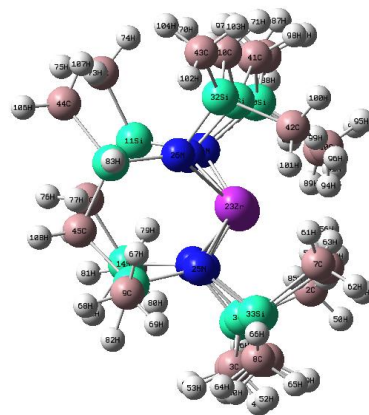
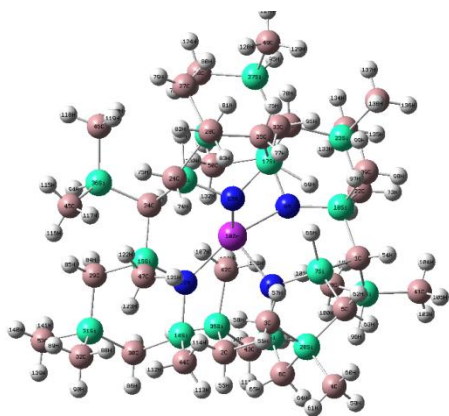
Рисунок 3.19 – Вероятное строение нано-ZrOKC-3 (3 тип) [98]

Необходимо отметить, что реальность таких структур была подтверждена современными компьютерными методами расчета неэмпирической и полуэмпирической квантовой химии. Расчет основных, промежуточных и переходных состояний нано-ZrOKC проводился с использованием программного комплекса Gaussian 09 [184, 185]. Результаты расчета представлены на рис. 3.20, 3.21 и 3.22.

Проекция
1



Проекция
2



ZrOКC-1

1 тип

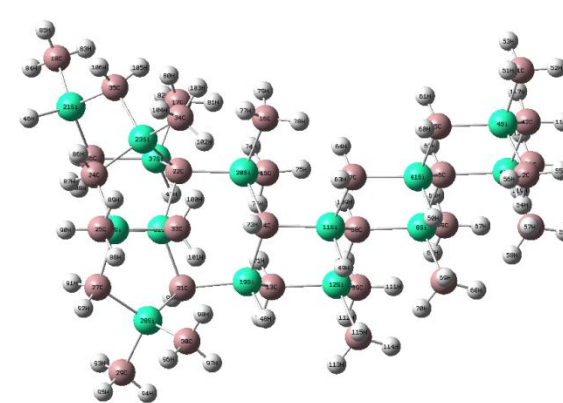
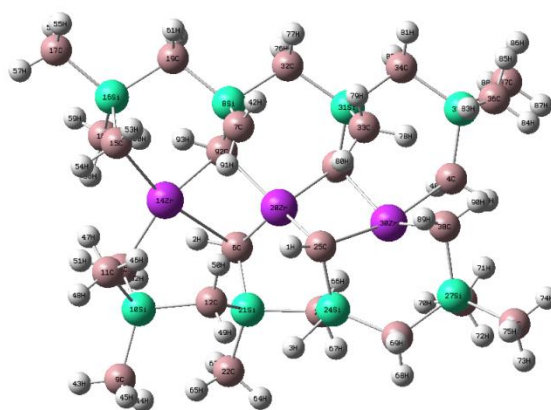
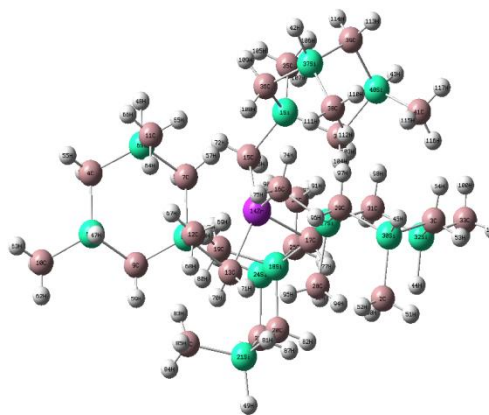
2 тип

3 тип

Рисунок 3.20 – Вероятное строение нано-ZrOКC-1 [187, 188]

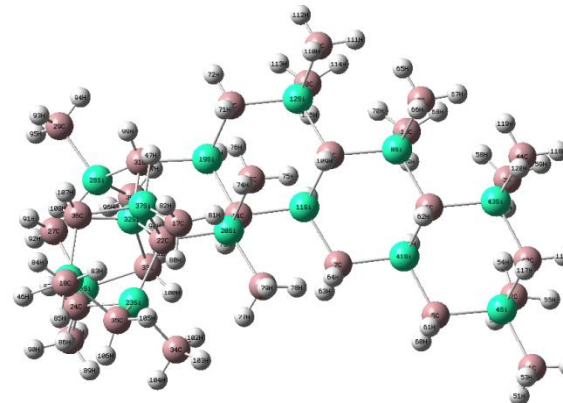
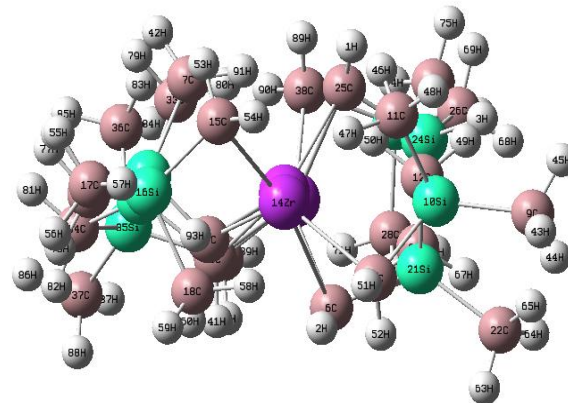
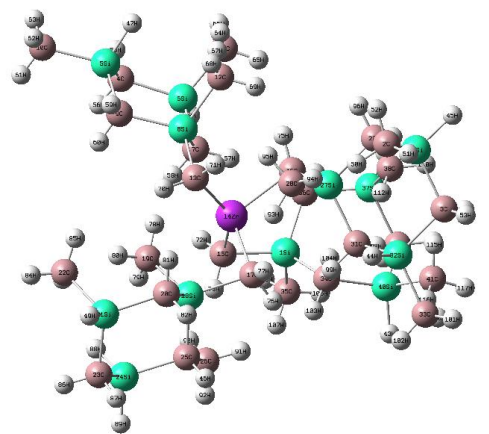
Проекция

1



Проекция

2



ZrOKC-2

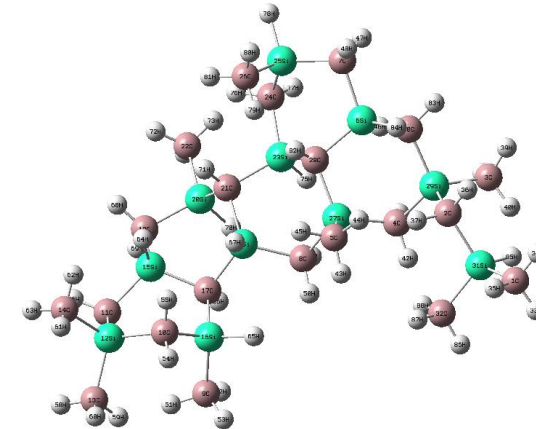
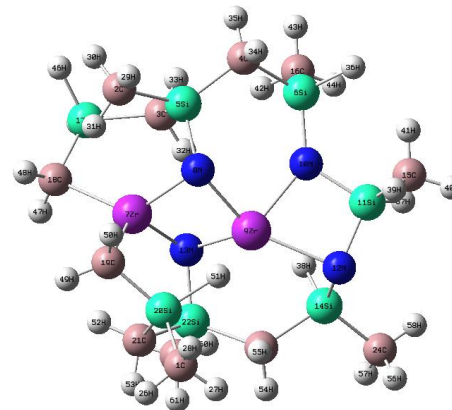
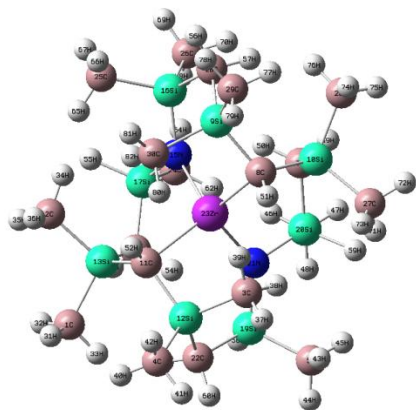
1 тип

2 тип

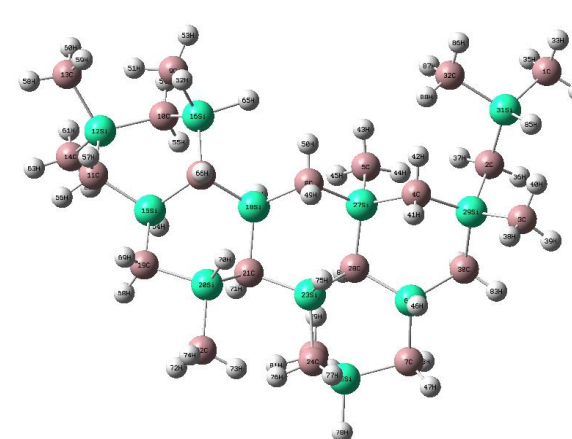
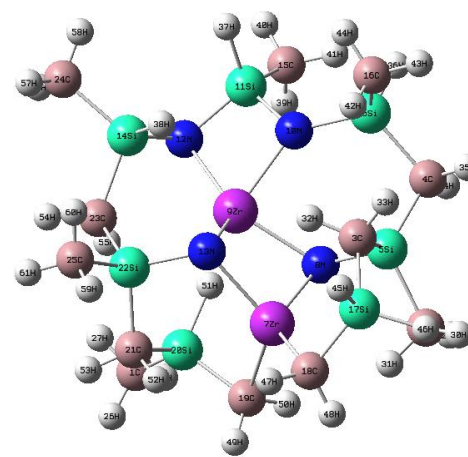
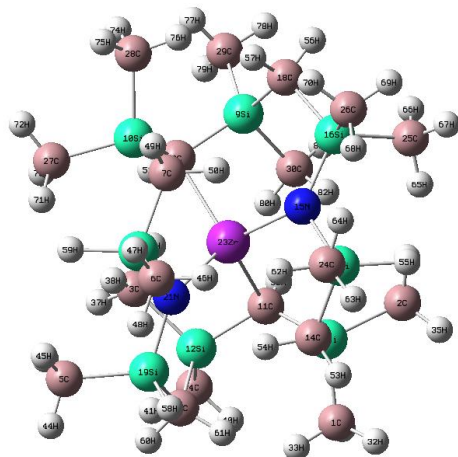
3 тип

Рисунок 3.21 – Вероятное строение нано-ZrOKC-2 [187, 188]

Проекция
1



Проекция
2



ZrOKC-3

1 тип

2 тип

3 тип

Рисунок 3.22 – Вероятное строение нано-ZrOKC-3 [187, 188]

Исходя из предположения о том, что молекулярная структура керамообразующих HfКС должна быть подобна молекулярной структуре цирконийкарбосиланов были рассчитаны вероятные молекулярные структуры некоторых синтезированных HfКС.

Результаты расчетов показали, что HfКС с. 12 содержит 15 % гафнийсодержащих олигомеров, по своему строению аналогичных цирконийсодержащим олигомерам, причем из них 80 % – 1 типа (рис. 3.11) и 20 % – 2 типа (рис. 3.12).

С учетом M_n и данных элементного анализа можно предположить, что HfКС с. 12 содержит 85 % карбосилановых олигомеров, не содержащих Hf (молекулы 3 типа), вероятное строение которых с учетом предложенных ранее структурных формул для ОКС (рис. 3.7 и 3.8) представлено на рис. 3.13.

В таблице 3.7 приведены результаты элементного анализа гафнийкарбосилана (HfКС с. 12 табл. 3.4), вычисленные данные и усредненные эмпирические формулы.

Таблица 3.7 – Результаты элементного анализа HfКС с. 12

Эксперимент - 1	HfКС с. 12	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

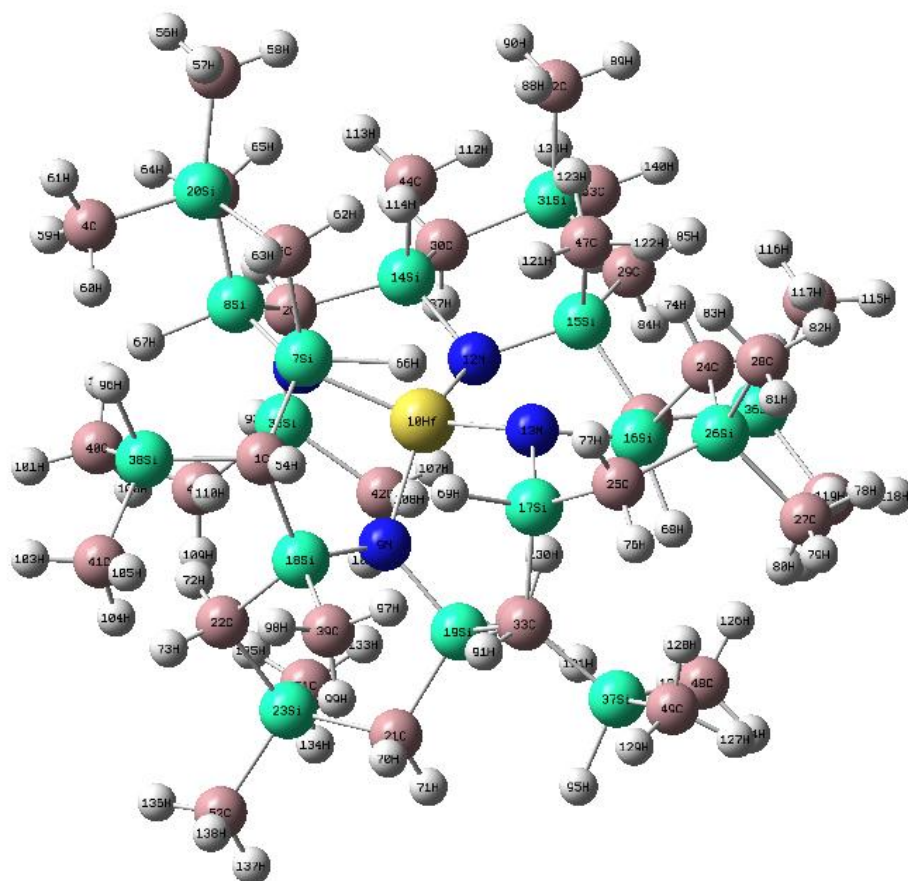
Рассмотрим вероятное строение HfКС с. 6. С учетом M_n и данных элементного анализа предположили, что данный олигомер содержит 90 % карбосилановых олигомеров, не содержащих Hf (молекулы 3 типа рис. 3.19), и 10 % гафнийсодержащих олигомеров 1 типа (рис. 3.17) и не содержит гафнийсодержащих олигомеров 2 типа (рис. 3.18), что соответствует результатам элементного анализа (табл. 3.8).

В табл. 3.8 приведены результаты элементного анализа HfКС с. 6 (табл. 3.4), вычисленные данные и усредненные эмпирические формулы.

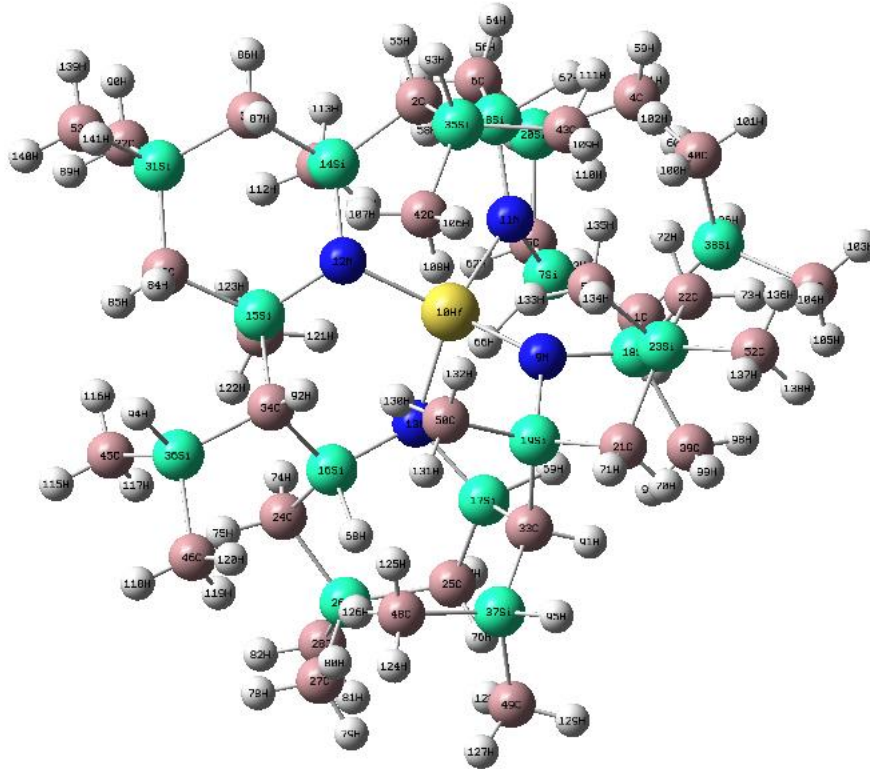
Таблица 3.8 – Результаты элементного анализа HfKC с. 6

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 ₂ Si ₈ Hf	710,5	32,09	7,32	3,94	31,53	25,12	2,00
2 тип	C ₁₃ H ₃₈ N ₄ Si ₇ Hf 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 (HfKC с. 12 и HfKC с. 6 табл. 3.4). Визуализация рассчитанных молекулярных структур (1 типа) C₃₂H₈₈N₄Si₁₆Hf и C₁₉H₅₂N₂Si₈Hf в разных проекциях представлены на рис. 3.23 и 3.24.

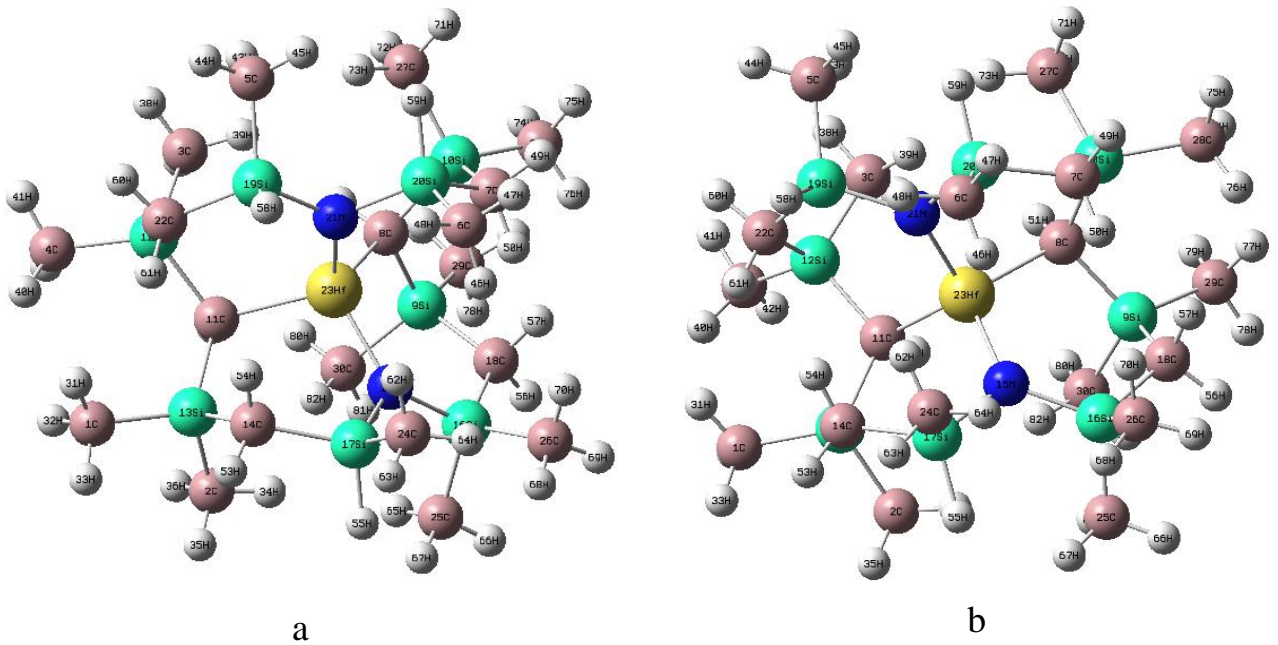


а



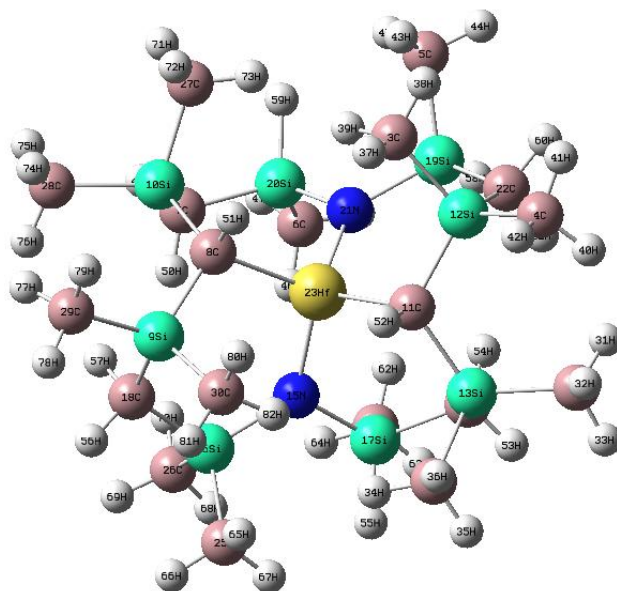
b

Рисунок 3.23 – Вероятная молекулярная структура гафнийсодержащего олигомера 1 типа (HfKC с. 12) $\text{C}_{32}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{Si}_{16}\text{Hf}$: а – проекция 1; б – проекция 2



a

b



с

Рисунок 3.24 – Вероятная молекулярная структура гафнийсодержащего олигомера 1 типа (HfKC с. 6) $C_{19}H_{52}N_2Si_8Hf$: а – проекция 1; б – проекция 2; с – проекция 3

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

1 – молекулы, в которых атомы Hf химически связаны с молекулами карбосилана;

2 – гафнийсодержащие олигомерные молекулы, в которых органические лиганды замещены карбосилановыми группами;

3 – молекулы карбосилановых олигомеров не содержащие Hf.

3.1.4 Термохимическая трансформация гафнийкарбосианов

Процесс термохимической трансформации HfКC в SiC керамику, модифицированную соединениями гафния, изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в инертной атмосфере и на воздухе до 1100 °С и синхронного термического анализа в режимах ДТА/ДСК/ТГ с капиллярным квадрупольным масс-спектрометром в инертной атмосфере до 1450 °С.

Изучение процесса термической деструкции HfКC методами ТГА показало, что синтезированные образцы имеют высокий керамический выход (до 92,0 мас. %). Результаты анализа представлены на рис. 3.25 – 3.28.

Типичные кривые ТГА, полученные в атмосфере аргона до 1100 °С образцов HfКC с. 5, с. 10, с. 11 (табл. 3.4), представлены на рис. 3.25. Кривые ТГА показывают потерю массы около 1 мас. % в интервале температур 300–320 °С, что свидетельствует о высокой термостабильности образцов. Далее до 700–750 °С наблюдается потеря массы образцов HfКC, выход керамического остатка при 1100 °С составляет 79,1 (рис. 3.25, кривая А), 74,5 (рис. 3.25, кривая В) и 69,1 мас. % (рис. 3.25, кривая С) для с. 10, с. 5 и с. 11 соответственно. Такой вид кривой ТГА является характерным для образцов HfКC с содержанием гафния до 5 мас. %.

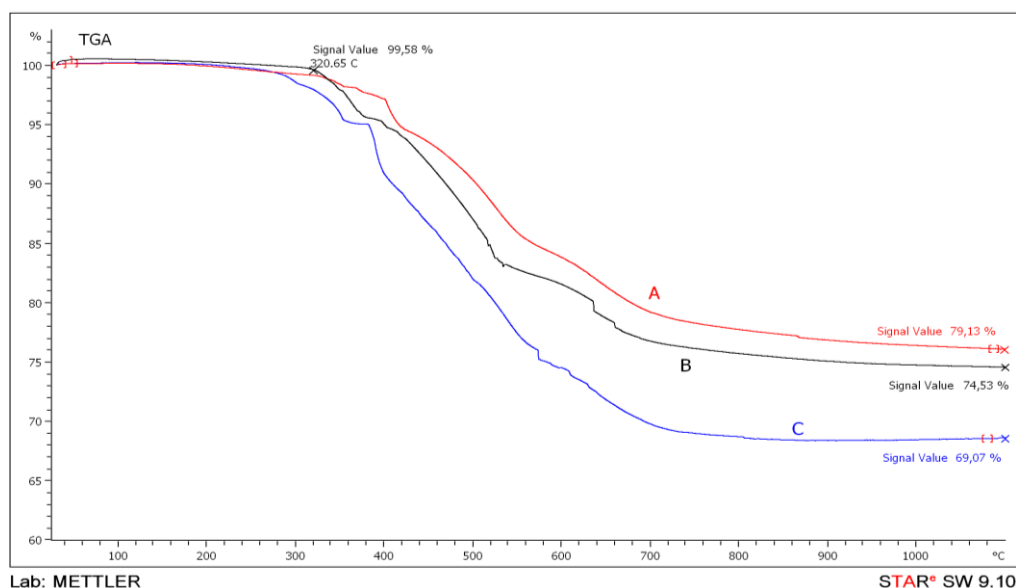


Рисунок 3.25 – Кривые ТГА образцов HfКC с содержанием гафния до 5 мас. % в атмосфере аргона до 1100 °С: А – с. 10; В – с. 5; С – с. 11

Типичные кривые ТГА, полученные в атмосфере аргона до 1100 °С образцов НfКС с. 3, с. 4, с. 14 (табл. 3.4) с содержанием гафния более 5 мас. %, представлены на рис. 3.26. Кривые ТГА показывают потерю массы около 1 мас. % в интервале температур 300–400 °С, что свидетельствует о высокой термостабильности образцов. При повышении температуры до 700–800 °С наблюдается потеря массы НfКС, выход керамического остатка при 1100 °С составляет 81,8 (рис. 3.26, кривая А), 46,8 (рис. 3.26, кривая В) и 91,9 мас. % (рис. 3.26, кривая С) для с. 3, с. 4 и с. 14 соответственно. Невысокий керамический выход образца с. 4 можно объяснить тем, что данный образец был синтезирован из олигомера и имеет низкие температурные характеристики (табл. 3.5).

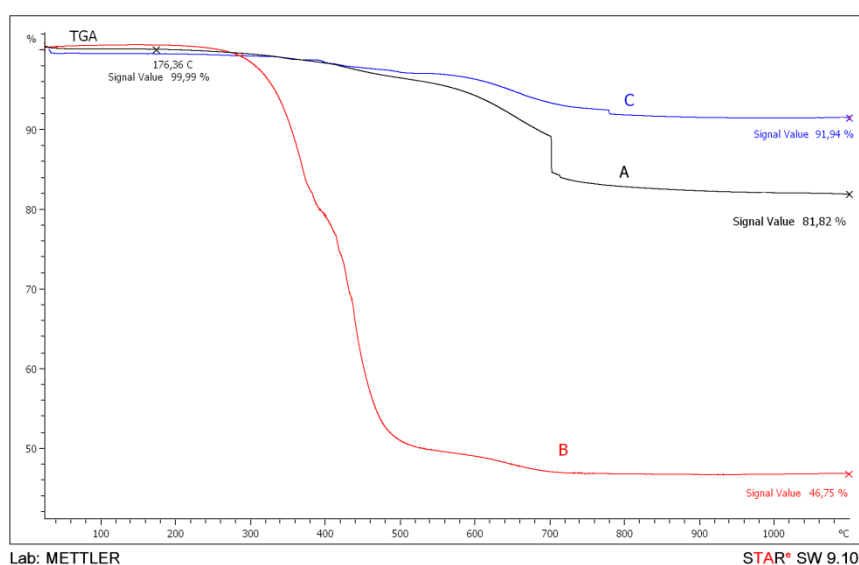


Рисунок 3.26 – Кривые ТГА образцов НfКС с содержанием гафния более 5 мас. % в атмосфере аргона до 1100 °С: А – с. 3; В – с. 4; С – с. 14

На рисунках 3.27, 3.28 приведены данные ТГА образцов НfКС с. 5 и с. 11 до 1100 °С при различных скоростях нагрева (5, 10, 20 °С/мин.), полученные в атмосфере аргона. Результаты показали, что выход керамического остатка НfКС после пиролиза зависит от скорости нагрева. Было установлено, что чем меньше скорость нагрева, тем выше величина выхода керамического остатка, что свидетельствует о различных механизмах процессов пиролиза при низкой скорости нагрева (5 °С/мин.) и более высокой скорости нагрева (10, 20 °С/мин.).

Керамические выходы НfКС при различных скоростях нагрева приведены в табл. 3.9.

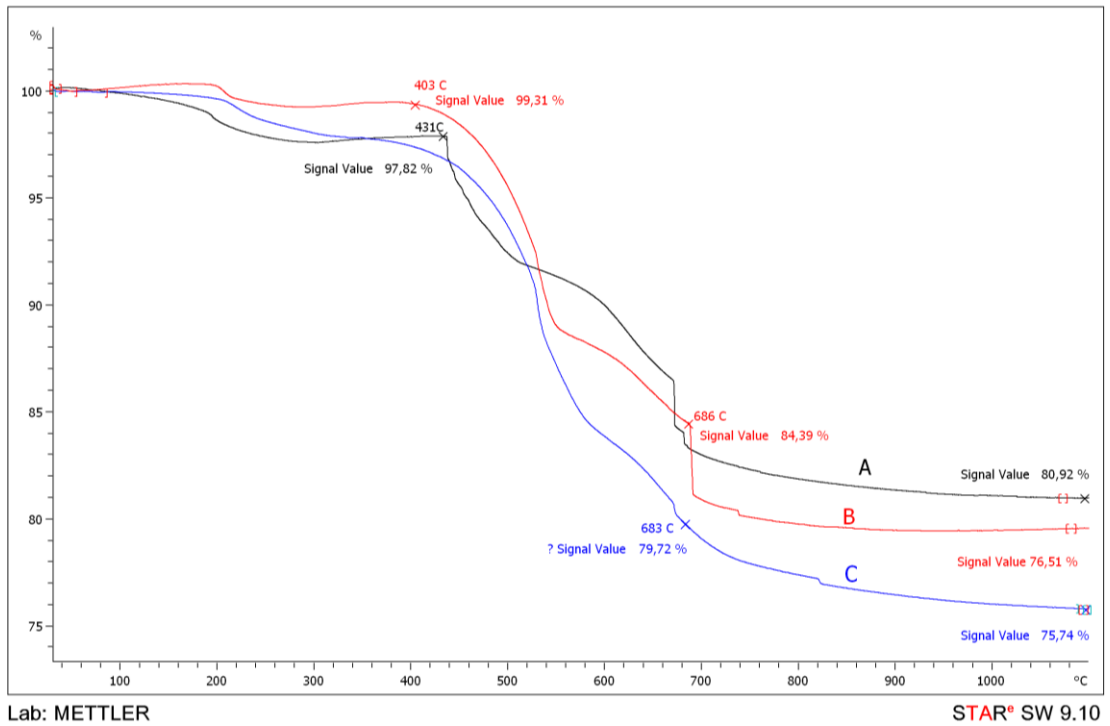


Рисунок 3.27 – Кривые ТГА с. 5 до 1100 °С в аргоне: А – скорость нагрева 5 °С/мин, В – скорость нагрева 10 °С/мин, С – скорость нагрева 20 °С/мин

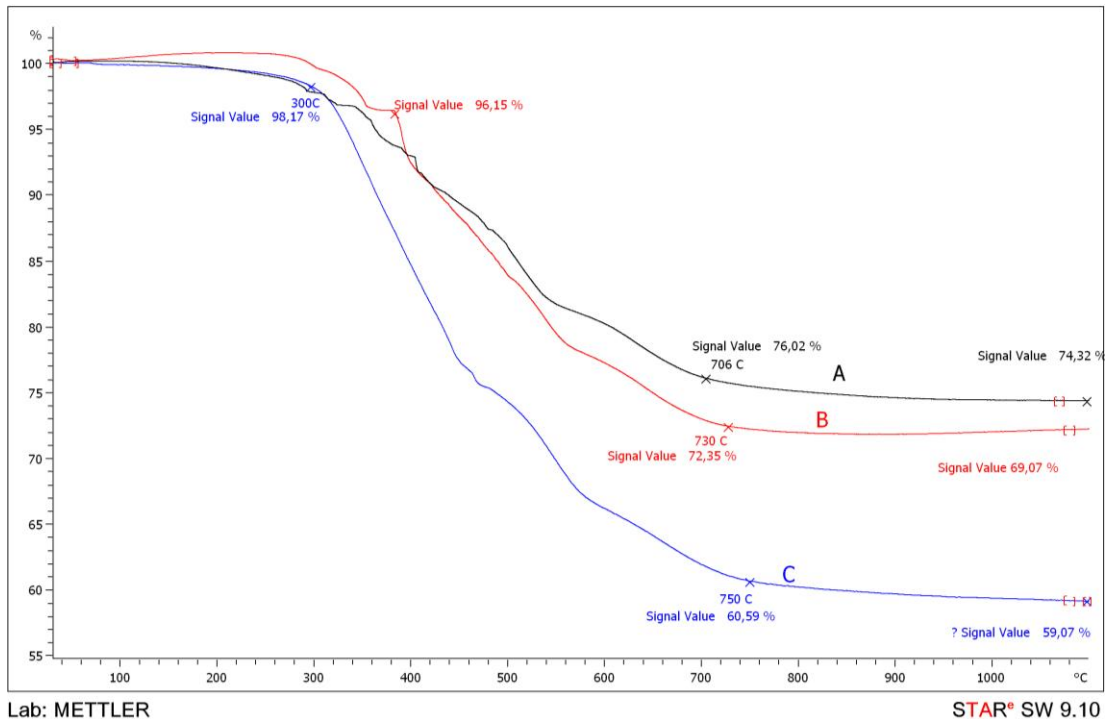
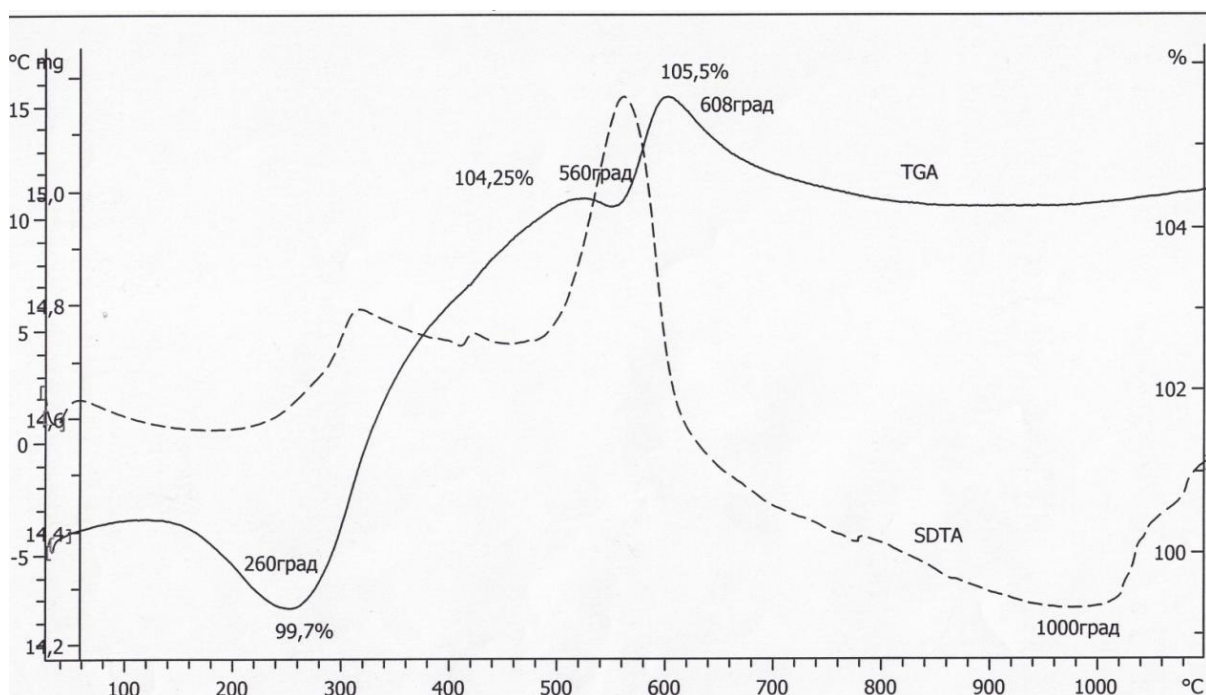


Рисунок 3.28 – Кривые ТГА с. 11 до 1100 °С в аргоне: А – скорость нагрева 5 °С/мин, В – скорость нагрева 10 °С/мин, С – скорость нагрева 20 °С/мин

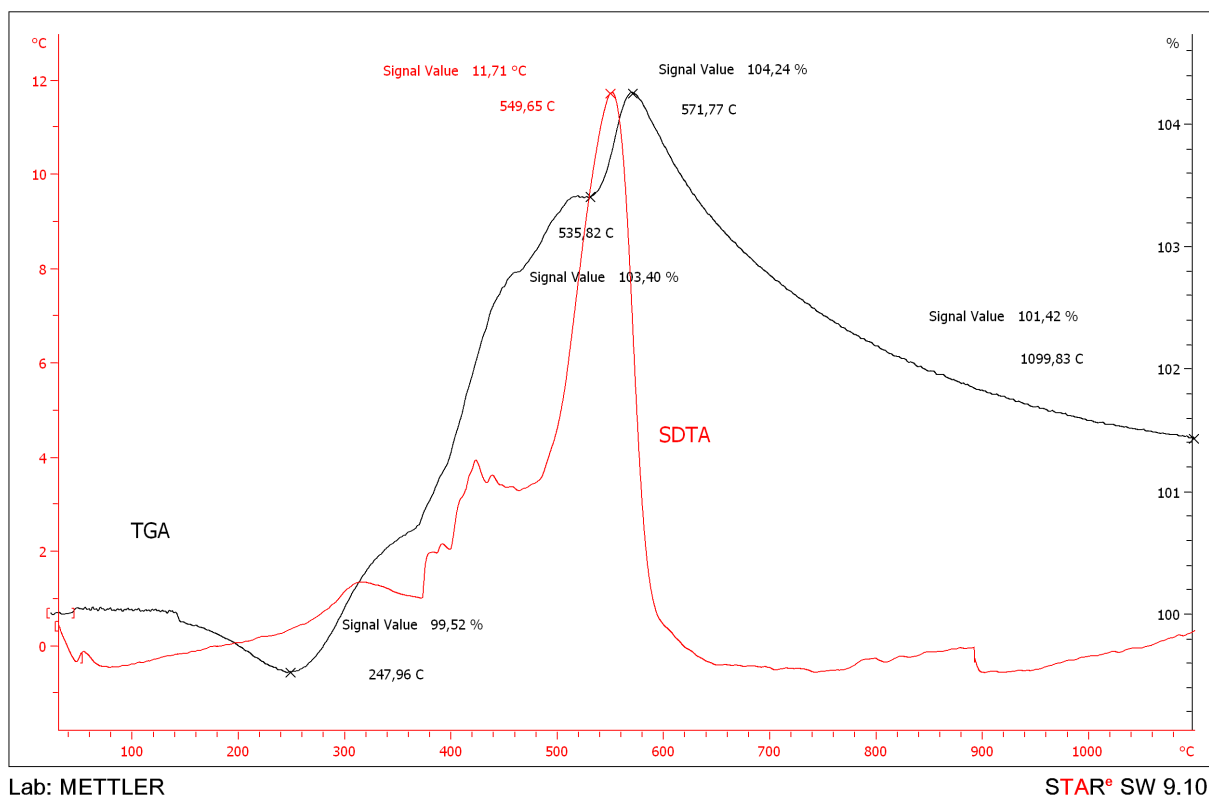
Таблица 3.9 – Керамический выход по данным ТГА для HfКC (с. 5 и с. 11) при различных скоростях нагрева

№	20 °/мин	10 °/мин	5 °/мин
с. 5	75,7	76,5	80,9
с. 11	59,1	69,1	74,3

Типичные кривые ТГА и SDTA HfКC с. 1–2, с. 5–13 с содержанием гафния до 5 мас. % (табл. 3.4), полученные в атмосфере воздуха, представлены на рис. 3.29 а, б. Кривая ТГА в атмосфере воздуха показывает, что окисление HfКC сопровождается выделением летучих продуктов до 240–260 °С, затем до 560–608 °С наблюдается рост массы (105,5 мас. %) за счет окисления (практически при этой же температуре 550–560 °С на кривой SDTA – экзотермический эффект), а далее идет уменьшение выхода керамического остатка, который при 1100 °С составляет соответственно 104,5 мас. % и 101,4 мас. % (рис. 3.29 а, б).



а



b

Рисунок 3.29 – Кривые ТГА и SDTA HfКC с. 1–2 (а), с. 5–13 (b)
до 1100 °C на воздухе

Кривые ТГА и SDTA, полученные в атмосфере воздуха HfКC с. 3, с. 4, с. 14 с содержанием гафния 5–11 мас. % (табл. 3.4) представлены на рис. 3.30 – 3.32.

Кривая ТГА HfКC с. 3 в атмосфере воздуха показывает, что окисление HfПКC сопровождается выделением летучих продуктов до 280–360 °C, затем до 585 °C наблюдается рост массы (102,6 мас. %) за счет окисления (практически при этой же температуре 555 °C на кривой SDTA – экзотермический эффект), а далее идет уменьшение выхода керамического остатка, который при 1100 °C составляет 99,7 мас. % (рис. 3.30).

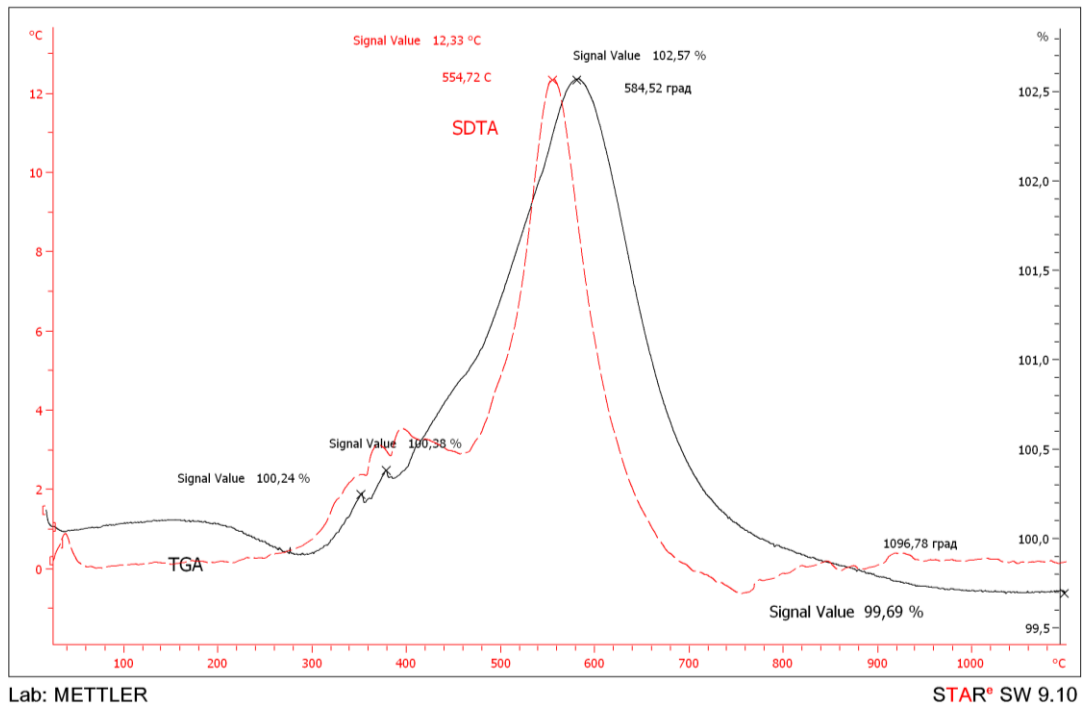


Рисунок 3.30 – Кривые ТГА и SDTA HfKС с. 3 до 1100 °С на воздухе

Кривая ТГА HfKС с. 4 в атмосфере воздуха показывает, что образец стабилен вплоть до 260 °С, затем наблюдается незначительное окисление HfKС (менее 1 мас. %) до 351 °С (100,6 мас. %). Далее идет потеря массы до 426 °С, затем незначительное окисление HfKС (менее 1 мас. %) до 442 °С с последующим уменьшением массы до 88,4 мас. %. На кривой SDTA наблюдаются ярко выраженные экзотермические эффекты при 374 и 442 °С (рис. 3.31).

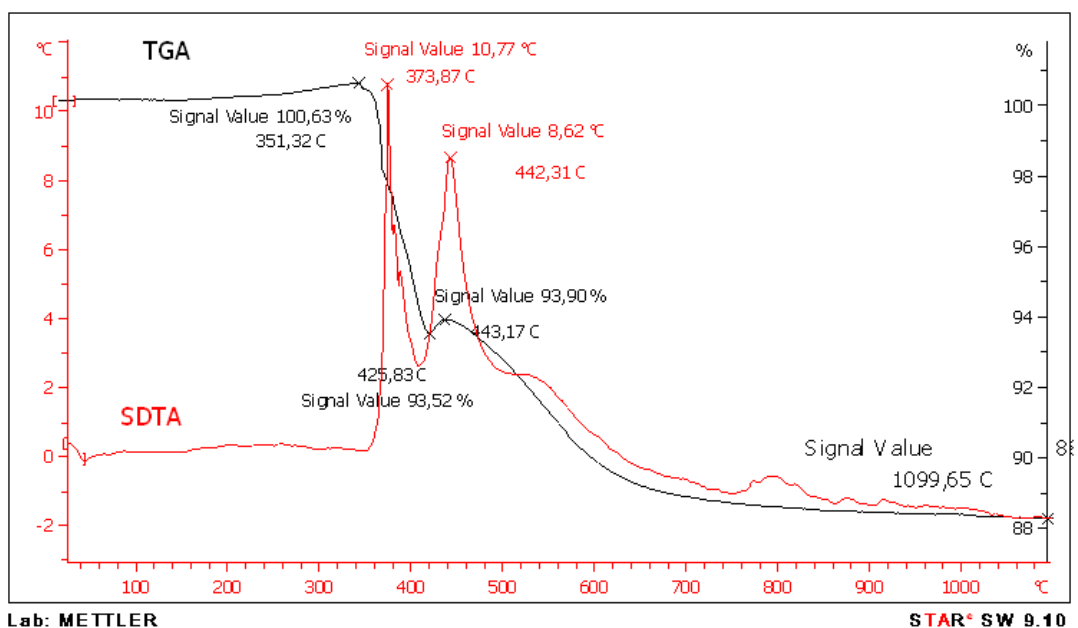


Рисунок 3.31 – Кривые ТГА и SDTA HfKС с. 4 до 1100 °С на воздухе

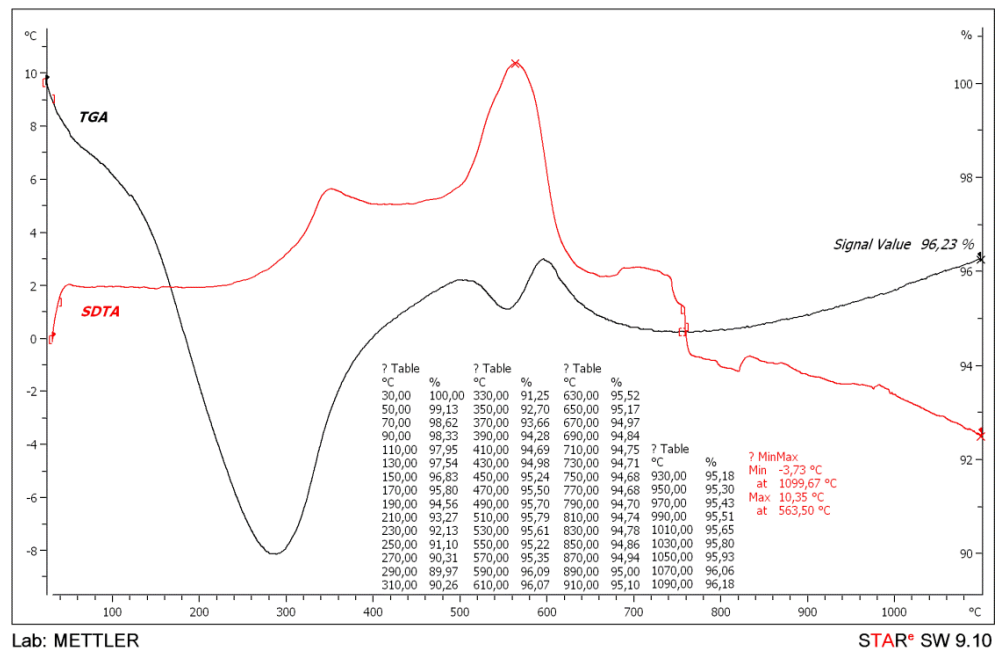
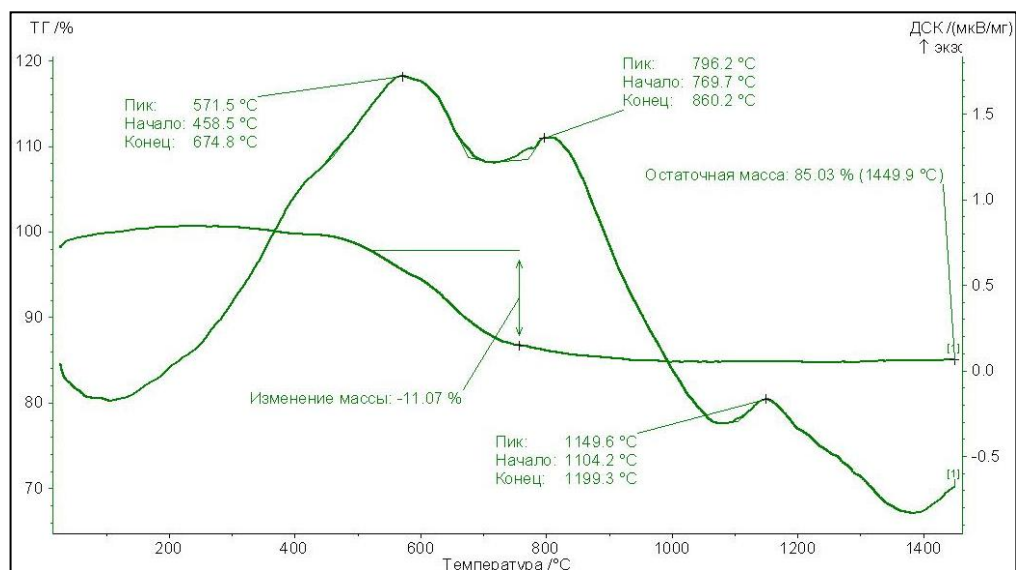


Рисунок 3.32 – Кривые ТГА и SDTA HfKС с. 14 до 1100 °C на воздухе

Отсутствие набора массы образцами (с. 3, с. 4, с. 14 с содержанием гафния более 5 мас. %) при 1100 °C может свидетельствовать о большей термической стабильности этих образцов по сравнению с образцами, в которых содержание гафния до 5 мас. % (с. 1–2, с. 5–13).

Методом синхронного термического анализа и квадрупольной масс-спектрометрии был исследован процесс термического превращения с. 13 HfKС до 1450 °C в аргоне и проведен анализ продуктов разложения HfKС. Термограмма HfKС с. 13 представлена на рис. 3.33 [155].



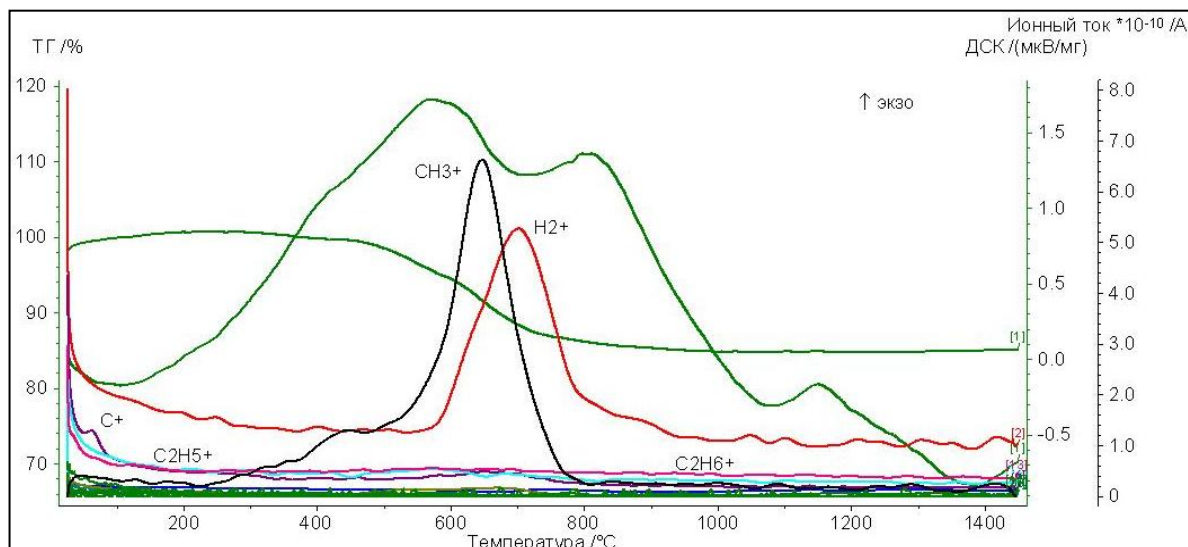


Рисунок 3.33 – а. Кривая ДСК HfKCS с. 13; б. синхронный термический анализ с масс-спектрометрическим анализом продуктов пиролиза [155]

Термогравиметрическая кривая HfKCS с. 13 показывает, что он термостабилен до 500 °С. Повышение температуры до 800 °С, приводит к термодеструкции олигомера, при этом остаточная масса составляет более 85,0 мас. %. Дальнейшее повышение температуры не оказывает существенного влияния, и выход керамического остатка при 1450 °С составляет 85,0 мас. %. На кривой ДСК присутствуют три чётких экзотермических эффекта с максимумами при 571,5, 796,2 и 1149,6 °С. Экзотермический эффект при 570 °С сопровождается ступенькой на кривой ТГ, связанной с разложением органической составляющей олигомера. Экзотермический эффект при 800 °С не связан с каким-либо существенным изменением ТГ кривой, и, по-видимому, связан с разрывом связи Si–N–Hf и удалением азота. Экзотермический эффект с максимумом около 1150 °С, вероятно, обусловлен началом кристаллизации карбида кремния (рис. 3.33 а).

По данным МС анализа в газовой фазе регистрируются компоненты с массовыми числами 1(H^+), 2 (H_2^+), 12 (C^+), 14 (N^+ , CH_2^+), 15 (CH_3^+), 16 (CH_4^+), 17 (NH_3^+), 28 (N_2^+ , $C_2H_4^+$), 29 ($C_2H_5^+$), 30 ($C_2H_6^+$) (рис. 3.33 б).

Анализируя результаты термического анализа, в температурном диапазоне от комнатной температуры до 1450 °С в режимах ДТА/ДСК/ТГ, при скорости нагрева 5–12 °С/мин и массе навески 100 мг, было решено получить образцы керамики НfКС–1100(900) в инертной атмосфере (азот, аргон). Изготовлены образцы керамики, рассчитан керамический выход и проведено сравнение с керамическим выходом, полученным по результатам ТГА (аргон 1100 °С).

При получении образцов керамики НfКС–1100(900) в среде аргона наблюдалось интенсивное выделение «белого дыма», который оседал на петрике с ПМС-100 расположенном на выходе из трубчатой печи продуктов разложения при проведении процесса пиролиза. Слой осадка на стенках петрика достигал максимальной толщины в интервале температур 600–650 °С, что согласуется с результатами ТГА и свидетельствует о процессе разложения органической составляющей полимера – пик 570 °С на кривой SDТА (рис. 3.33 а). Побочный продукт, который оседал на петрике при проведении процесса пиролиза НfКС, исследовали методом СЭМ. Микрофотография поверхности и рентгеновский элементный микроанализ представлены на рис. 3.34.

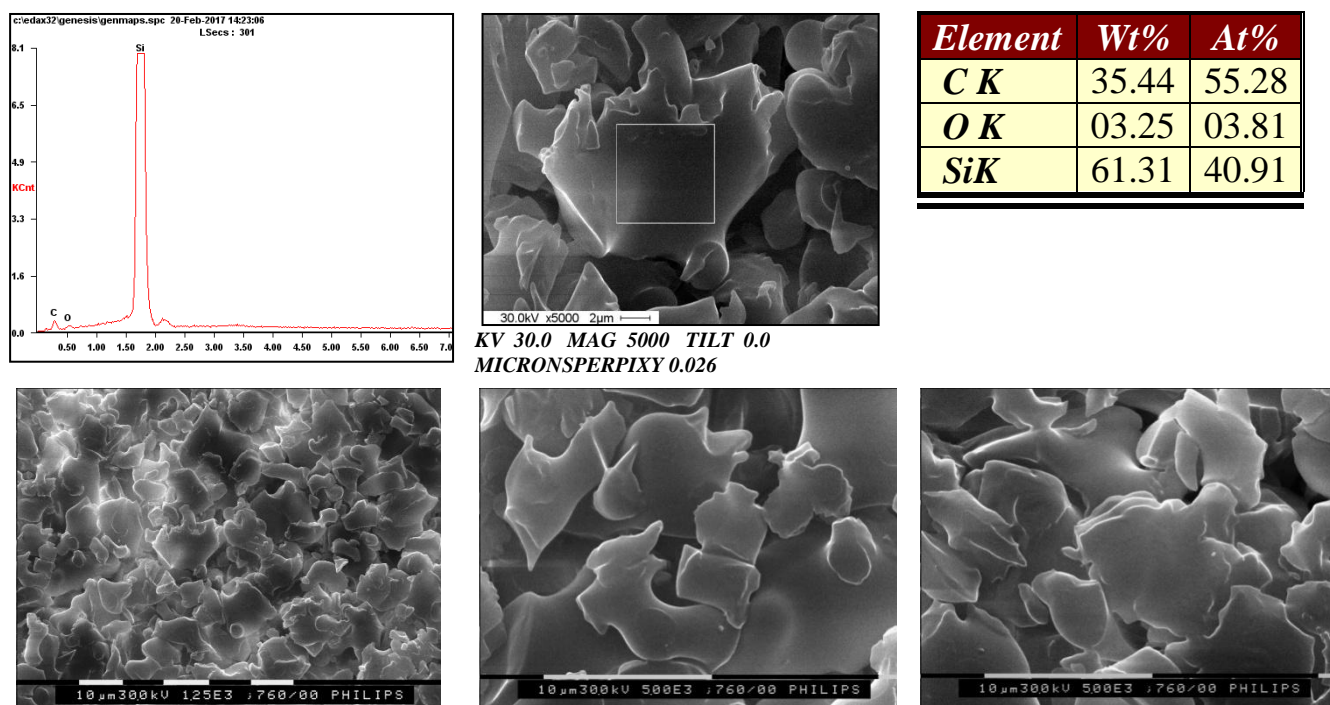


Рисунок 3.34 – Микрофотография поверхности и рентгеновский элементный микроанализ побочного продукта пиролиза НfКС

Рентгеновский элементный микроанализ СЭМ показал, что элементный состав побочного продукта, который образуется при разложении HfКС, соответствует карбиду кремния с небольшой примесью кислорода.

В результате пиролиза были получены образцы керамики на основе HfКС, представленные в табл. 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты пиролиза предкерамических HfКС

№	Наименование	Содержание Hf, мас. %	Керамический выход, мас. %	
			После пиролиза	ТГА аргон 1100 °С
1	с. 1 HfКС–1100(N ₂)	5,00	67,2	не опр.
2	с. 2 HfКС–900(N ₂)	5,38	75,5	не опр.
3	с. 1 HfКС–1100(Ar)	5,40	70,7	73,0
4	с. 5 HfКС–900(N ₂)	5,23	70,8	не опр.
5	с. 5 HfКС–1100(Ar)	5,13	73,4	74,5

Методом ПЭМ определены размеры и распределение гафнийсодержащих наночастиц в образцах керамики HfКС–1100(900) (табл. 3.10). На рис. 3.35 представлены результаты ПЭМ образца керамики из с. 1 HfКС–1100(N₂) (табл. 3.10).

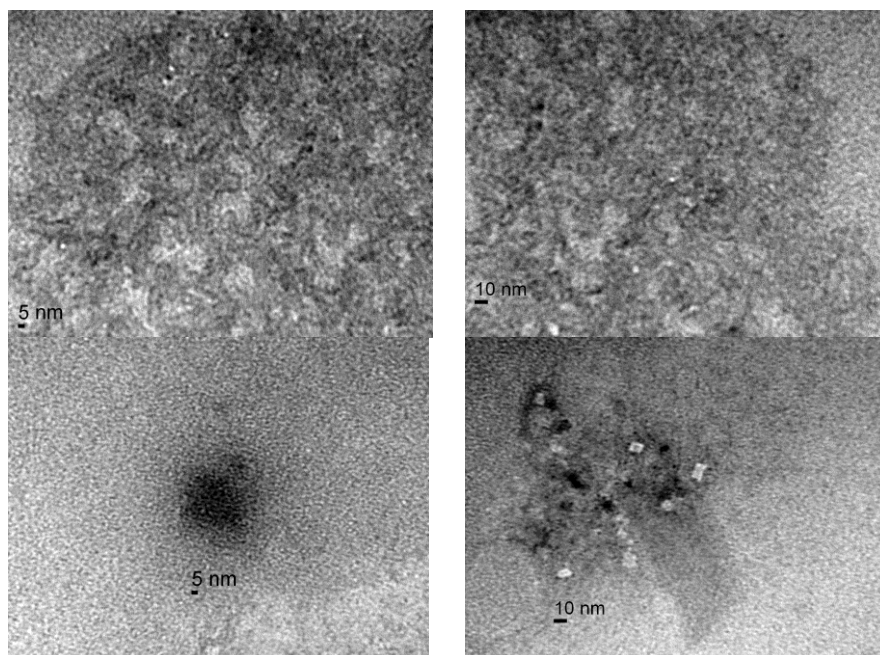


Рисунок 3.35 – Микрофотографии ПЭМ образца керамики с. 1 HfКС–1100(N₂)

Как видно из рис. 3.35 в образце присутствуют гафнийсодержащие частицы размеры, которых не превышают 5 нм.

На рис. 3.36 представлены сформировавшиеся гафнийсодержащие частицы размером 10–20 нм, которые достаточно равномерно распределены по всему объему образца керамики из с. 5 HfКС–1100(Ar) (табл. 3.10).

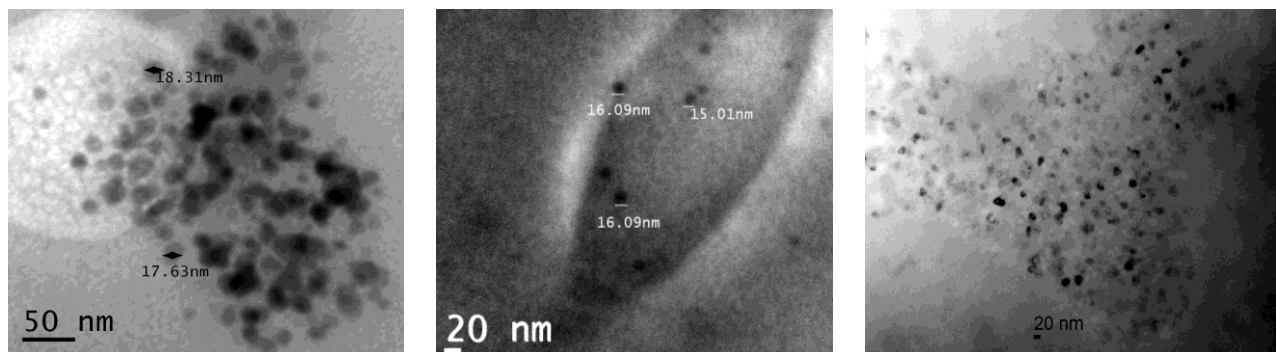


Рисунок 3.36 – Микрофотография ПЭМ образца с. 5 HfКС–1100(Ar)

Методом СЭМ определяли рентгеновский элементный микроанализ керамики из HfКС. В качестве примера приведены результаты СЭМ для образца с. 5 HfКС–1100(Ar) в аргоне. Картирование образца по распределению элементов указывает на их равномерное распределение (рис. 3.37) [154].

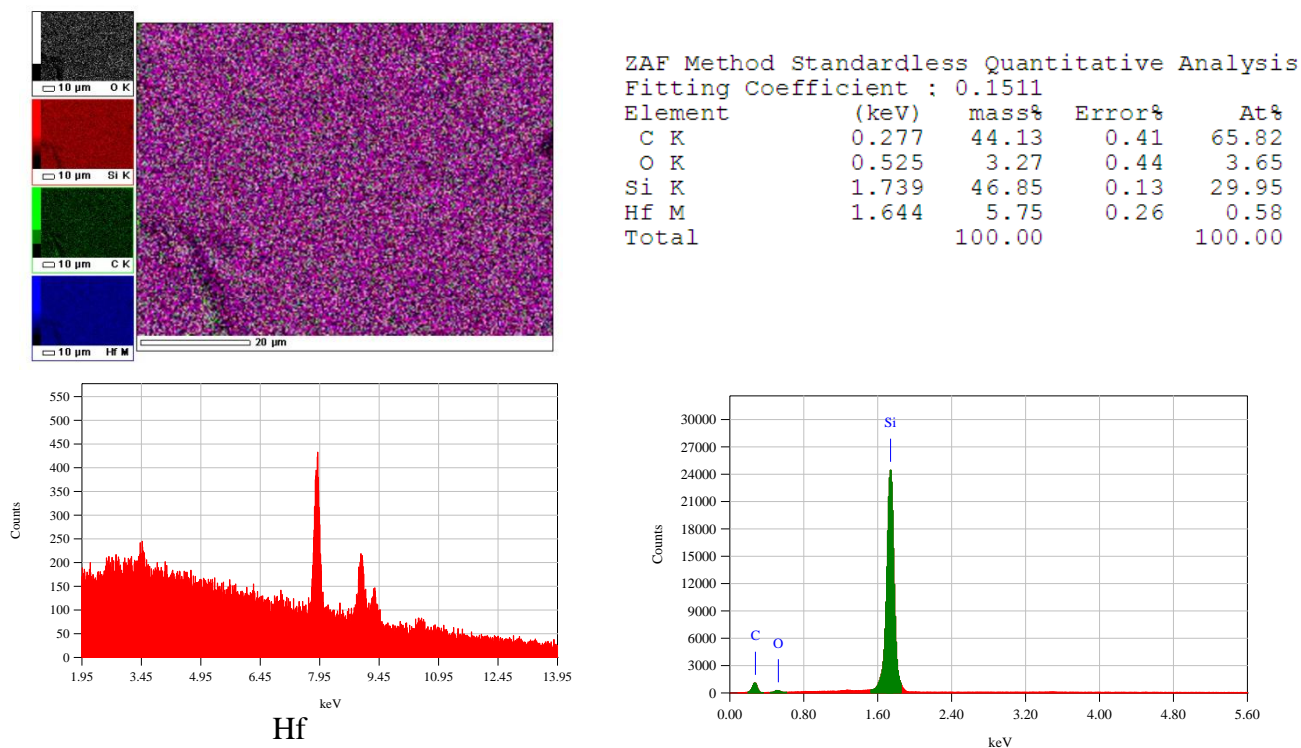


Рисунок 3.37 – Результаты СЭМ с рентгеновским элементным микроанализом и картированием с. 5 HfКС–1100(Ar) [154]

Дифрактограмма керамики HfKC–900(N₂) и HfKC–1100(Ar) (рис. 3.38) и результаты СЭМ (рис. 3.39) показывают образование нанокристаллической гафнийсодержащей карбидокремниевой керамики (размер кристаллитов D~2нм) (рис. 3.38).

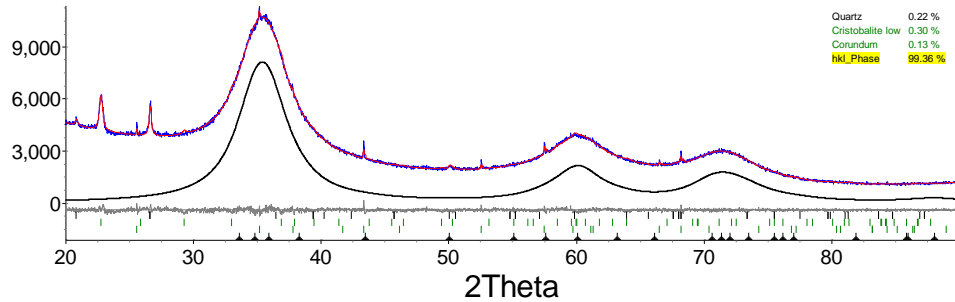
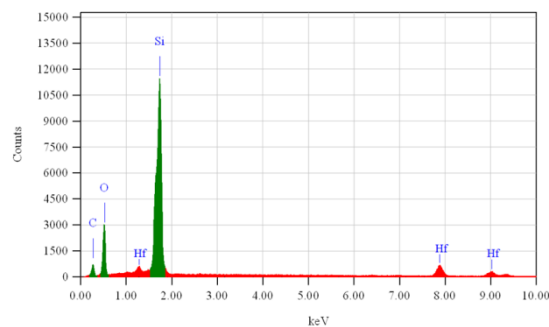


Рисунок 3.38 – Дифрактограмма образца керамики HfKC–900(N₂) и HfKC–1100(Ar). Красная кривая – расчетная, синяя – экспериментальная, серая – разностная

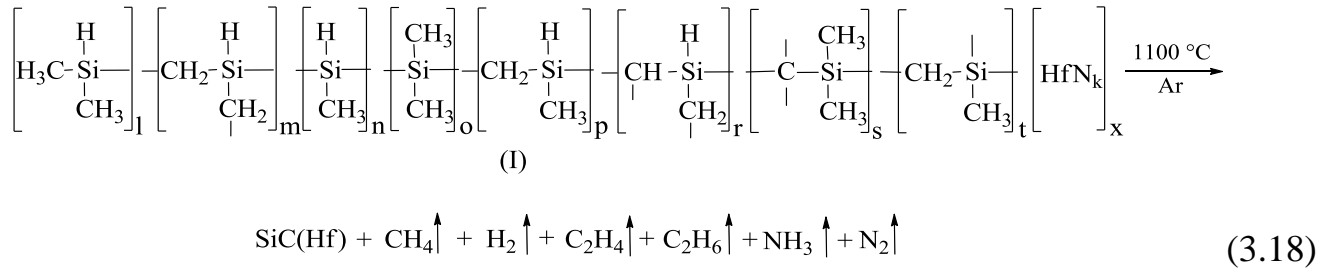
В образцах керамики HfKC–1100(900) в инертной атмосфере не было найдено известных кристаллических фаз соединений гафния. Это показывает, что гафний в исследуемых образцах находится в аморфном состоянии или присутствует в образце как внедренный в кристаллическую решетку основной фазы [153, 154, 189]. Наличие гафния подтверждается СЭМ с рентгеновским элементным микроанализом HfKC и образцов керамики HfKC–900(N₂) и HfKC–1100(Ar) (рис. 3.39) [155].



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis				ZAF Method Standardless Quantitative Analysis				ZAF Method Standardless Quantitative Analysis						
Fitting Coefficient : 0.1147				Fitting Coefficient : 0.1603				Fitting Coefficient : 0.1511						
Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Element	(keV)	mass%	Error%	At%
C K	0.277	55.83	0.14	75.43	C K	0.277	47.08	0.33	68.24	C K	0.277	44.13	0.41	66.42
O K	0.525	3.67	0.21	3.73	O K	0.525	5.26	0.40	5.72	O K	0.525	3.27	0.44	3.70
Si K	1.739	35.26	0.06	20.37	Si K	1.739	40.96	0.12	25.39	Si K	1.739	45.27	0.13	29.14
Hf M	1.644	5.24	0.16	0.48	Hf M	1.644	6.71	0.33	0.65	Hf M	1.644	7.34	0.36	0.74
Total		100.00		100.00	Total		100.00		100.00	Total		100.00		100.00
a				b				c						

Рисунок 3.39 – Рентгеновский элементный микроанализ: а – HfKC; б – керамика HfKC–900(N₂); в – керамика HfKC–1100(Ar) [155]

Таким образом, процесс термохимической трансформации НfКС в аргоне при 1100 °С можно представить следующей схемой 3.18:



Поскольку в образцах керамики НfКС–1100(Ar) не было найдено известных кристаллических фаз соединений гафния, их термообрабатывали 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 [155].

Рентгеновские исследования образцов керамики НfКС–1500(Ar), НfКС–1500(N₂) и НfКС–1500(Air) показали, что образцы поликристаллические, наблюдаемые в них фазы имеют наноразмерный характер, что выражено в сильном уширении линий, за исключением фазы углерода (рис. 3.40, линии 1,2,3) и фазы SiO₂ (рис. 3.40, линия 3).

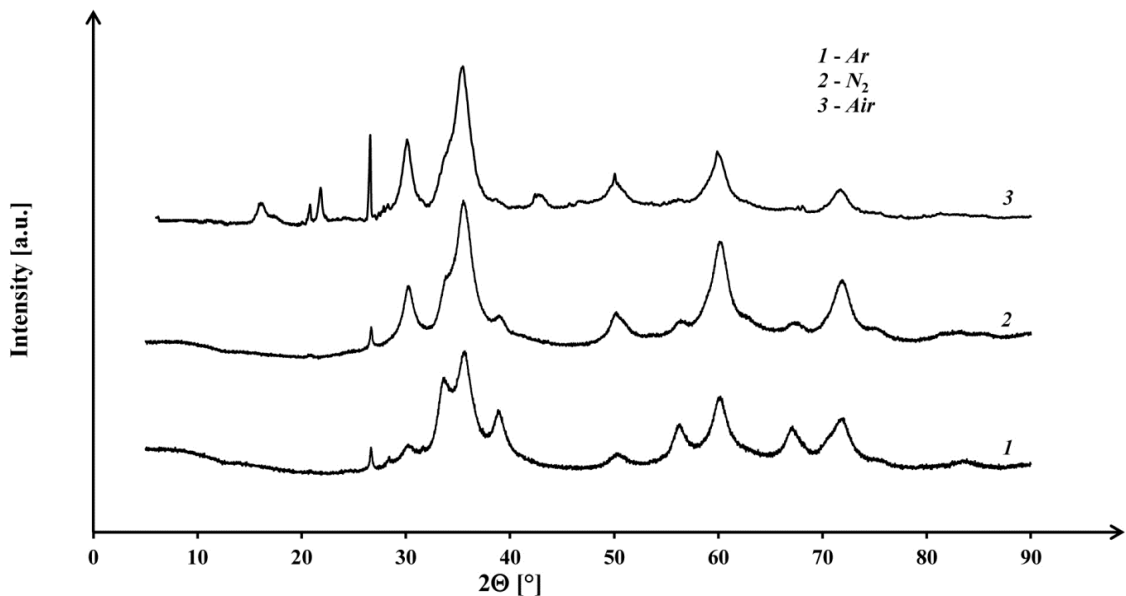


Рисунок 3.40 – Дифрактограммы образцов керамики НfКС–1500(Ar), НfКС–1500(N₂) и НfКС–1500(Air) [155]

Идентификация максимумов рентгеновской дифракции CuK_α излучения на образцах керамики HfKC-1500(Ar) , $\text{HfKC-1500(N}_2\text{)}$ и HfKC-1500(Air) в соответствии с базой порошковых дифракционных данных PDF-2 представлены в табл. 3.11 и 3.12.

Таблица 3.11 – Идентификация максимумов рентгеновской дифракции CuK_α излучения на образцах керамики HfKC-1500(Ar) и $\text{HfKC-1500(N}_2\text{)}$ в соответствии с базой порошковых дифракционных данных PDF-2: 26-1079; 29-1131; 39-1491; 8-342; 43-1017 [155]

2 θ	Индексы Миллера: hkl				
	C β -графит	SiC α -форма	HfC гексагональная форма	HfO ₂ тетрагональная форма	HfO ₂ моноклинная форма
26,65	003	–	–	–	–
28,32	–	–	–	–	1 1 1
30,13	–	–	–	1 1 1	–
31,67	–	–	–	–	1 1 1
33,59	–	–	1 1 1	–	–
35,67	–	102	–	–	–
38,86	–	–	200	–	–
50,6	–	–	–	220	220
56,11	–	–	220	–	–
60,2	–	110	–	–	–
66,93	–	–	311	–	–
72,01	–	116	–	–	–
74	–	203	–	–	–
83,5	–	–	400	–	–

Таблица 3.12 – Идентификация максимумов рентгеновской дифракции CuK_α излучения на образцах керамики HfKC-1500(Air) в соответствии с базой порошковых дифракционных данных PDF-2: 26-1079; 29-1131; 39-1491; 8-342; 42-1401 [155]

2 Θ	Индексы Миллера: hkl				
	C β -графит	SiC α -форма	HfC гексагональная форма	HfO ₂ тетрагональная форма	SiO ₂ орторомбическая форма
20.83	–	–	–	–	2 2 0
21.83	–	–	–	–	0 0 4
26.65	003	–	–	–	–
30.26	–	–	–	1 1 1	–
33.59	–	–	1 1 1	–	–
35.67	–	1 0 2	–	–	–
38.86	–	–	2 0 0	–	–
39.44	–	–	–	–	2 2 6
43.42	–	–	–	–	4 4 2
46.17	–	–	–	–	8 2 0
50.07	–	–	–	–	6 2 6
50.23	–	–	–	2 2 0	–
54.62	–	–	–	–	4 4 6
56.11	–	–	2 2 0	–	–
60.2	–	1 1 0	–	–	–
66.93	–	–	3 1 1	–	–
72.01	–	1 1 6	–	–	–
74	–	2 0 3	–	–	–
83.5	–	–	4 0 0	–	–

В образцах керамики HfKC-1500(Ar) , $\text{HfKC-1500(N}_2\text{)}$ и HfKC-1500(Air) наблюдаются фазы карбидов гафния и кремния, а также углерода и SiO_2 . Фазовый состав образцов керамики HfKC-1500(Ar) , $\text{HfKC-1500(N}_2\text{)}$ и HfKC-1500(Air) рассчитанный по дифрактограммам (рис. 3.40) представлен в табл. 3.13.

Таблица 3.13 – Фазовый состав образцов керамики HfKC–1500(Ar), HfKC–1500(N₂) и HfKC–1500(Air) [155]

Тип фазы	Кристаллическая решетка (международный символ)	Параметры ячейки (Å)	Фазовый состав (об. %)		
			HfKC–1500(Ar)	HfKC–1500(N ₂)	HfKC–1500(Air)
C	ромбоэдрическая (R <i>m</i>)	$a = 2.46$ $c = 10.04$	0,31	0,4	1,95
SiC	гексагональная (P _{63mc})	$a = 3.07$ $c = 15.08$	94,96	95,18	94,63
HfC	кубическая (Fm $\bar{3}m$)	$a = 4.64$	4,23	3,05	1,22
HfO ₂	тетрагональная (P _{42/nmc})	$a = 5.14$ $c = 5.25$	0,47	1,37	1,47
	моноклинная (P _{21/c})	$a = 5.12$ $b = 5.18$ $c = 5.29$ $\beta = 99.3$	0,03	–	–
SiO ₂	орторомбическая (F)	$a = 17.09$ $b = 9.93$ $c = 16.3$	–	–	0,73

Рентгеновские исследования образцов керамики HfKC–1500(вакуум) показали, что основными фазами являются карбиды гафния и кремния: HfC (PDF-2 [39-1491]) и SiC (PDF-2 [29-1131]), а неидентифицированные пики относятся к материалу держателя (рис. 3.41).

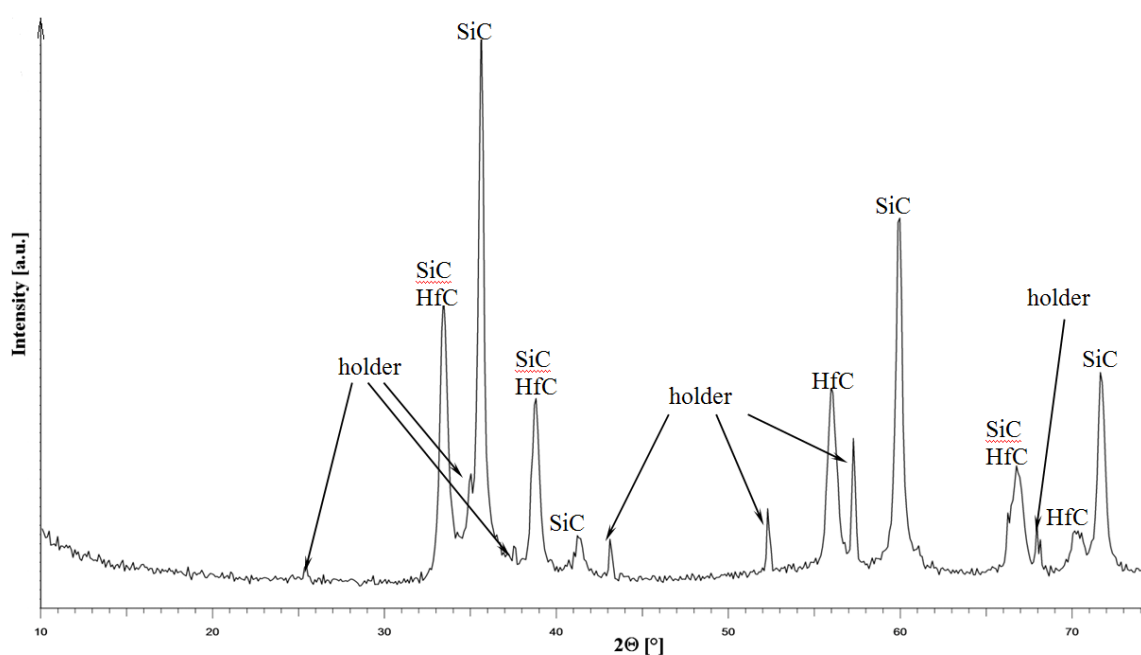


Рисунок 3.41 – Дифрактограмма образцов керамики HfKC–1500(вакуум) [155]

Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ образцов керамики HfКC–1500(вакуум) представлены на рис. 3.42.

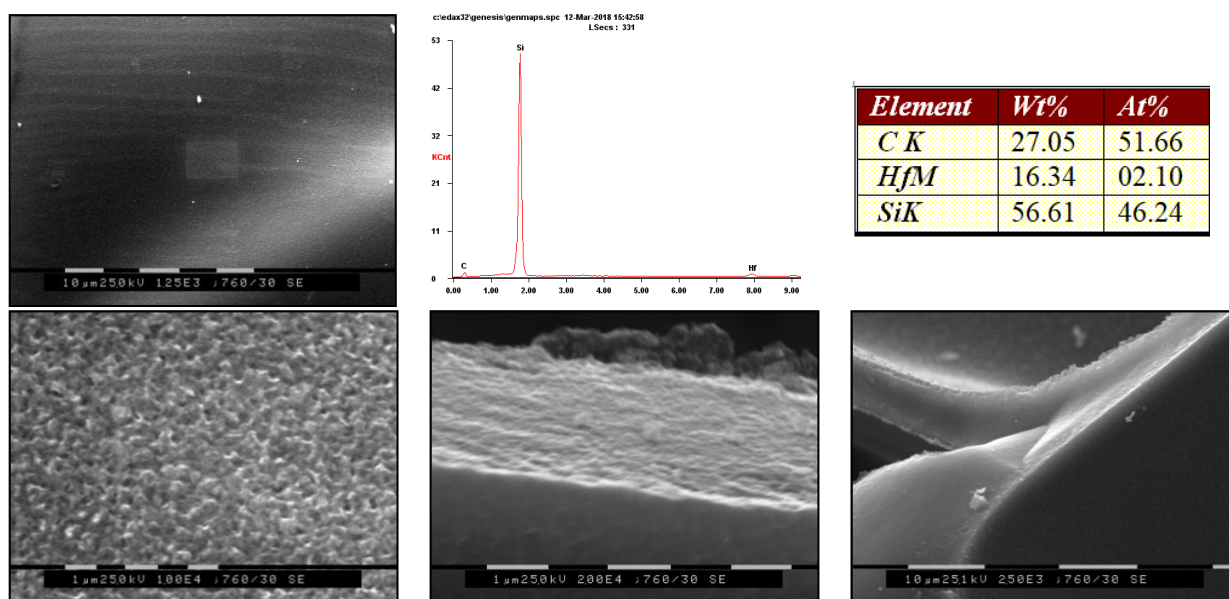


Рисунок 3.42 – Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ образцов керамики HfКC–1500(вакуум) [155]

Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ образцов керамики HfКC–1500(Ar) представлены на рис. 3.43.

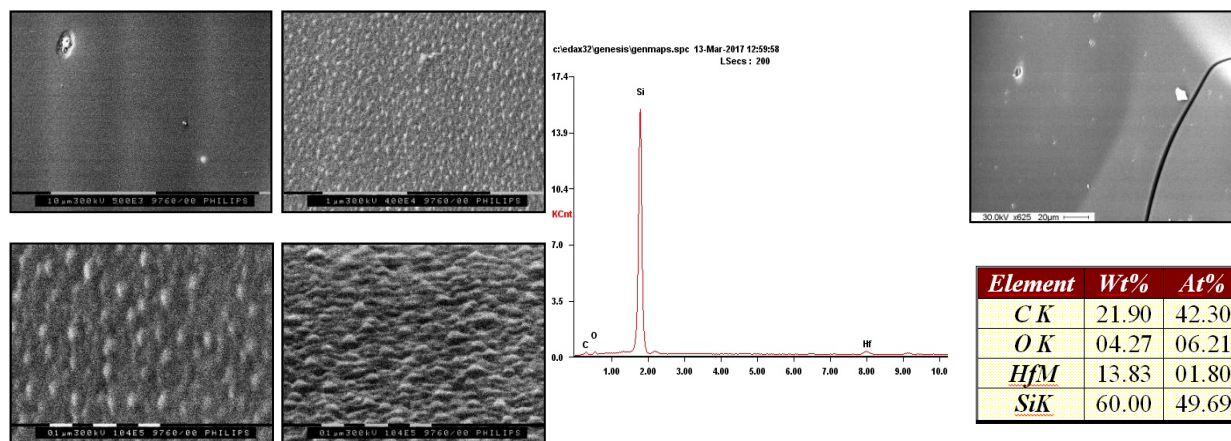


Рисунок 3.43 – Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ образцов керамики HfКC–1500(Ar) [155]

Представленные на рис. 3.42, 3.43 данные полностью соответствуют результатам рентгеновских исследований образцов керамики HfКC–1500(вакуум) (рис. 3.41) и HfКC–1500(Ar) (табл. 3.13).

Интересные результаты были получены при исследовании морфологии

поверхности и рентгеновского элементного микроанализа образцов керамики HfКС–1500(N₂) (рис. 3.44).

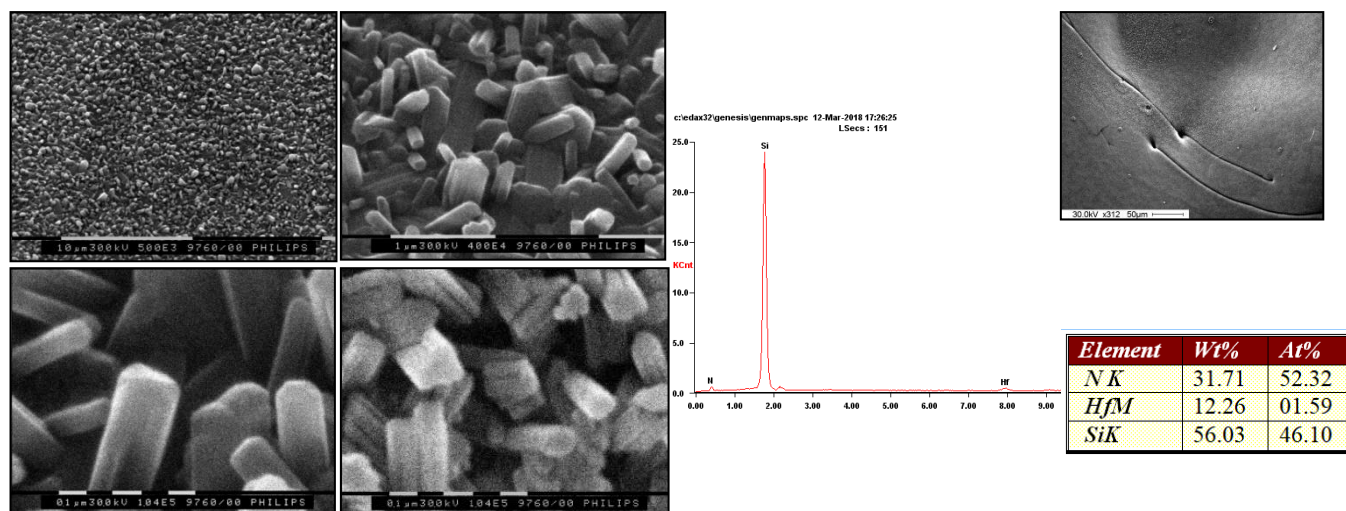


Рисунок 3.44 – Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ образцов керамики HfКС–1500(N₂) [155]

Установлено, что пиролиз при 1500 °С керамики HfКС–1100(Ar) в атмосфере азота приводит к образованию на поверхности нитрида кремния (рис. 3.44), при этом данные СЭМ для растертого в порошок образца керамики HfКС–1500(N₂) (рис. 3.45) соответствуют результатам рентгенодифракционных исследований HfКС–1500(N₂) (табл. 3.13).

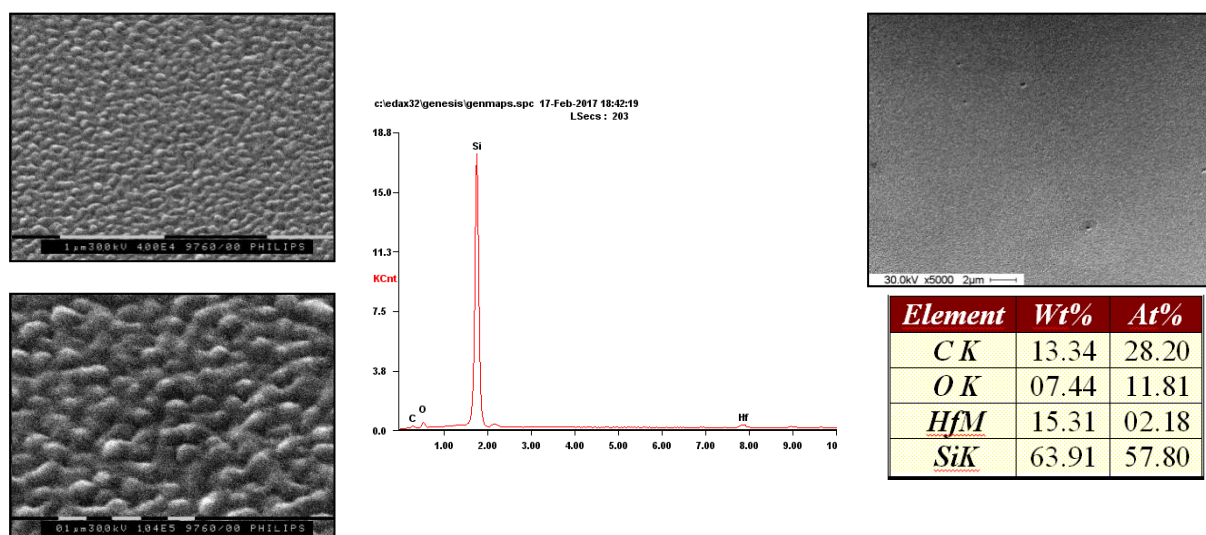


Рисунок 3.45 – Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ растертого в порошок образца керамики HfКС–1500(N₂) [155]

Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ образца керамики HfКС–1500(Air) представлены на рис. 3.46.

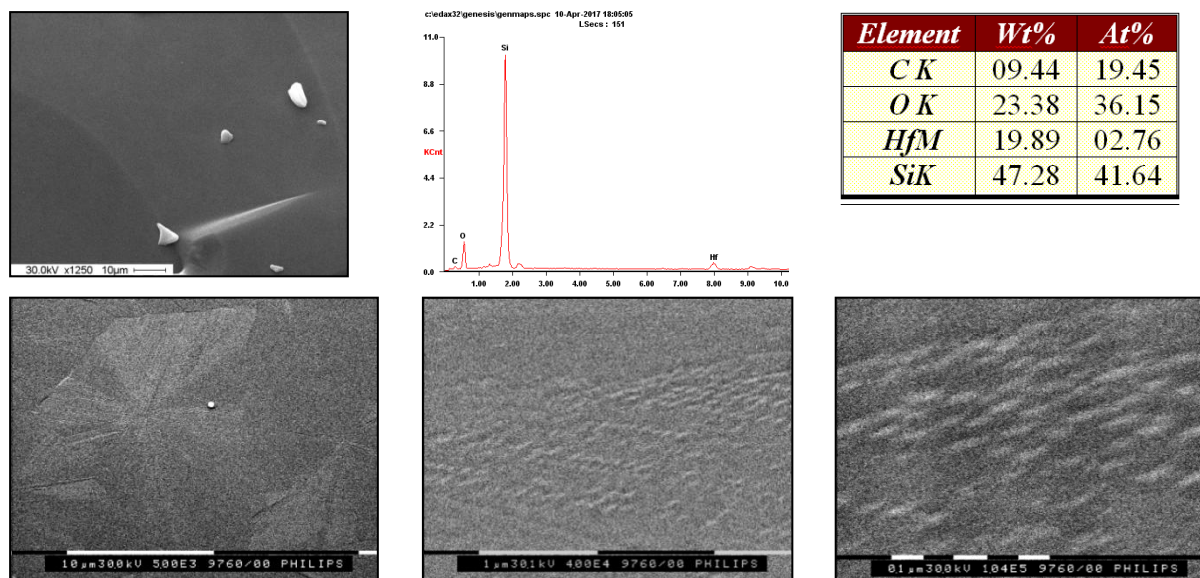


Рисунок 3.46 – Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ керамики HfКС–1500(Air) [155]

Пиролиз керамики HfКС–1100(Ar) при 1500 °С на воздухе приводит к образованию на поверхности оксидов гафния и кремния (рис. 3.46), а данные СЭМ для растертого в порошок образца керамики HfКС–1500(Air) (рис. 3.47) соответствуют результатам рентгенодифракционных исследований образца керамики HfКС–1500(Air) (табл. 3.13).

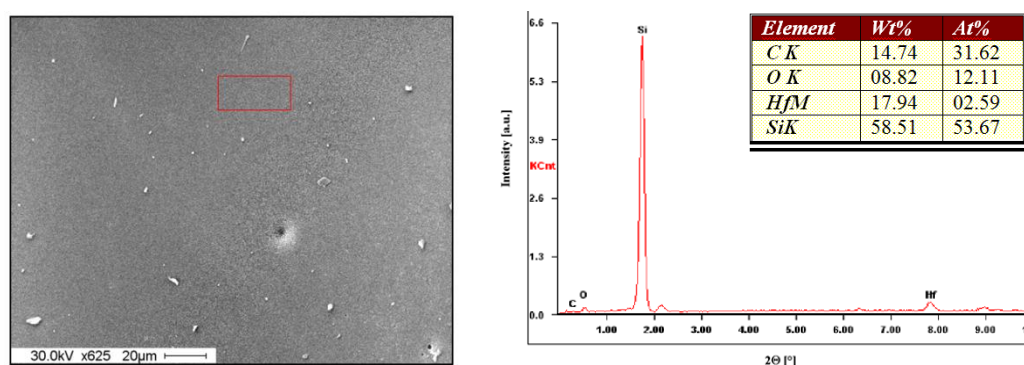
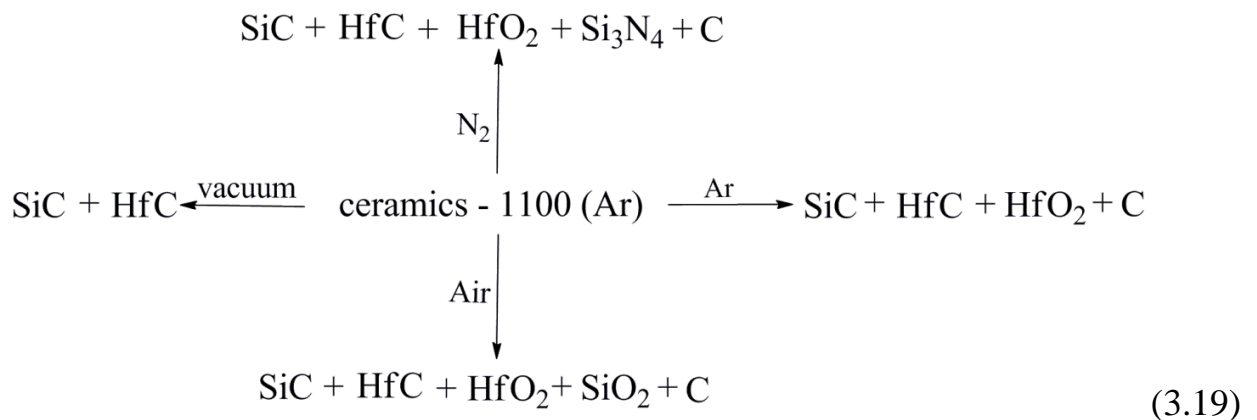


Рисунок 3.47 – Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ порошка образца керамики HfКС–1500(Air) [155]

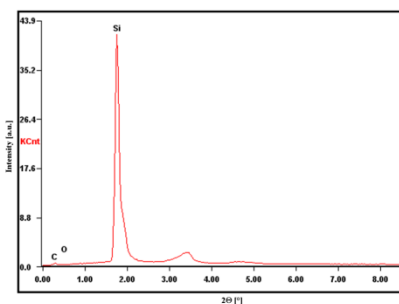
Анализируя результаты РФА можно утверждать, что термохимическая трансформация керамики HfКС–1100(Ar) при 1500 °С вне зависимости от среды

приводит к образованию поликристаллической карбидокремниевой керамики α -SiC с гексагональной ($P6_3mc$) кристаллической решеткой, α -SiC модифицированной карбидом гафния; наблюдаемые фазы имеют наноразмерный характер. Необходимо отметить активность HfКC к следам кислорода. Об этом свидетельствует образование оксидов гафния как дополнительных фаз в процессе термохимической трансформации при 1500 °C в аргоне и азоте. Причем среда, в которой проводят термохимическую трансформацию, оказывает влияние только на поверхностный слой получаемой керамики. Именно поэтому при термохимической трансформации при 1500 °C в азоте на поверхности образуются в качестве дополнительных фаз нитрид кремния и углерод, а на воздухе – фазы SiO₂ и углерода.

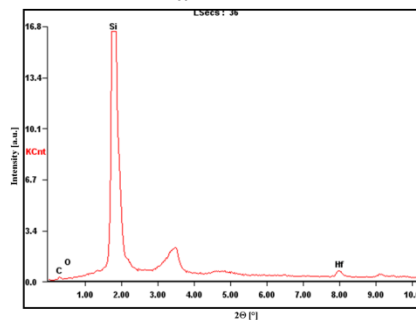
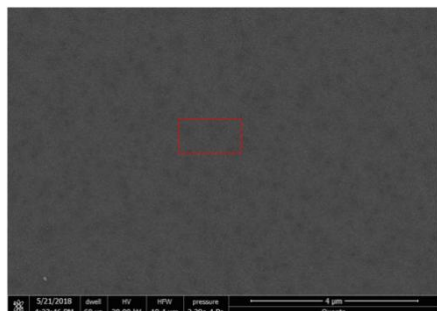
В общем виде процесс термохимической трансформации керамики HfКC–1100(Ar) при 1500 °C в различных средах: аргоне, азоте, вакууме, воздухе можно представить схемой 3.19 [155]:



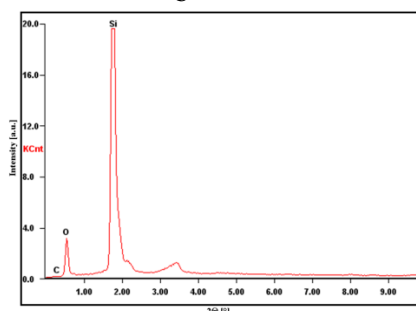
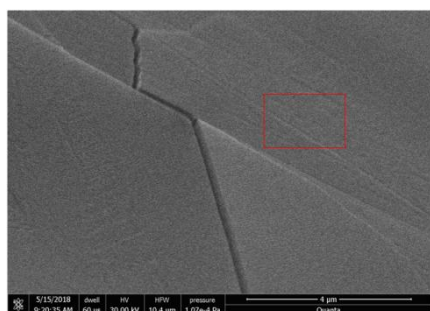
Образцы керамики на основе ПКC {керамика ПКC–1100(Ar)} и на основе HfКC {керамика HfКC–1100(Ar)} были испытаны на устойчивость к окислению. Образцы керамики ПКC–1100(Ar) и керамики HfКC–1100(Ar) подвергали термообработке при 1500 °C в течение 3 часов на воздухе. Результаты испытаний согласно СЭМ представлены на рис. 3.48.



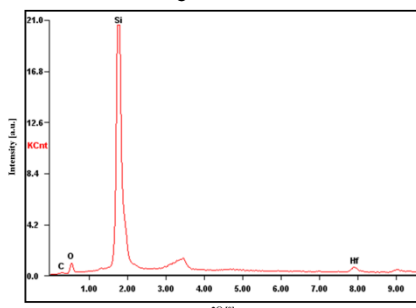
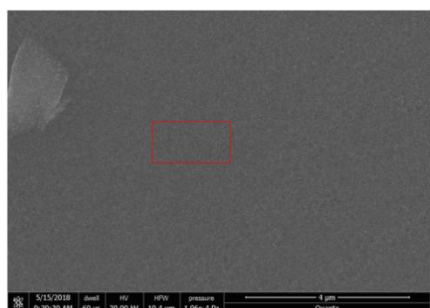
Element	Wt%	At%
C K	37.00	57.35
O K	01.77	02.06
Si K	61.23	40.59



Element	Wt%	At%
C K	23.24	41.54
O K	00.85	01.14
Si K	74.83	57.19
Hf L	01.08	00.13



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



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

Рисунок 3.48 –Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ керамического образца: а – ПКС–1100(Ar); б – HfKC–1100(Ar); с – ПКС–1500(Air); д – HfKC–1500(Air) [155]

Анализируя данные, представленные на рис. 3.48, 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. 3.48d).

В результате исследования процесса термохимической трансформации HfKC–1100(Ar) и HfKC–1500(Ar), HfKC–1500(N₂), HfKC–1500(Air), HfKC–

где $R = CH_3$;

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

ТаКС представляют собой твердые хрупкие олигомеры коричневого цвета, растворимые в толуоле и гексане. Средняя молекулярная масса синтезированных ТаКС по данным ГПХ составляла 1400–1600; температура каплепадения находилась в интервале от 270 до 310 °С.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) и характеристические температуры (t_1, t_2, t_3) ТаКС приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14 – Характеристические температуры и ММР ТаКС

№	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
1	210	250	310	1480	3640	7750	2,45
2	185	210	275	1390	3140	7750	2,26
3	165	210	270	1440	3380	9770	2,34
4	180	225	290	1600	4000	9095	2,50
5	не волокнообразующий			1430	3000	5795	2,09

3.2.2 Физико-химические исследования танталкарбосиланов

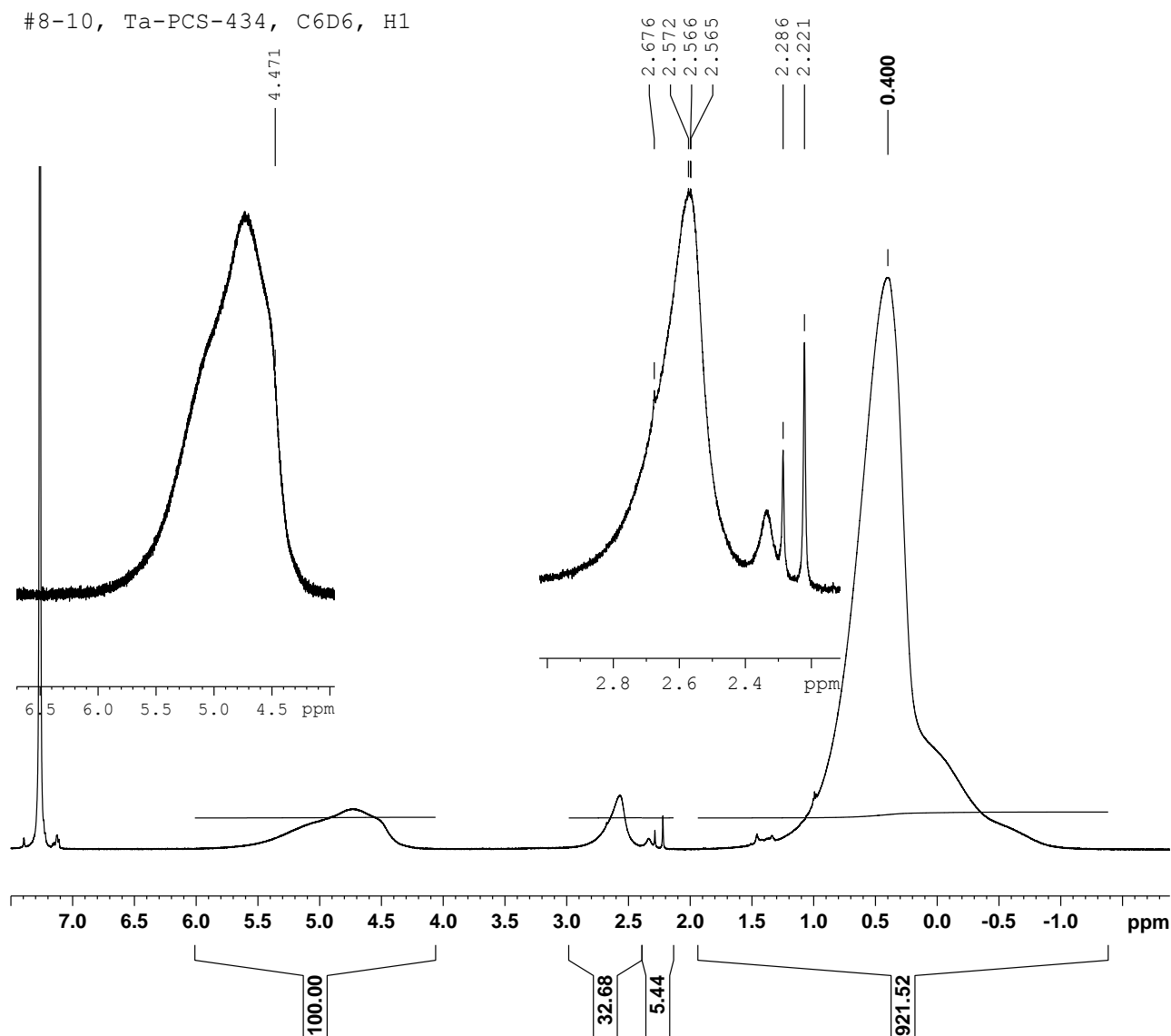
Также как $HfКС$, синтезированные ТаКС рентгеноаморфны, однако, приведенный химический состав и основные структурные звенья олигомерной молекулы в формуле (I) подтверждаются данными физико-химических исследований (ЯМР 1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК, ГПХ, ТГА, ДСК, СЭМ и элементный анализ).

Спектр ЯМР 1H ТаКС (рис. 3.49) содержит два широких несимметричных сигнала, характерных для спектра поликарбосиланов [183]. Первый сигнал с центром около 0,4 м.д. с двумя небольшими слабо выраженными предплечьями относится к протонам групп $SiCH_3$, $SiCH$ и $SiCH_2$. Второй в области (4,0...5,8 м.д.) обусловлен резонансом протонов групп SiH с различным окружением.

Кроме того, наблюдается сигнал при $\sim 2,6$ м.д., характерный для протонов метильных групп при азоте.

Спектр ЯМР ^{13}C ТаКС (рис. 3.50), кроме характерного для поликарбосиланов, широкого сигнала при $\sim 4,0$ м.д., содержит уширенный сигнал при $38,1$ м.д., обусловленный резонансом атомов углерода метильных групп, связанных с атомом азота.

В спектре ЯМР ^{29}Si ТаКС (рис. 3.51) наблюдаются три сигнала: первый в области $0,01 - 0,3$ м.д. обусловлен резонансом атомов кремния, связанных с четырьмя атомами углерода SiC_4 , второй при $-16,7 \dots -17,1$ м.д. принадлежит атомам кремния, связанным с тремя атомами углерода и одним атомом водорода SiC_3H . Третий широкий минорный сигнал при $-38 \dots -39$ м.д. относится к резонансу атомов кремния в пяти- и шестичленных циклах. Кроме того, в ЯМР спектре ^{29}Si ТаКС появляется сигнал при $5,7$ м.д., который можно отнести к резонансу атомов кремния, связанных с атомом азота.



Current Data Parameters
 NAME GALYA_8_10
 EXPNO 2
 PROCNO 1

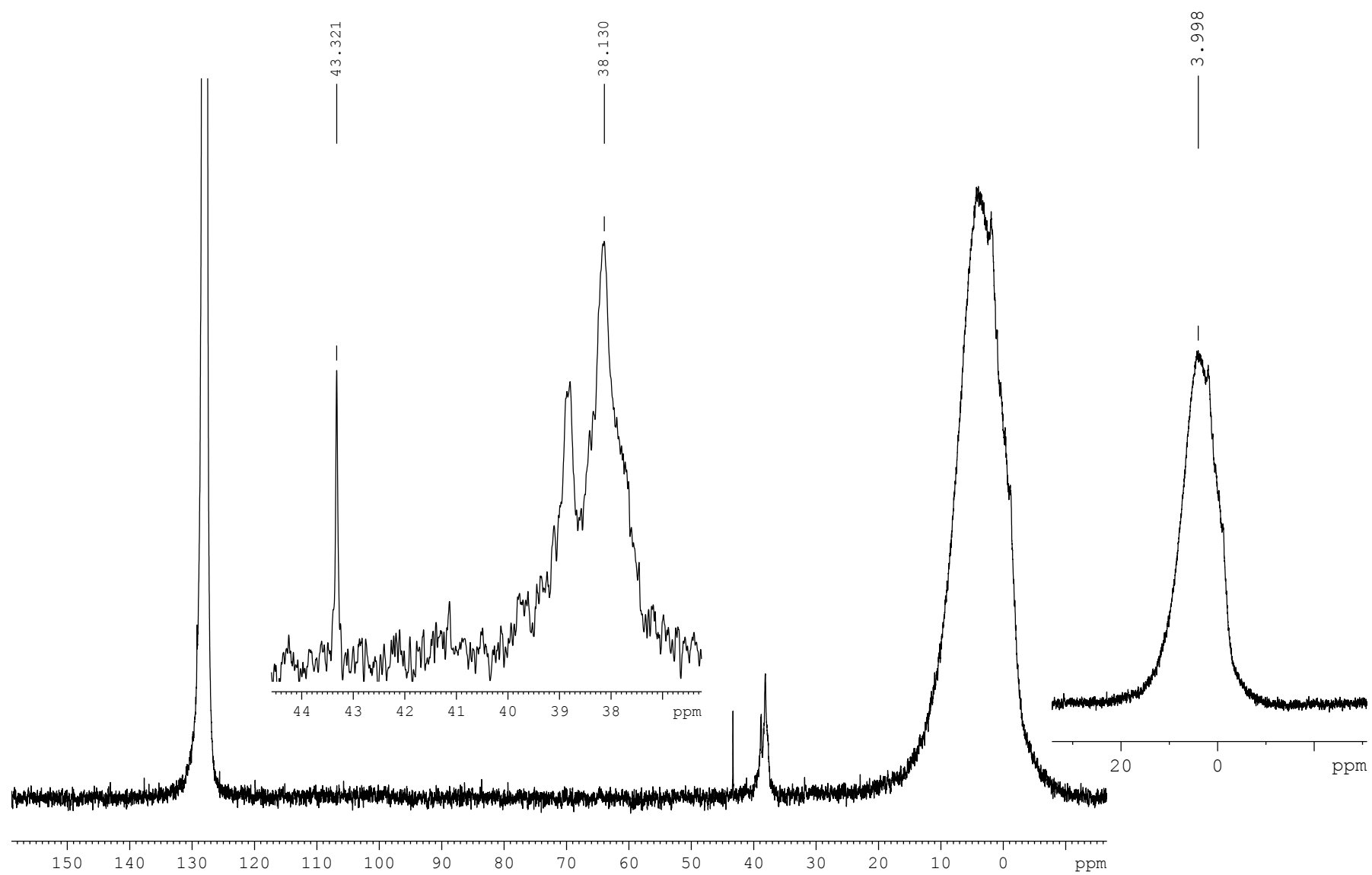
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20100611
 Time_ 14.57
 INSTRUM AV600GNICHTEOS
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT C6D6
 NS 32
 DS 0
 SWH 9615.385 Hz
 FIDRES 0.293438 Hz
 AQ 1.7040380 sec
 RG 101.6
 DW 52.000 usec
 DE 6.00 usec
 TE 303.0 K
 D1 3.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 12.80 usec
 PL1 4.00 dB
 SFO1 600.1318000 MHz

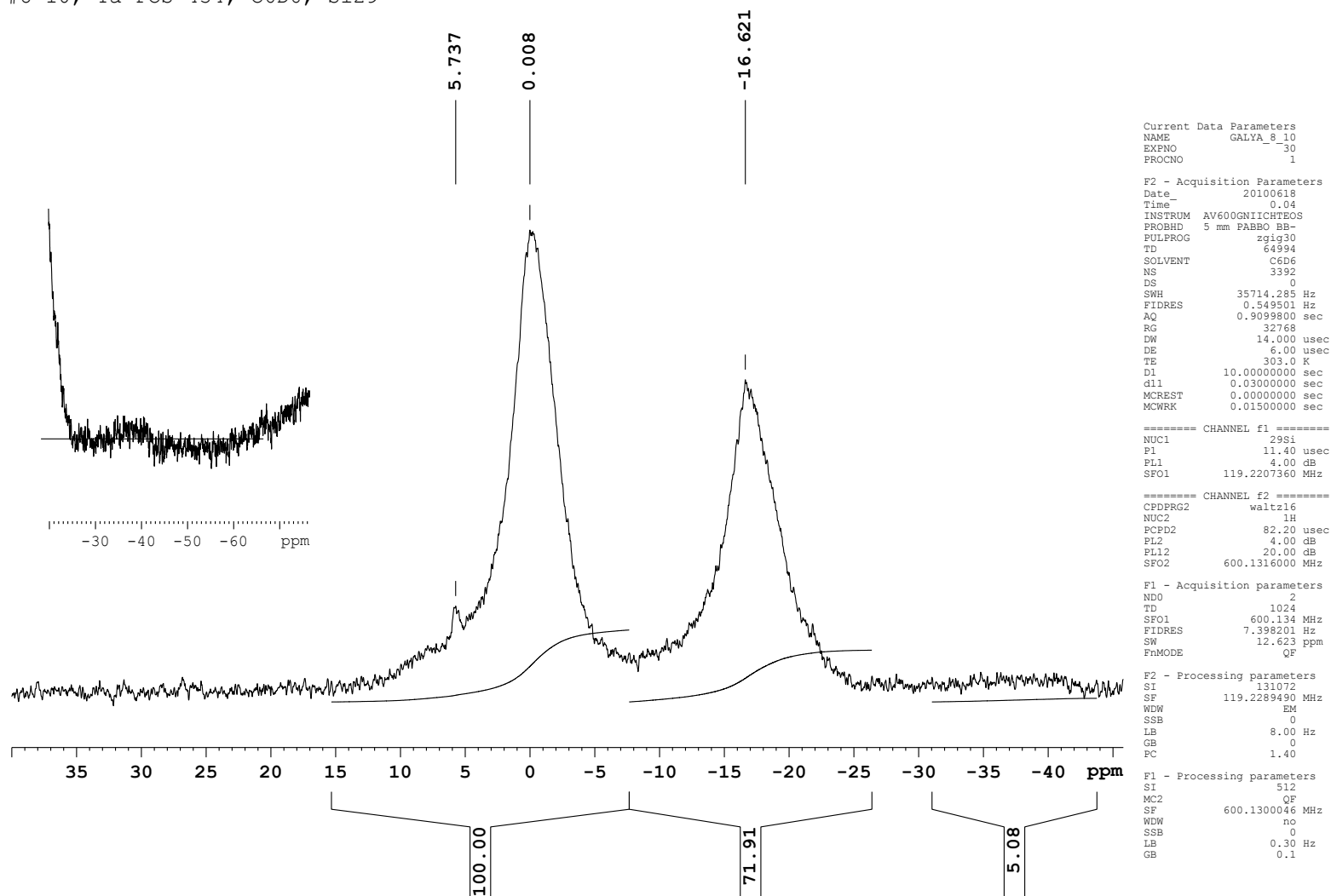
F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 600.1300000 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

Рисунок 3.49 – Типичный спектр ЯМР ^1H ТаКС

#8-10, Ta-PCS-434, C6D6, C13{H1}, AVANCE_600, NBBO

Рисунок 3.50 – Типичный спектр ЯМР ^{13}C ТаКС

#8-10, Ta-PCS-434, C6D6, Si29

Рисунок 3.51 – Типичный спектр ЯМР ^{29}Si ТаКС

В ИК спектрах ТаКС наблюдаются полосы поглощения в области 828, 1253, 1408 cm^{-1} (Si-CH₃), 1021 и 1357 cm^{-1} (Si-CH₂-Si), 2100 cm^{-1} (Si-H), а также 2897 и 2951 cm^{-1} (C-H), аналогичные полосы поглощения имеются в ИК- спектре любого олиго(поли)метилкарбосилана [183]. При регистрации спектра ТаКС в виде таблеток с KBr (рис. 3.52), в отличие от карбосиланов, наблюдалась широкая полоса поглощения малой интенсивности в области 3436 cm^{-1} (OH), которая, как и в случае гафнийкарбосиланов, вероятно, связана с меньшей гидролитической устойчивостью танталкарбосиланов по сравнению с карбосиланами и, как следствие, захватом влаги из воздуха, при приготовлении образца для анализа.

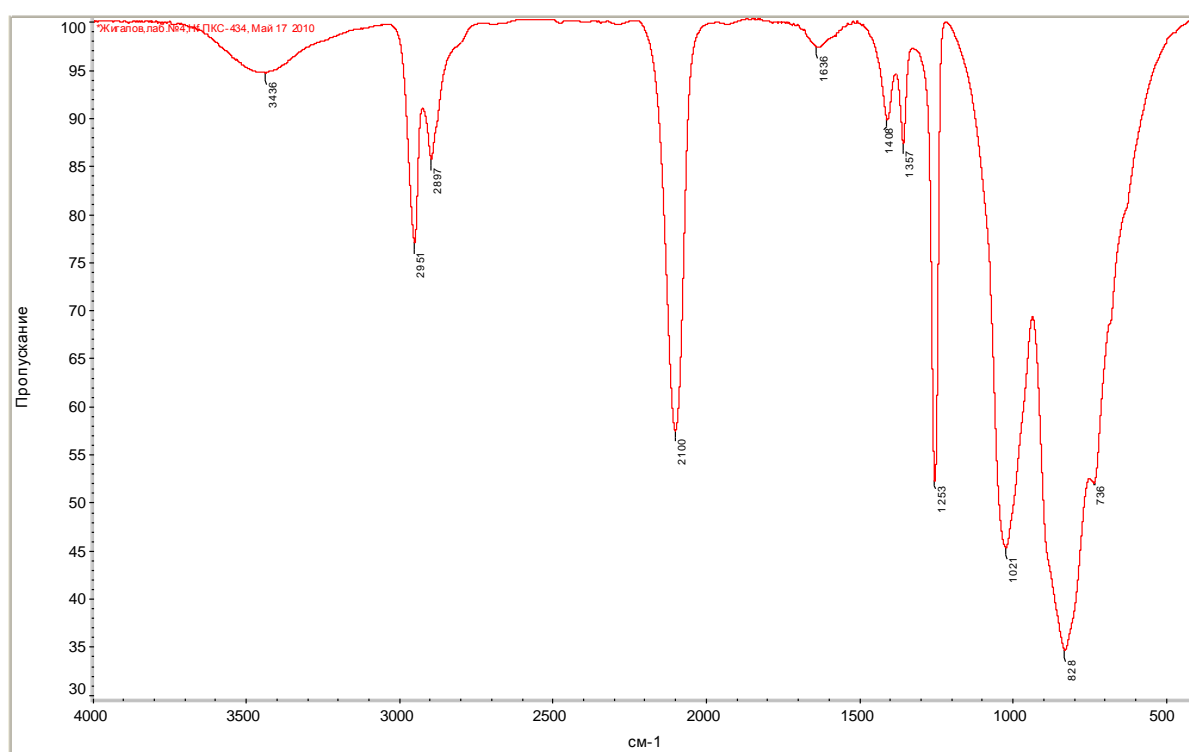


Рисунок 3.52 – ИК- спектр ТаКС (таблетки с KBr)

Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ ТаКС приведены на рис. 3.53.

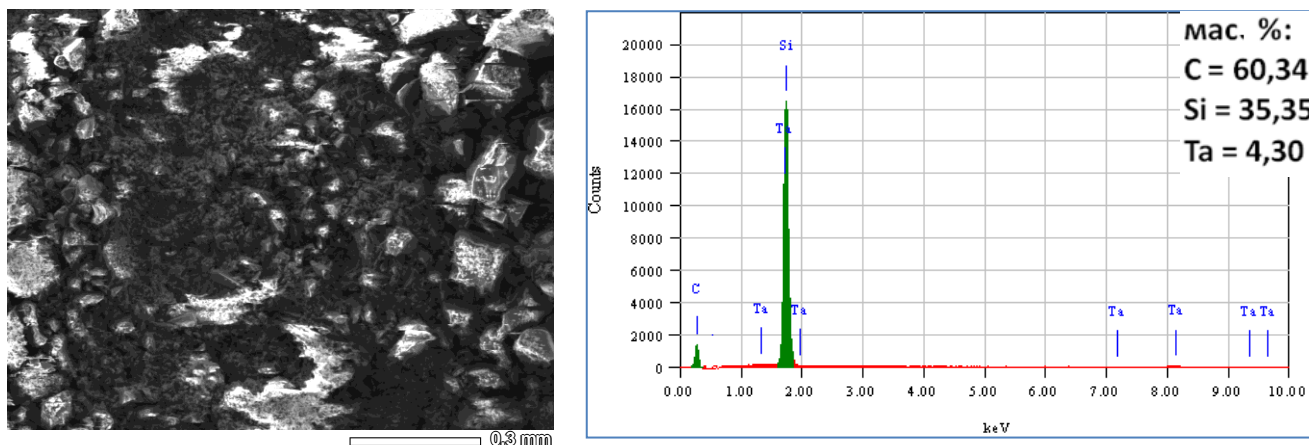


Рисунок 3.53 – Микрофотографии СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ с. 3 ТаКС (табл. 3.15)

Исследование распределения танталсодержащих частиц по объему образца ТаКС методом ПЭМ показывает, что вышеназванные наночастицы с размерами менее 5 нм равномерно распределены по всему объему образца, причем частицы окружены полимерной матрицей, что доказывает образование наноструктуры ТаКС (рис. 3.54) [153].

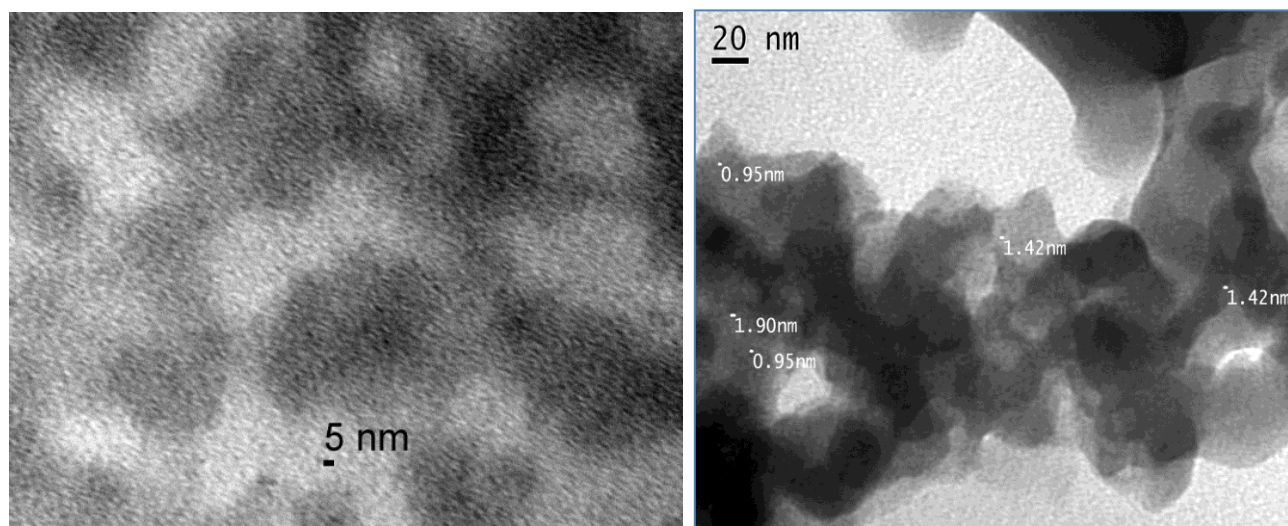


Рисунок 3.54 – Микрофотография ПЭМ с. 1 ТаКС (табл. 3.15)

Результаты элементного анализа и среднечисловая молекулярная масса ТаКС представлены в табл. 3.15.

Таблица 3.15 – Результаты элементного анализа и молекулярная масса ТаКС

№	Эмпирическая формула	M _n (ГПХ)	Найдено, мас. %							Si- H, мас. %	C, мас. % (ТГА)
			C	H	Si	Ta	N	O	N/Ta		
1	SiC _{1.90} Ta _{0.018} N _{0.046} H _{4.92} O _{0.14}	1480	36,71	8,01	45,28	5,24	1,04	3,72	2,57	0,62	78,52
2	SiC _{1.65} Ta _{0.014} N _{0.082} H _{4.96} O _{0.49}	1390	30,76	7,78	43,60	3,91	1,79	12,16	5,92	0,63	80,23
3	SiC _{1.84} Ta _{0.014} N _{0.041} H _{4.80} O _{0.34}	1440	34,69	7,63	44,20	4,09	0,90	8,49	2,84	0,63	79,99
4	SiC _{1.57} Ta _{0.014} N _{0.041} H _{4.50} O _{0.56}	1600	29,62	7,17	44,30	3,92	0,90	14,09	2,97	0,58	91,06
5	SiC _{1.72} Ta _{0.055} N _{0.084} H _{5.56} O _{1.16}	1430	24,58	6,70	33,50	11,71	1,41	22,10	1,56	0,54	93,66

3.2.3 Термохимическая трансформация танталкарбосиланов

Исследовали процесс термохимической трансформации ТаКС в SiC керамику, модифицированную соединениями тантала в атмосфере аргона до 1100 °С (ТГА) и до 1450 °С (ДТА/ДСК/ТГ с капиллярным квадрупольным масс-спектрометром), а затем проводили пиролиз ТаКС при 1100 °С и 1500 °С с целью получения образцов керамики.

На рис. 3.55 приведены данные ТГА образца ТаКС с. 1 (табл. 3.15) до 1100 °С при различных скоростях нагрева (5, 10, 20 °С/мин.), полученные в атмосфере аргона. Результаты показали, что выход керамического остатка ТаКС после пиролиза зависит от скорости нагрева. Было установлено, что наибольший выход керамического остатка наблюдается при скорости нагрева 10 °С/мин. Керамические выходы ТаКС–1100(Ar) при различных скоростях нагрева приведены в табл. 3.16.

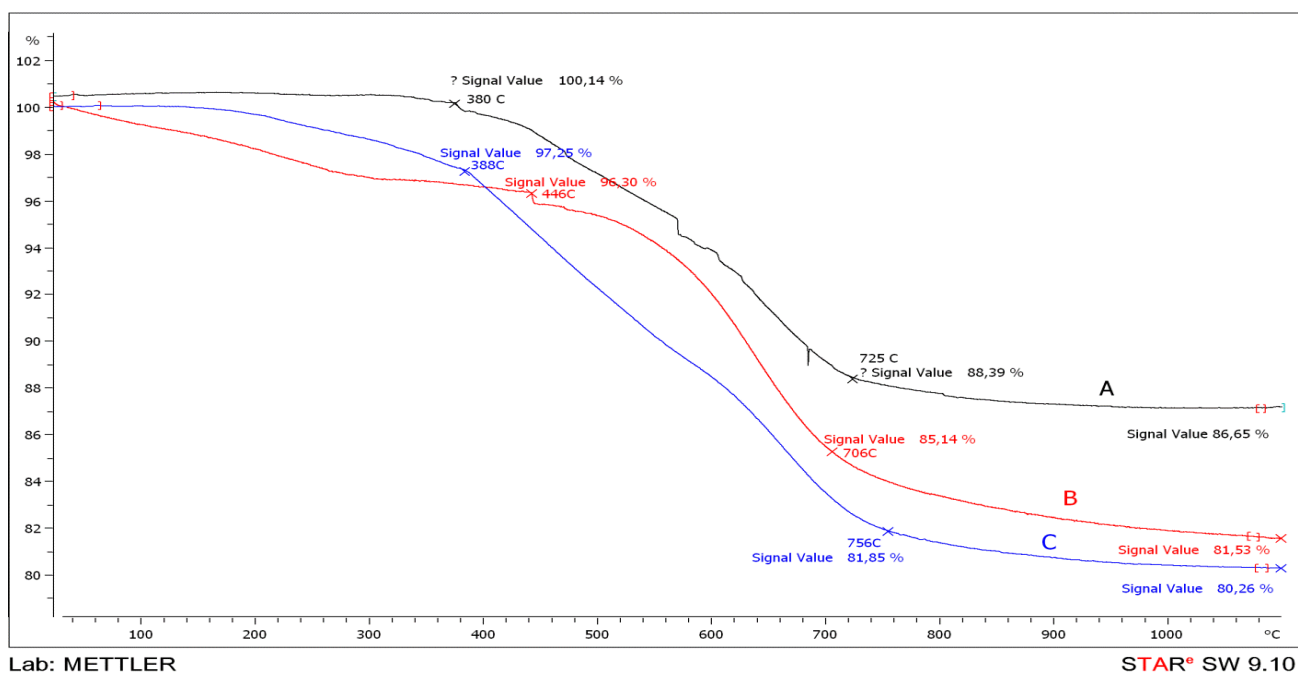
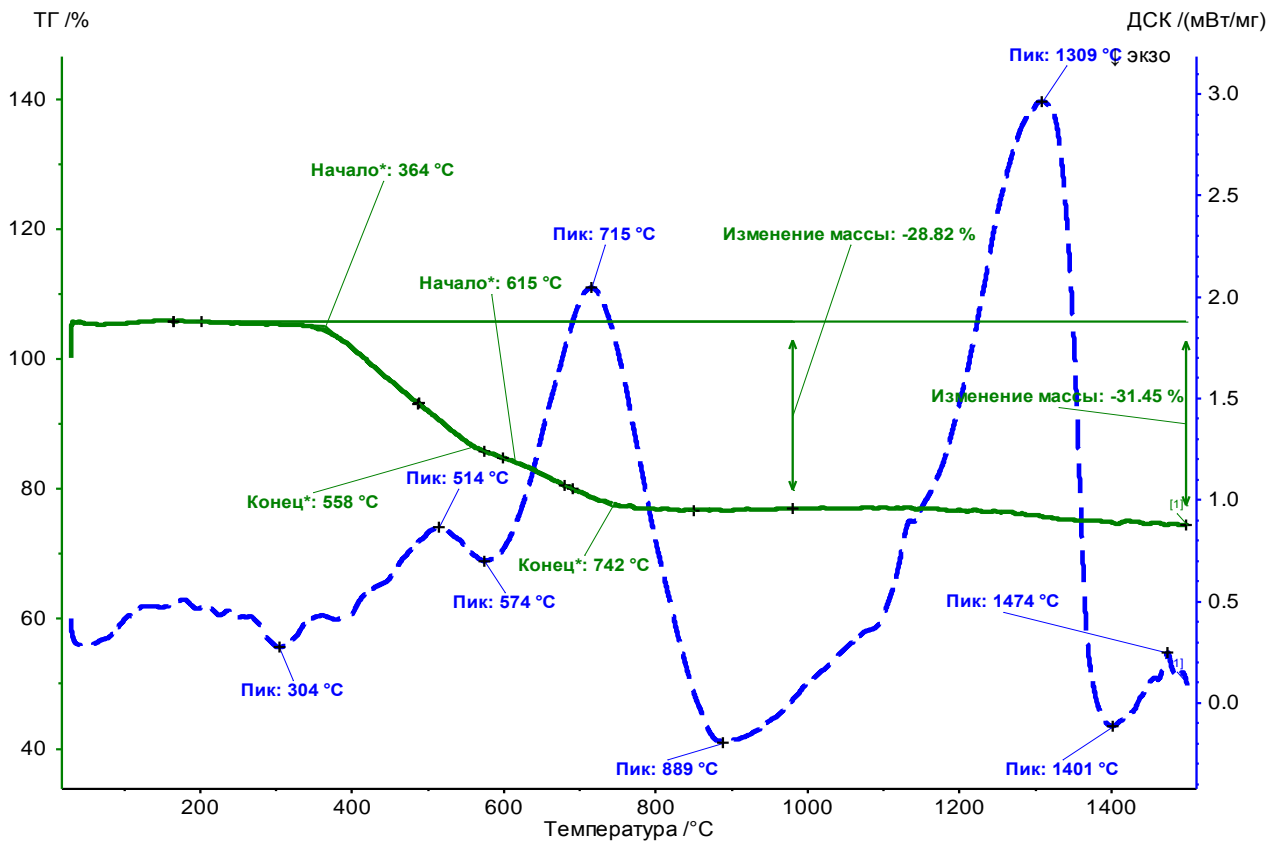


Рисунок 3.55 – Кривые ТГА с. 1 ТаКС–1100(Ar): А – скорость нагрева 10 °С/мин, В – скорость нагрева 5 °С/мин, С – скорость нагрева 20 °С/мин

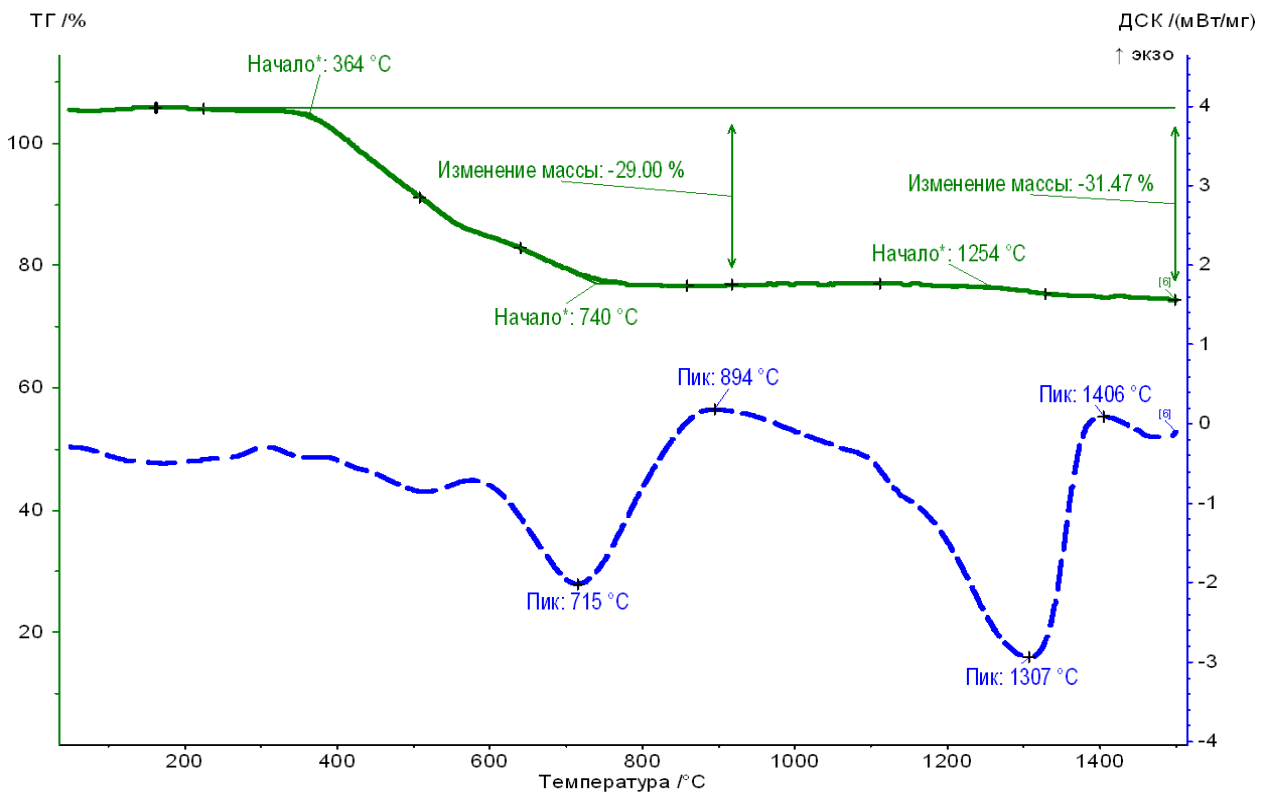
Таблица 3.16 – Керамический выход ТаКС–1100(Ar) по данным ТГА при различных скоростях нагрева

№ ТаКС	Керамический выход, мас. %		
	20 °С/мин	10 °С/мин	5 °С/мин
с. 1	80,3	86,7	81,5
с. 2	79,9	80,2	72,3
с. 3	64,4	80,0	76,0
с. 4	76,9	91,0	77,2
с. 5	88,1	93,7	75,3

Методом синхронного термического анализа и квадрупольной масс-спектрометрии был исследован процесс термического превращения ТаКС с. 2 и с. 3 при нагревании до 1450 °С в аргоне. Термограммы ТаКС с. 2 и с. 3 представлены на рис. 3.56 и 3.57 соответственно.



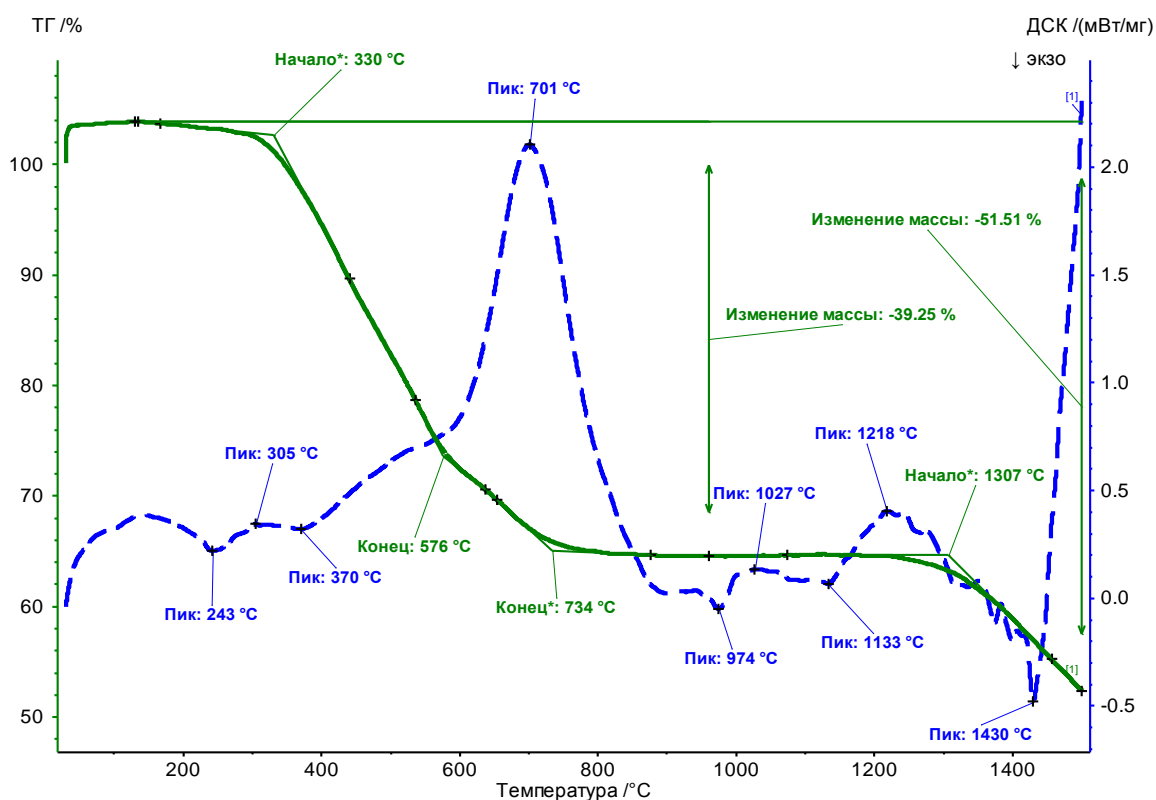
a



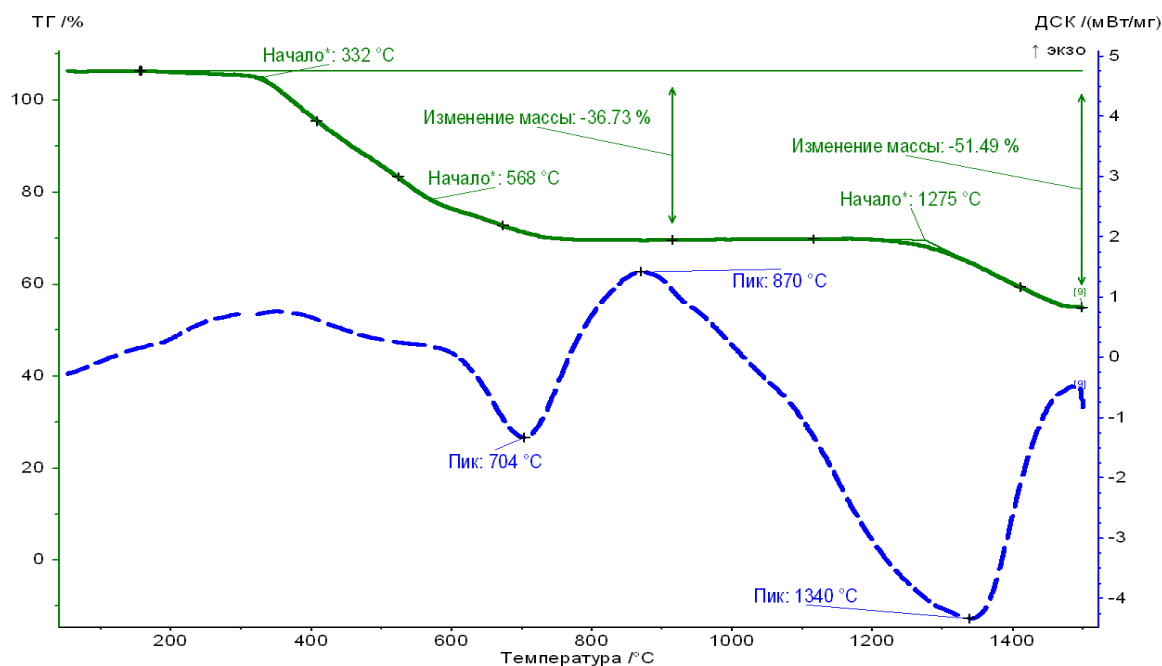
b

Рисунок 3.56 – Кривая ДСК ТаКС с. 2

Термогравиметрическая кривая ТаКС с. 2 показывает, что он термостабилен до 364 °С. Повышение температуры до 740 °С, приводит к термодеструкции олигомера, при этом остаточная масса составляет 71,0 мас. %. Дальнейшее повышение температуры не оказывает существенного влияния, и выход керамического остатка при 1450 °С составляет 68,5 мас. %. На кривой ДСК присутствуют три чётких экзотермических эффекта с максимумами при 574, 894 и 1406 °С. Экзотермический эффект при 574 °С сопровождается чёткой ступенькой на кривой ТГ, связанной с разложением органической составляющей олигомера. Экзотермический эффект при 894 °С не связан с каким-либо существенным изменением ТГ кривой, и, по-видимому, связан с разрывом связи Si–N–Ta и сопровождается удалением азота. Экзотермический эффект с максимумом около 1406 °С, вероятно, обусловлен началом кристаллизации карбида кремния (рис. 3.56 а).



а



b

Рисунок 3.57 – Кривая ДСК ТаКС с. 3

Термогравиметрическая кривая ТаКС с. 3 показывает, что он термостабилен до 330 °С. Повышение температуры до 568 °С приводит к термодеструкции олигомера, при этом остаточная масса составляет более 63,0 мас. % и остается такой вплоть до температуры 1275 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода керамического остатка при 1450 °С до 48,5 мас. %.

Процесс термотрансформации образцов ТаКС до 1100 °С в среде аргона, как и для HfКС, сопровождался интенсивным выделением «белого дыма». Слой осадка на стенках петрика достигал максимальной толщины в интервале температур 600–650 °С, что согласуется с результатами ТГА и свидетельствует о процессе разложения органической составляющей полимера – пик 574 °С на кривой SDTA (рис. 3.56 а).

Методом СЭМ было установлено, что элементный состав побочного продукта соответствует карбиду кремния с небольшой примесью кислорода (рис. 3.58).

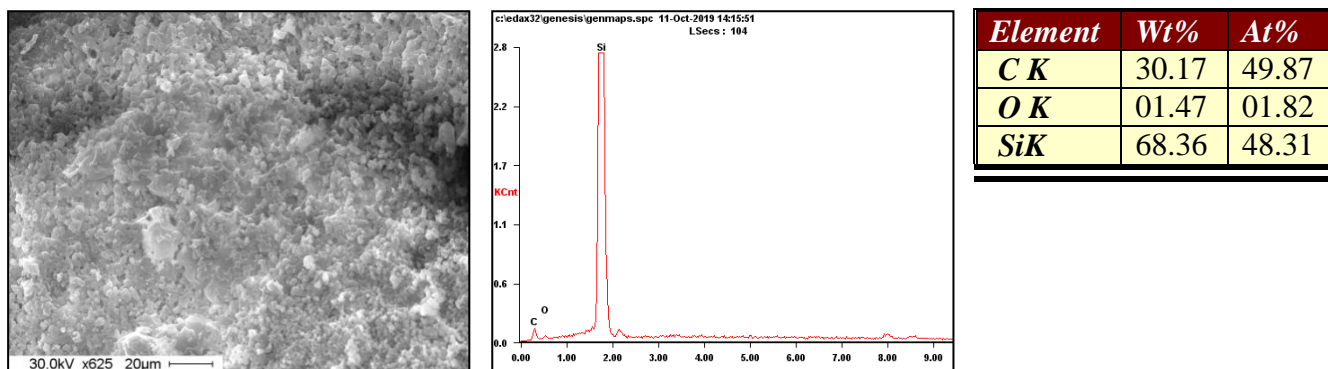


Рисунок 3.58 – Микрофотография поверхности и рентгеновский элементный микроанализ побочного продукта выделяющегося при пиролизе ТаКС

В результате пиролиза были получены образцы керамики ТаКС–1100(Ar), содержание Та и керамический выход представлены в табл. 3.17.

Таблица 3.17 – Результаты пиролиза предкерамических ТаКС

№	Наименование	Содержание Та, мас. %	Керамический выход (пиролиз) мас. %	ТГА аргон 1100 °С, мас. %
1	с. 1 ТаКС–1100(Ar)	6,10	84,7	86,7
2	с. 2 ТаКС–1100(Ar)	6,52	79,5	80,2
3	с. 3 ТаКС–1100(Ar)	5,00	78,8	80,0
4	с. 4 ТаКС–1100(Ar)	6,12	88,7	91,0
5	с. 5 ТаКС–1100(Ar)	11,63	90,8	93,7

Методом ПЭМ определены размеры и распределение танталсодержащих наночастиц в образцах керамики ТаКС–1100(Ar) (табл. 3.17).

Микрофотографии ПЭМ образца керамики с. 1 ТаКС–1100(Ar) (табл. 3.17) представлены на рис. 3.59.

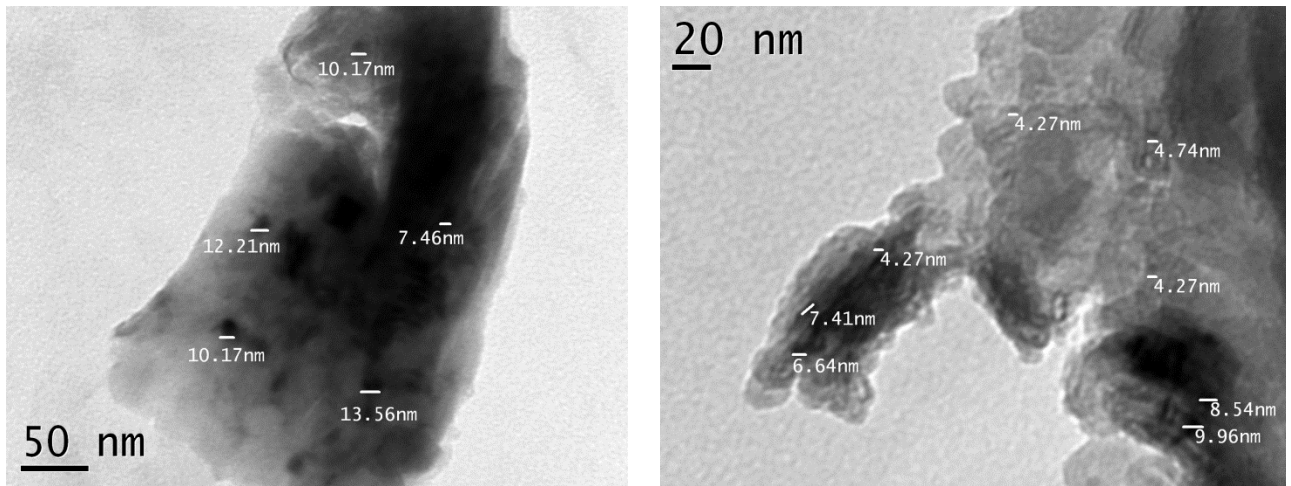


Рисунок 3.59 – Микрофотографии образца керамики с. 1 ТаКС–1100(Ar)

Как видно из рис. 3.59 в образце присутствуют танталсодержащие частицы размером 5–20 нм, которые достаточно равномерно распределены по всему объему образца керамики с. 1 ТаКС–1100(Ar) (табл. 3.17).

Морфологию поверхности и элементный состав керамики ТаКС–1100(Ar) определяли методом СЭМ с рентгеновским элементным микроанализом. В качестве примера приведены результаты СЭМ для образца керамики с. 1 ТаКС–1100(Ar) (рис. 3.60).

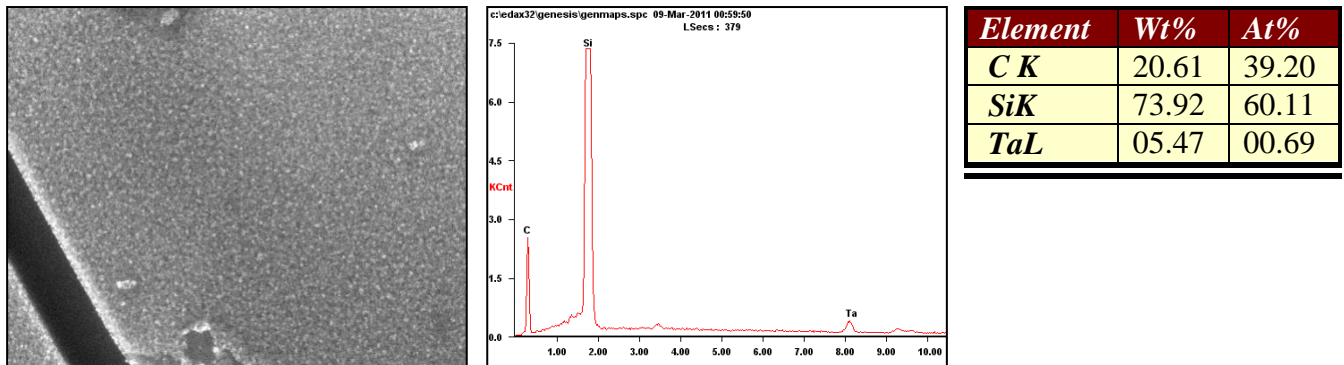


Рисунок 3.60 – Результаты СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ керамики с. 1 ТаКС–1100(Ar)

Типичная дифрактограмма образца керамики ТаКС–1100(Ar), полученная методом РФА, представлена на рис. 3.61.

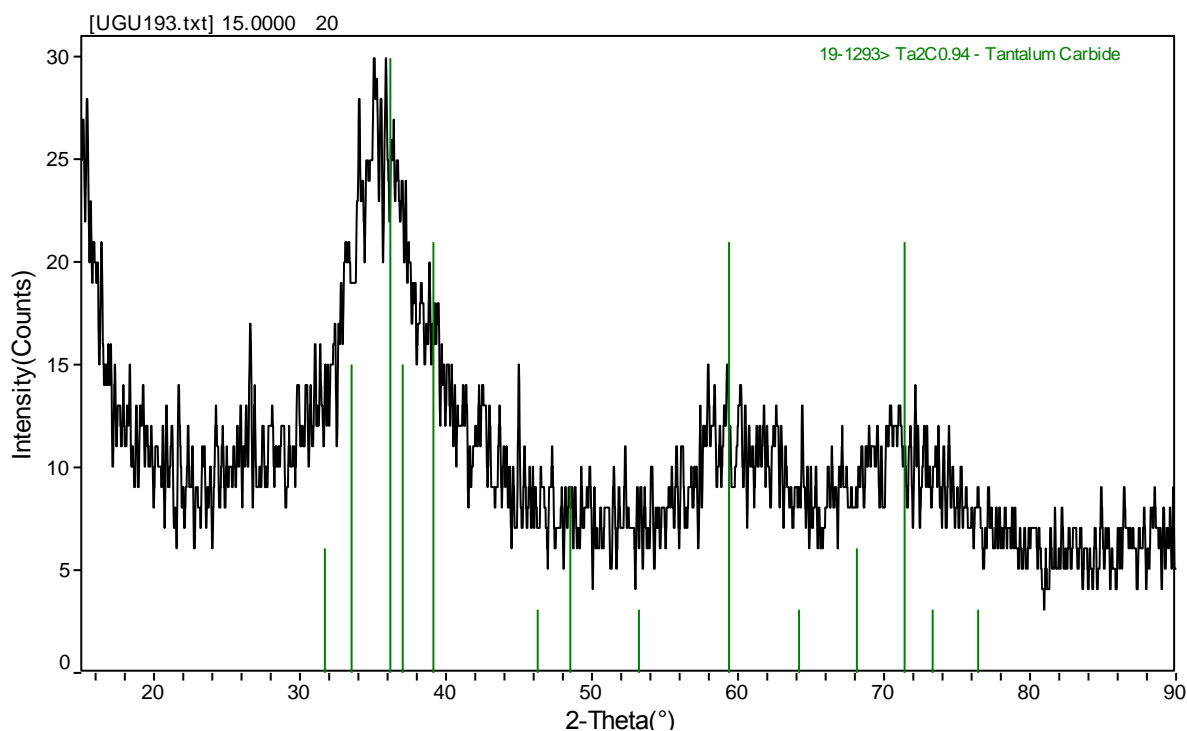


Рисунок 3.61 – Типичная дифрактограмма образца керамики ТаКС–1100(Аг)

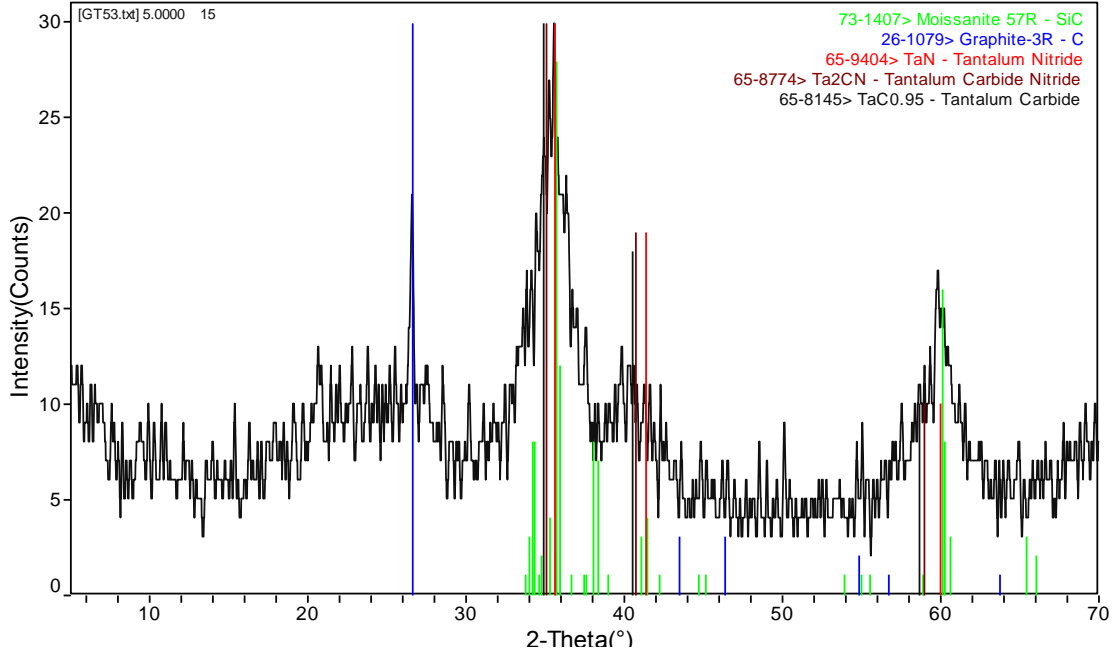
В образцах керамики ТаКС–1100(Аг) не было найдено известных кристаллических фаз соединений тантала. Это показывало, что тантал, как и гафний в НfКС, находится в аморфном состоянии или присутствует в образце как внедренный в кристаллическую решетку основной фазы [153]. Наличие тантала в образцах керамики было подтверждено рентгенофлуоресцентным анализом и методом СЭМ (рис. 3.60).

Далее образцы ТаКС–1100(Аг) пиролизовали при 1500 °С в среде азота (табл. 3.18).

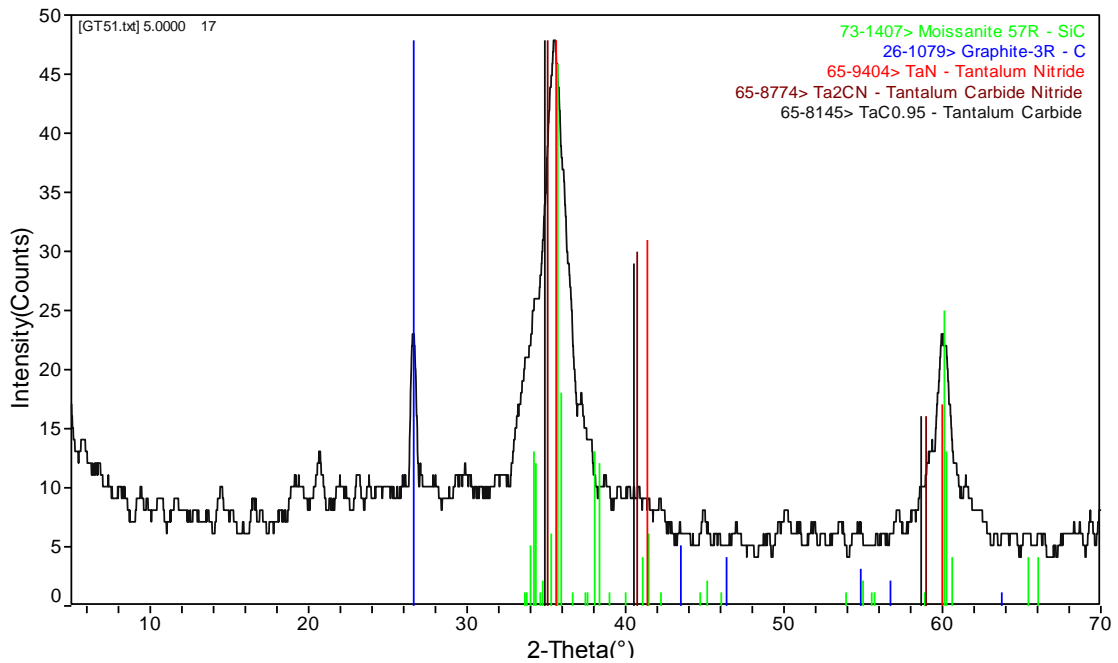
Таблица 3.18 – Содержание тантала в керамике ТаКС–1500(N₂)

№	Наименование	Содержание Та, мас. %
1	с. 1 ТаКС–1500(N ₂)	6,22
2	с. 2 ТаКС–1500(N ₂)	6,71
3	с. 3 ТаКС–1500(N ₂)	-
4	с. 4 ТаКС–1500(N ₂)	6,12
5	с. 5 ТаКС–1500(N ₂)	11,14

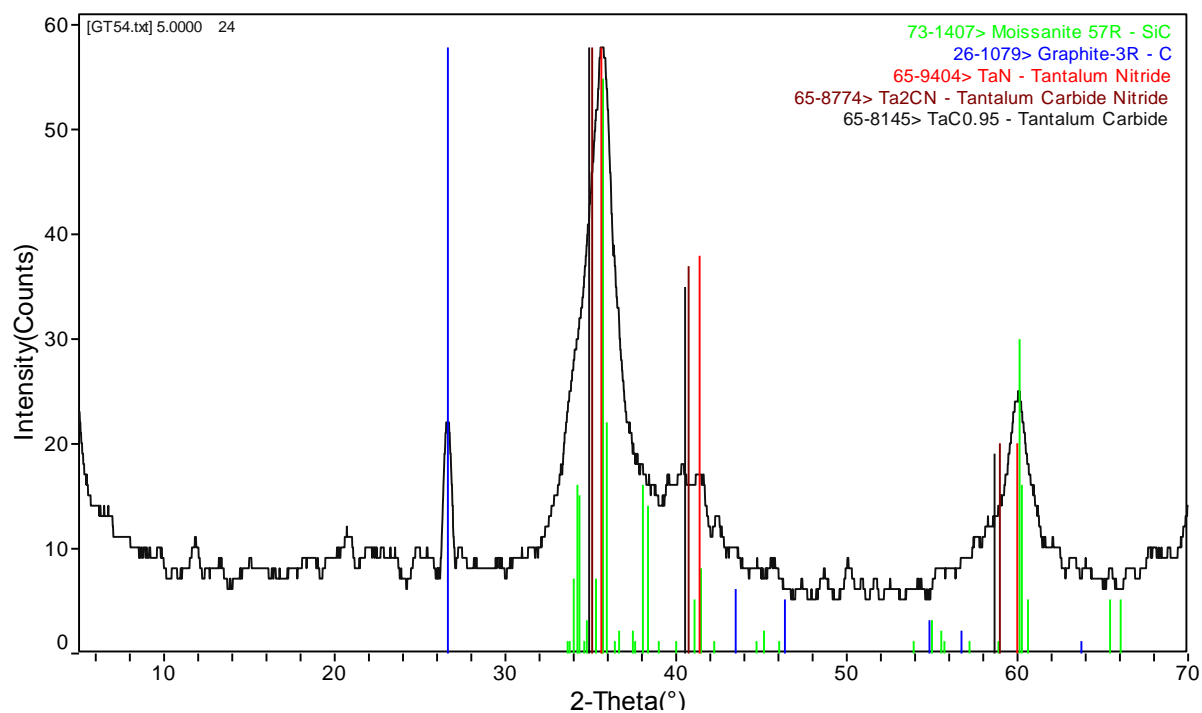
Рентгеновские исследования образцов TaC–1500(N₂) показали, что образцы поликристаллические, наблюдаемые в них фазы имеют наноразмерный характер, что выражено в сильном уширении линий, за исключением фазы углерода (рис. 3.62).



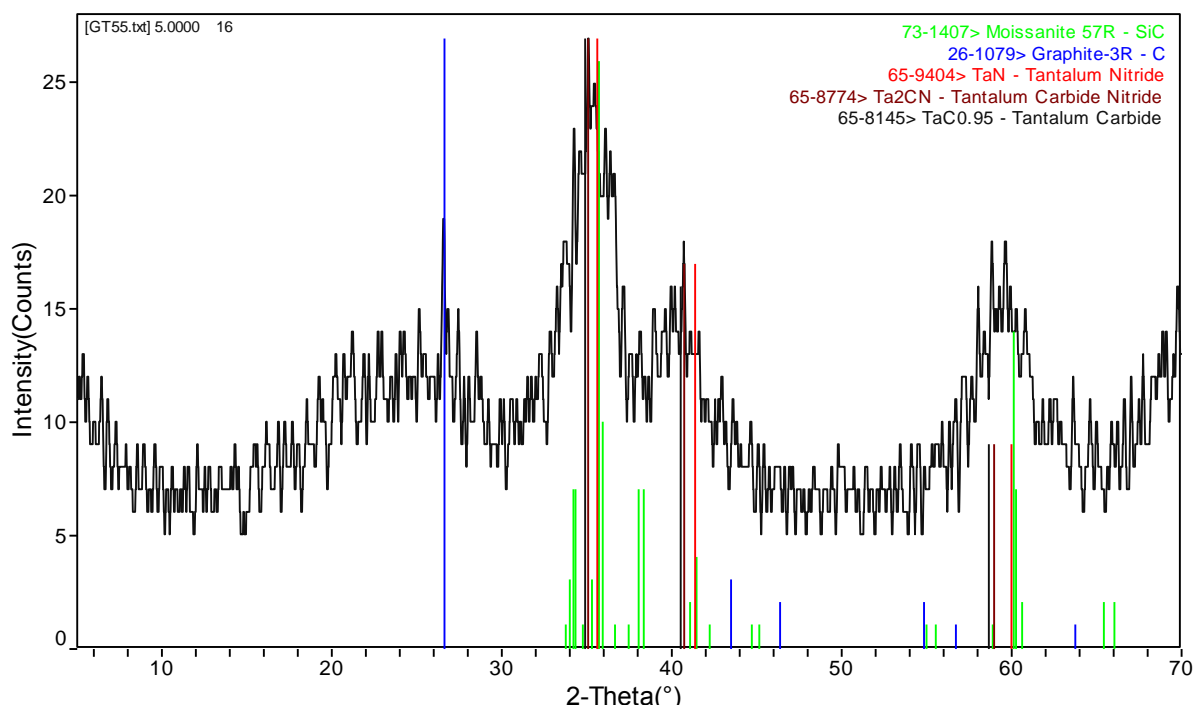
a



b



c



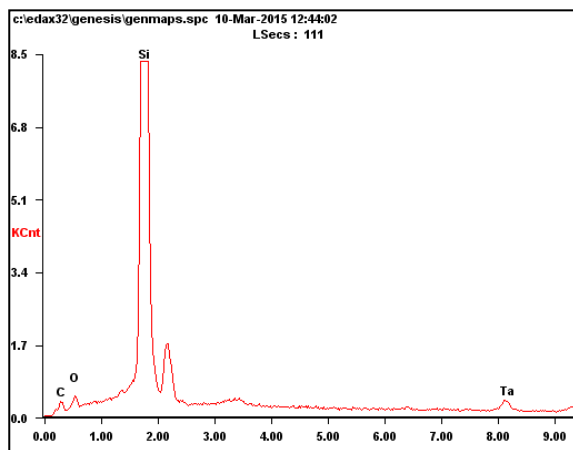
d

Рисунок 3.62 – Дифрактограммы образцов TaC–1500(N₂) (табл. 3.18): (a) – с. 1, (b) – с. 2, (c) – с. 4, (d) – с. 5

Танталсодержащая керамика SiC (табл. 3.18) содержит: с. 1, с. 4, с. 5 – 98 мас. % SiC и 2 мас. % C; с. 2 – 97 мас. % SiC и 3 мас. % C. Также в образцах могут присутствовать карбид, нитрид или карбонитрид тантала, но из-за низкой степени

дальнего порядка дифракционные максимумы сливаются в гало, что затрудняет достоверный количественный расчет.

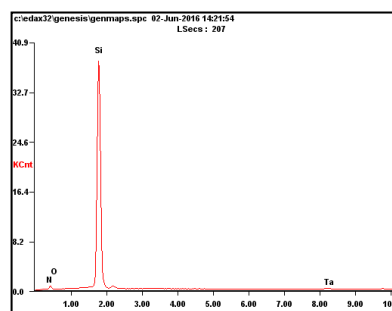
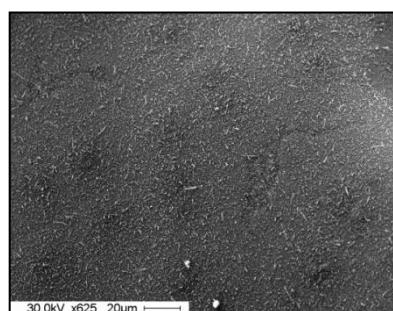
Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ с. 4 ТаКС–1500(N₂) растертой в порошок были исследованы методом СЭМ. Было установлено, что основной фазой в образце является карбид кремния (рис. 3.63).



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	16.27	39.14
<i>OK</i>	04.83	08.72
<i>TaM</i>	33.39	05.33
<i>SiK</i>	45.51	46.81

Рисунок 3.63 – Рентгеновский элементный микроанализ керамики с. 4 ТаКС–1500(N₂) (порошок)

Исследование морфологии поверхности и рентгеновский элементный микроанализ с. 4 ТаКС–1500(N₂) показало, что на поверхности образца образуется нитрид кремния. Результаты представлены на рис. 3.64.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>NK</i>	31.88	48.12
<i>OK</i>	01.46	01.93
<i>SiK</i>	66.30	49.91
<i>TaL</i>	00.37	00.04

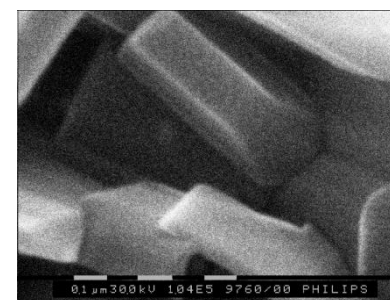
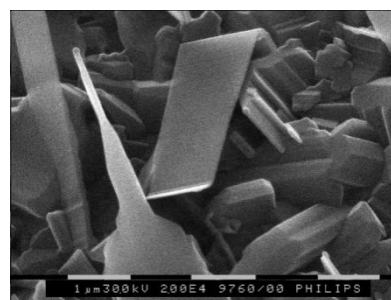
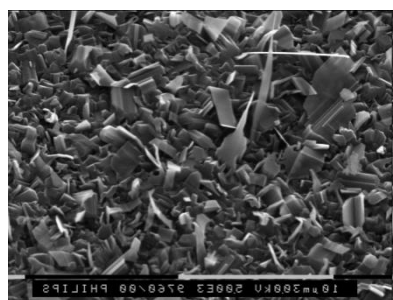


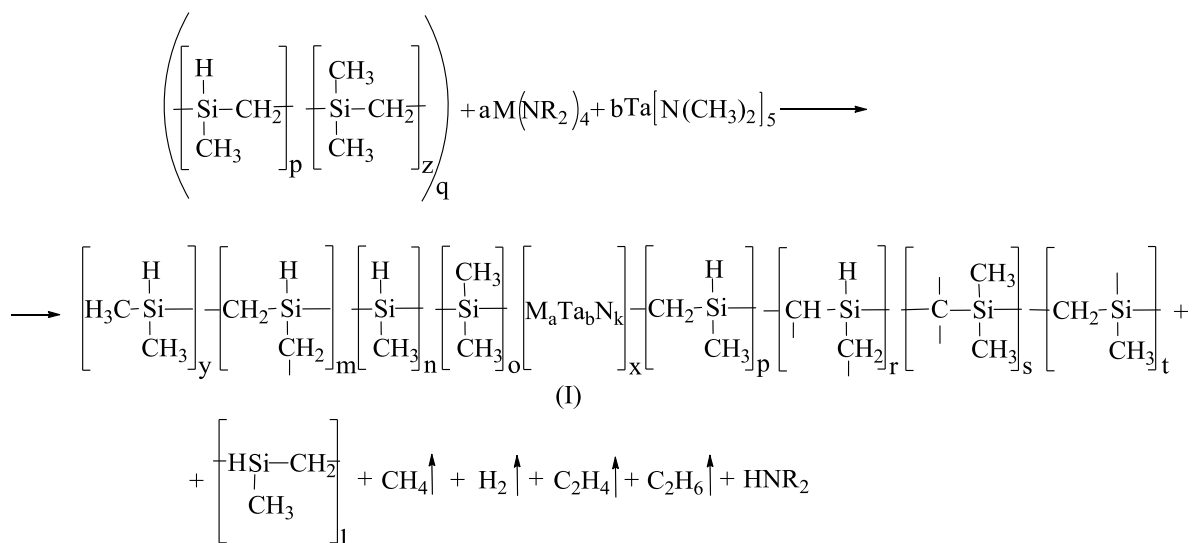
Рисунок 3.64 – Результаты СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ керамики с. 4 ТаКС–1500(N₂)

Образование нитрида свидетельствует о том, что среда, в которой проводят пиролиз TaКС при 1500 °С, оказывает влияние на поверхностный слой образующейся керамики.

3.3 Керамообразующие металлокарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация

3.3.1 Синтез керамообразующих металлокарбосиланов

Соконденсацией олигодиметилсилиленметиленов и алкиламинов тугоплавких металлов (Zr и Ta, Hf и Ta) были синтезированы металлокарбосиланы содержащие одновременно Zr и Ta или Hf и Ta (Ta/Zr(Hf)КС) [190, 191]. Общая схема синтеза металлокарбосиланов может быть представлена следующим уравнением (схема 3.20):



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

(3.21)

Наиболее вероятно, что процесс соконденсации олигодиметилсилиленметиленов и смеси амидов $a \cdot \text{M}(\text{NR}_2)_4 + b \cdot \text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ (табл. 2.5) протекает аналогично процессу соконденсации олигодиметилсилиленметиленов с $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ [97]. В результате образуются металлокарбосиланы (табл. 3.19), которые представляют собой твердые продукты темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в толуоле и гексане [154].

Таблица 3.19 – Эмпирические формулы, элементный анализ и керамический выход Ta/Zr(Hf)КС

№	Эмпирическая формула	Найдено, мас. %							Si-H, мас. %	С, мас. % (ТГА)
		С	Н	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 [152]. Характеристические температуры (t_1 , t_2 , t_3) и молекулярно-массовое распределение (ММР) синтезированных металлокарбосиланов приведены в табл. 3.20.

Таблица 3.20 – Характеристические температуры и ММР Ta/Zr(Hf)КС

№ обр.	* t_1 , °С	** t_2 , °С	***Область волокнообразования, °С	**** t_3 , °С	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. [152].

3.3.2 Физико-химические исследования металлокарбосиланов

Также как нано-ZrОКС [97, 153] и нано-HfОКС [153, 154] синтезированные металлокарбосиланы, содержащие одновременно Zr, Ta (или Hf, Ta) рентгеноаморфны, однако приведенный химический состав и основные структурные звенья олигомерной молекулы в формуле (I) подтверждаются данными физико-химических исследований (ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК, ГПХ, ТГА, СЭМ и элементный анализ) [191].

В спектре ЯМР ^1H синтезированных металлокарбосиланов зарегистрированы сигналы протонов, отвечающие метильным протонам ($\text{Si}-\text{CH}_3$) в области $-1,0 \dots 1,5$ м.д. и сигналы протонов в области $4,0 \dots 5,8$ м.д., связанных с атомом кремния ($\text{Si}-\text{H}$) с различным окружением (SiCH_3 , SiCH и SiCH_2). Кроме того, наблюдаются сигналы в области $1,9 \dots 2,6$ м.д., характерные для протонов метильных групп при азоте.

Спектр ЯМР ^{13}C металлокарбосиланов, кроме характерного для поли(олиго)карбосиланов широкого сигнала при $\sim 3,0$ м.д., содержит уширенный сигнал при $38,2$ м.д., обусловленный резонансом атомов углерода метильных групп, связанных с атомом азота.

В спектре ЯМР ^{29}Si металлокарбосиланов наблюдаются три сигнала: первый в области $\sim 0,3$ м.д. обусловлен резонансом атомов кремния, связанных с четырьмя атомами углерода SiC_4 , второй при $-16,7 \dots -17,1$ м.д. принадлежит атомам кремния, связанным с тремя атомами углерода и одним атомом водорода SiC_3H . Третий широкий минорный сигнал при $-38 \dots -39$ м.д. относится к резонансу атомов кремния в пяти- и шестичленных циклах. Кроме того, в спектре ^{29}Si металлокарбосиланов появляется сигнал при $\sim 5,7$ м.д., который можно отнести к резонансу атомов кремния, связанных с атомом азота.

В ИК- спектрах металлокарбосиланов присутствовали полосы поглощения характерные для валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ в метилсилильных группах при 2950 и 2900 см^{-1} ; связей $\text{Si}-\text{H}$ при 2100 см^{-1} , а также для деформационных колебаний связей $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ в области 1357 и 1045 см^{-1} ; связей $\text{Si}-\text{CH}_3$ в области

1409, 1255 и 835 см^{-1} , где область поглощения маятниковых колебаний метилсилильной группы перекрывается с областью поглощения деформационных колебаний связи Si–H. Аналогичные полосы поглощения имеются в ИК- спектре любого поли(олиго)карбосилана [97].

Средняя молекулярная масса синтезированных металлокарбосиланов по данным ГПХ составляла 1000–1300. Полученные металлокарбосиланы, общей формулы (I), имеют заданные соотношения атомов металлов Ta:Zr = 3:1; Ta:Zr = 4:1 или Ta:Zr = 8:1, а для Ta:Hf = 4:1; Ta:Hf = 5:1; Ta:Hf = 13:1. Именно такие соотношения дают возможность получить в результате термопревращений металлокарбосиланов модифицированную смешанными карбидами тугоплавких металлов керамику SiC с максимальной температурой плавления [153].

Определение характеристических температур размягчения (t_1), волокнообразования (t_2) и каплепадения (t_3) металлокарбосиланов проводили по разработанному в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» для твердых карбосиланов методу [97].

3.3.3 Термохимическая трансформация металлокарбосиланов

Исследовали процесс термохимической трансформации Ta/Zr(Hf)КС в SiC керамику, модифицированную соединениями циркония (гафния) и тантала в атмосфере аргона до 1100 °С (ТГА) и Ta/ZrКС до 1300 °С (ДТА/ДСК/ТГ с капиллярным квадрупольным масс-спектрометром), а затем проводили пиролиз Ta/Zr(Hf)КС при 1100 °С и 1500 °С с целью получения образцов керамики.

На рис. 3.65 и 3.66 приведены данные ТГА образцов Ta/ZrКС с. 2 и Ta/HfКС с. 4 (табл. 3.19) до 1100 °С в атмосфере аргона.

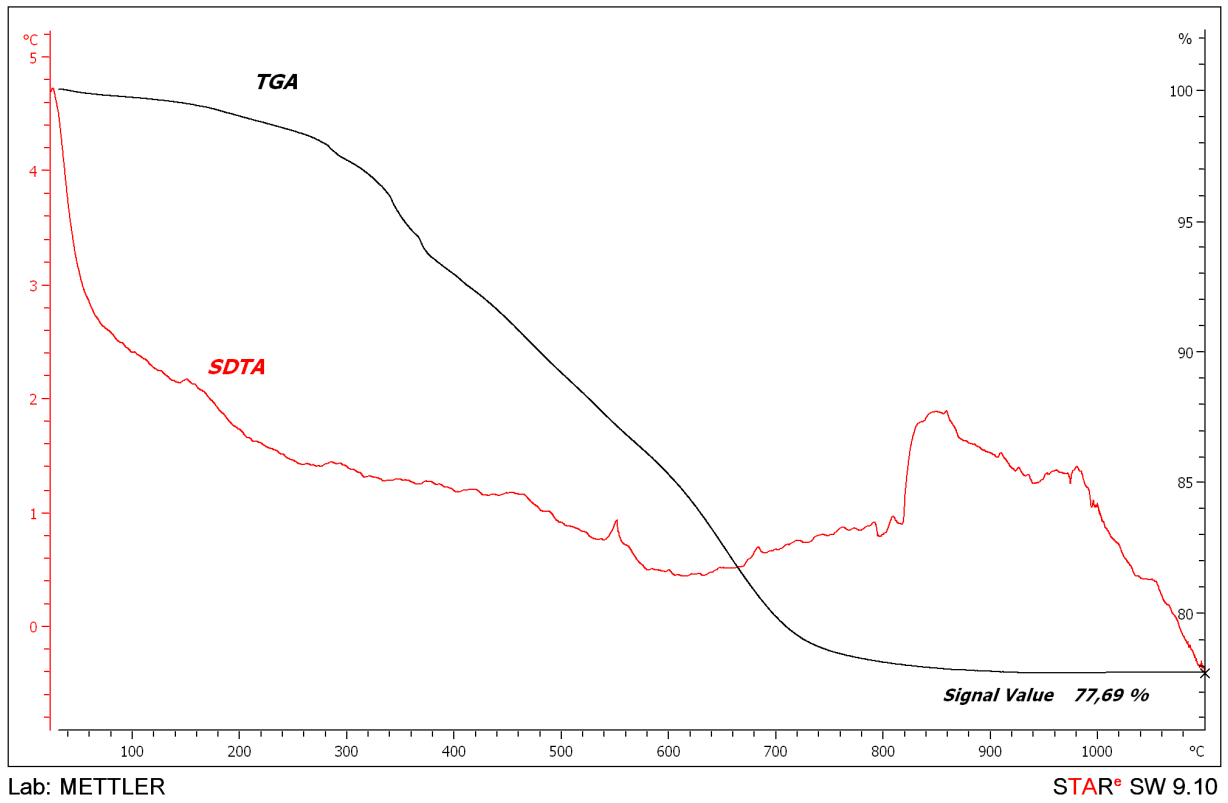


Рисунок 3.65 – Кривые ТГА с. 2 Та/ZrKC–1100(Ar)

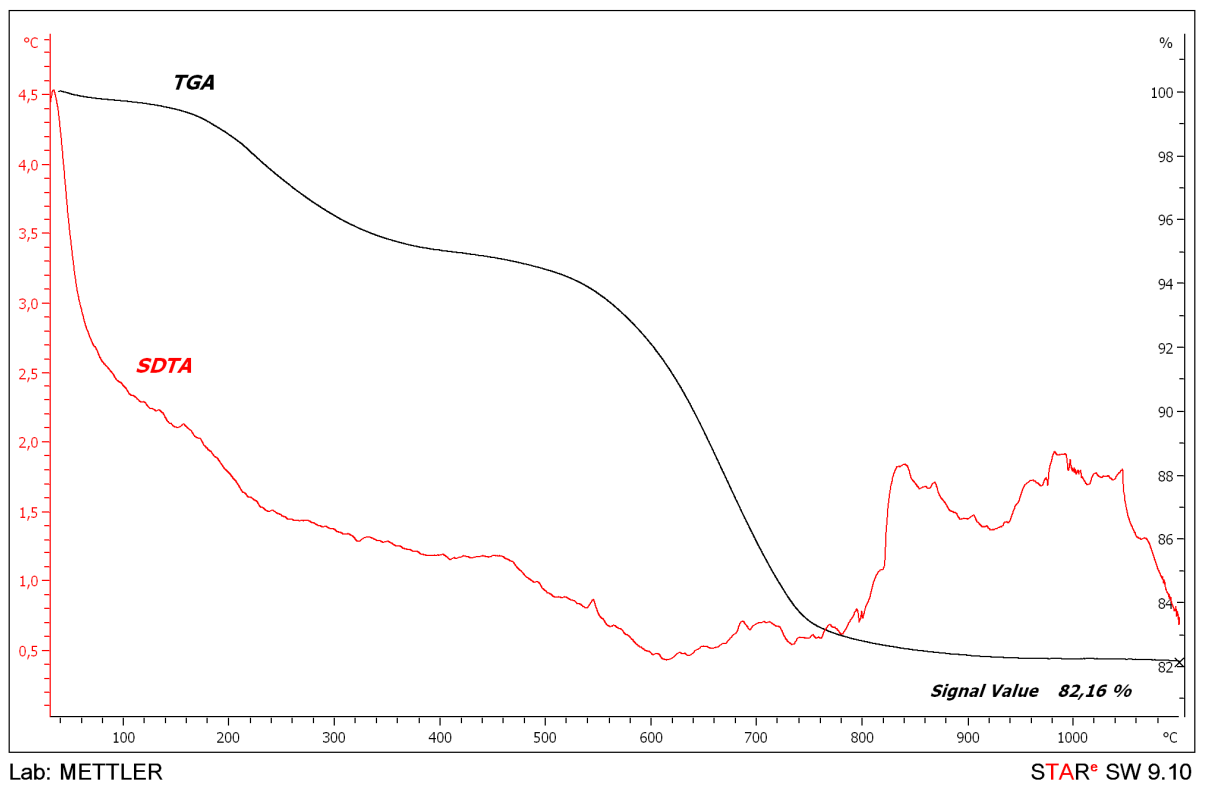


Рисунок 3.66 – Кривые ТГА с. 4 Та/HfKC–1100(Ar)

По данным ТГА керамический выход Ta/Zr(Hf)КС в атмосфере аргона составляет от 77,0 до 83,0 мас. % (табл. 3.19), что значительно выше, чем у немодифицированного поликарбосилана (60–65 мас. %), но ненамного выше, чем у нанометаллокарбосиланов (65–80 мас. %) [153].

Методом синхронного термического анализа и квадрупольной масс-спектрометрии был исследован процесс термического превращения Ta/ZrКС с. 1 и с. 2 (табл. 3.19) при нагревании до 1300 °С в аргоне. Термограммы Ta/ZrКС с. 1 и с. 2 представлены на рис. 3.67 и 3.68 соответственно.

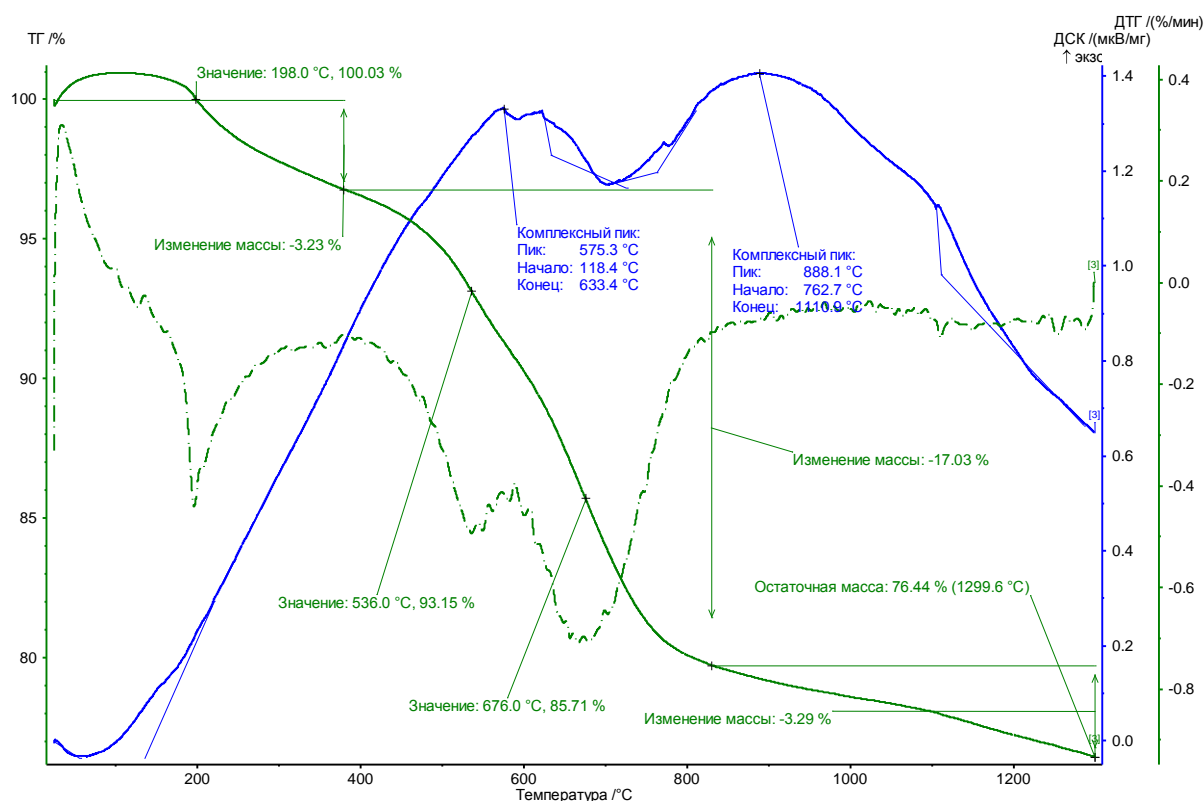


Рисунок 3.67 – Кривые ТГ и ДСК Ta/ZrКС с. 1

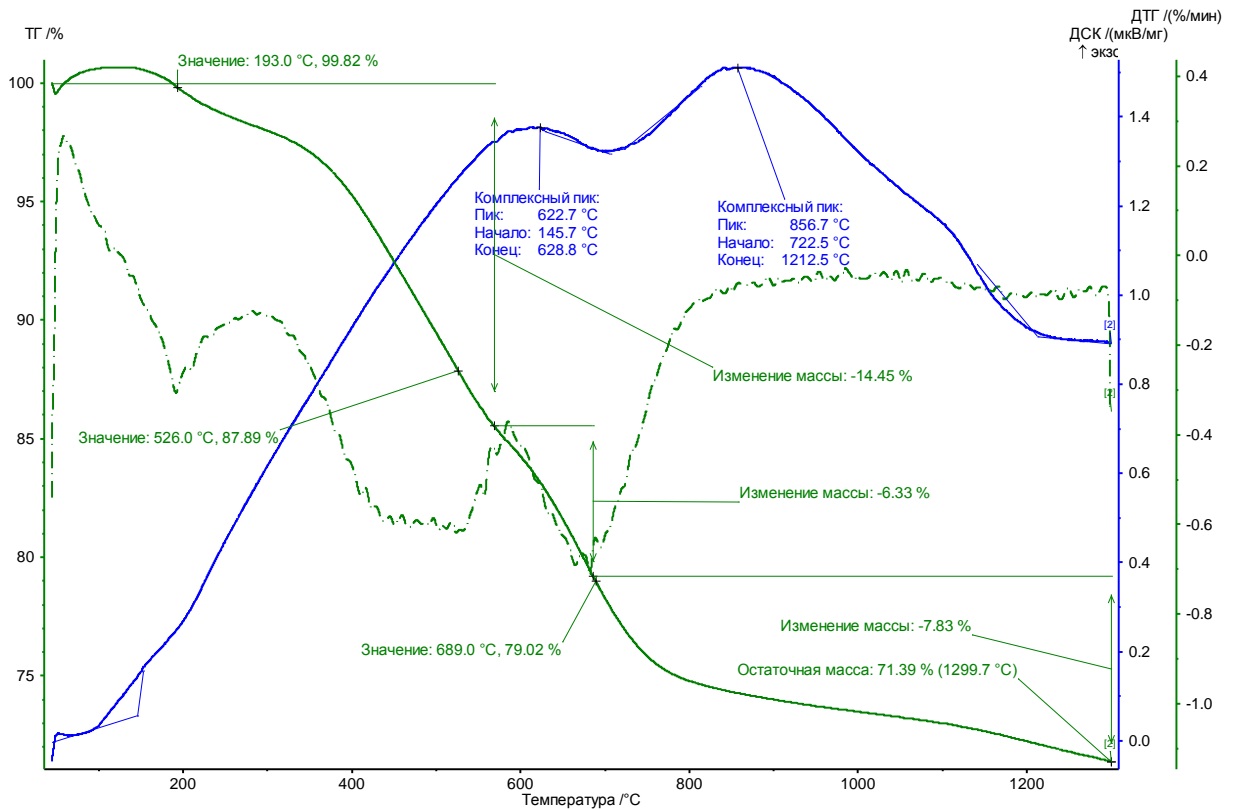
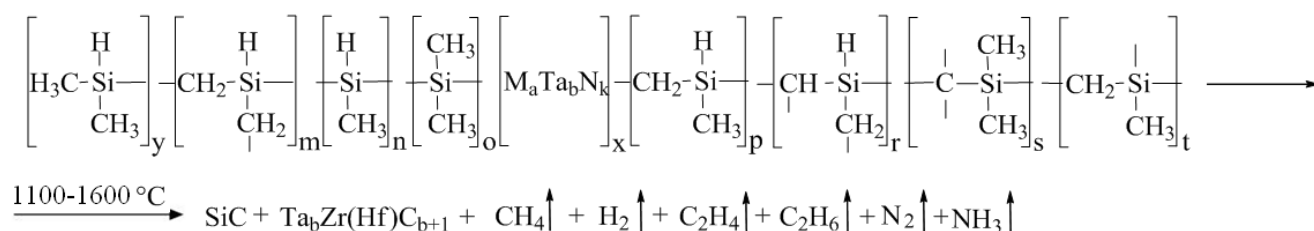


Рисунок 3.68 – Кривые ТГ и ДСК Та/ZrKC с. 2

На термограммах ТаКС с. 1 и с. 2 (рис. 3.67, 3.68) наблюдается трехступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы ~ 23,6 и 28,6 мас. %), связанное в основном с термодеструкцией олигомера, при этом остаточная масса составляет 76,4 и 71,4 мас. % соответственно. На кривой ДСК присутствуют два чётких экзотермических эффекта с максимумами при 575 и 881 °С для ТаКС с. 1, – 623 и 857 °С для ТаКС с. 2. Экзотермический эффект при 575 и 623 °С связан с разложением органической составляющей олигомера. Экзотермический эффект при 881 и 857 °С, по-видимому, связан с разрывом связи Si–N–Ta и сопровождается удалением азота (рис. 3.67, 3.68).

Из синтезированных металлокарбосилов (табл. 3.19) были получены образцы модифицированной смешанными карбидами тугоплавких металлов SiC керамики (табл. 3.21). Процесс термотрансформации металлокарбосилов проводили ступенчато – сначала до 1100 °С в среде аргона, затем до 1500–1600 °С в различных средах (аргон, азот, воздух) по схеме 3.22 [192].



$$a = 1, b = 3-8$$

(3.22)

Таблица 3.21 – Результаты пиролиза Ta/Zr(Hf)KC (табл. 3.19) [192]

№	Керамика– 1100(Ar)	Керамика– 1500(1600)	Температура пиролиза, °C	Среда пиролиза	Масса керамического образца, г	Керамический выход, мас. %
1	с. 4 Ta/HfKC	с. 4–1500(Ar)	1500	аргон	0,8	100
2	с. 4 Ta/HfKC	с. 4–1500(N ₂)	1500	азот	0,7	100
3	с. 1 Ta/ZrKC	с. 1–1500(Ar)	1500	аргон	1,5	100
4	с. 5 Ta/HfKC	с. 5–1500(Ar)	1500	аргон	1,0	100
5	с. 1 Ta/ZrKC	с. 1–1500(N ₂)	1500	азот	0,7	100
6	с. 5 Ta/HfKC	с. 5–1500(N ₂)	1500	азот	0,7	100
7	с. 1 Ta/ZrKC	с. 1–1600(Ar)	1600	аргон	0,7	100
8	с. 5 Ta/HfKC	с. 5–1600(Ar)	1600	аргон	0,2	100
9	с. 1 Ta/ZrKC	с. 1–1600(N ₂)	1600	азот	0,7	100
10	с. 5 Ta/HfKC	с. 5–1600(N ₂)	1600	азот	0,6	100
11	с. 4 Ta/HfKC	с. 4–1500(Air)	1500	воздух	0,3	100
12	с. 1 Ta/ZrKC	с. 1–1500(Air)	1500	воздух	0,7	100
13	с. 5 Ta/HfKC	с. 5–1500(Air)	1500	воздух	0,3	100
14	с. 2 Ta/ZrKC	с. 2–1500(N ₂)	1500	азот	0,7	100
15	с. 1 Ta/ZrKC	с. 1–1600(Air)	1600	воздух	1,0	100
16	с. 5 Ta/HfKC	с. 5–1600(Air)	1600	воздух	0,3	100

Морфологию поверхности и элементный состав керамики Ta/Zr(Hf)KC (табл. 3.21) определяли методом СЭМ с рентгеновским элементным

микроанализом. В качестве примера приведены результаты СЭМ для образцов керамики с. 1–1500(Ar), с. 1–1600(Ar), с. 1–1500(N₂), с. 4–1500(Ar), с. 4–1500(N₂), а также их картирование по распределению элементов (рис. 3.69, 3.70). На рис. 3.71 приведены результаты СЭМ с. 1–1600(Air) и с. 5–1600(Air) [192].

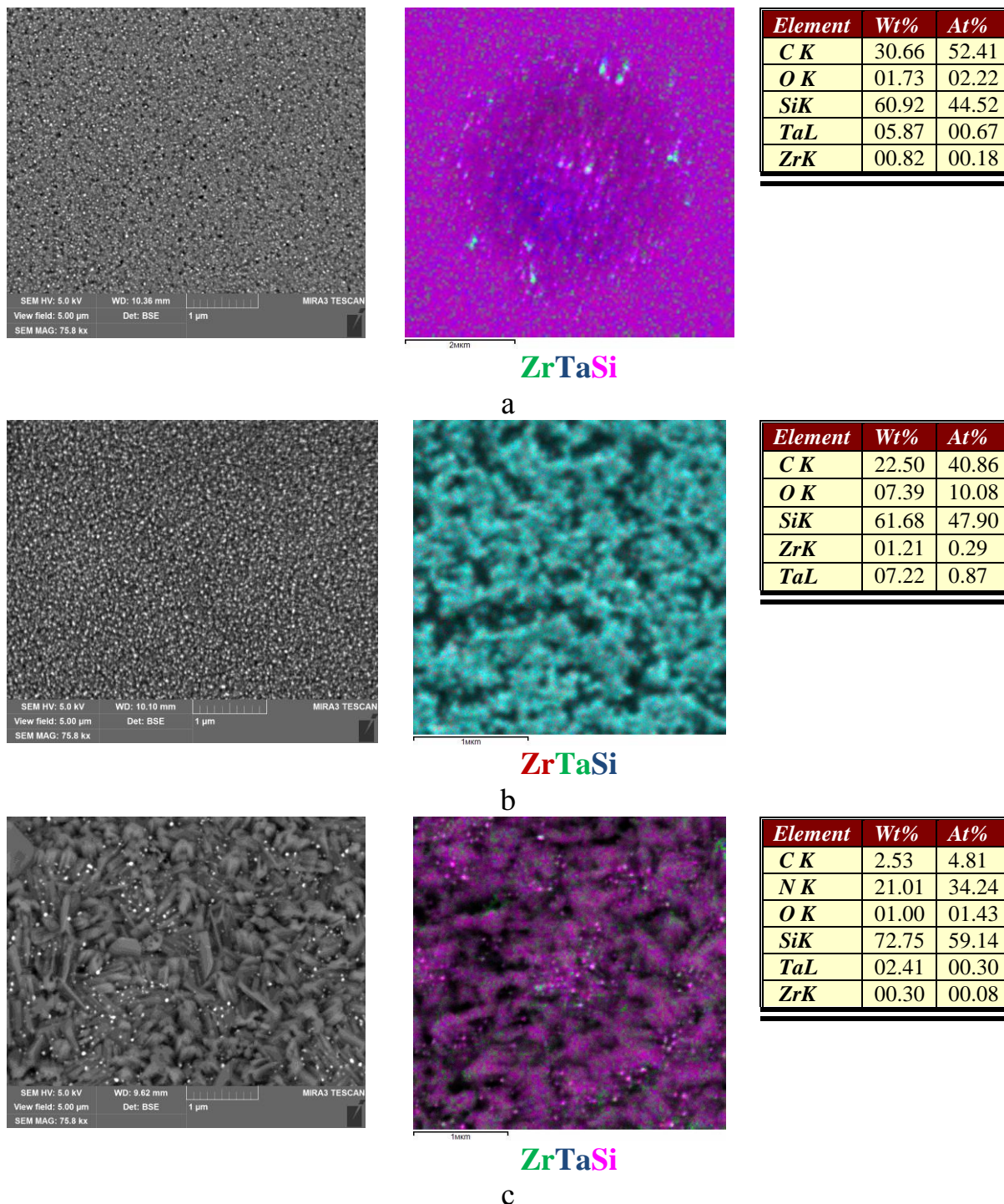
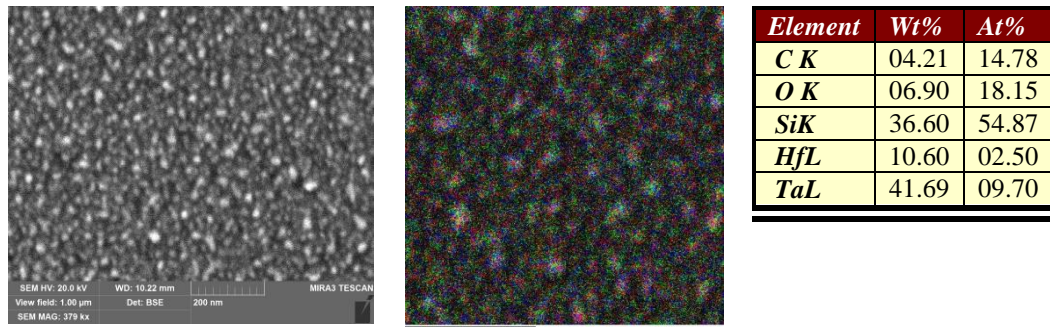


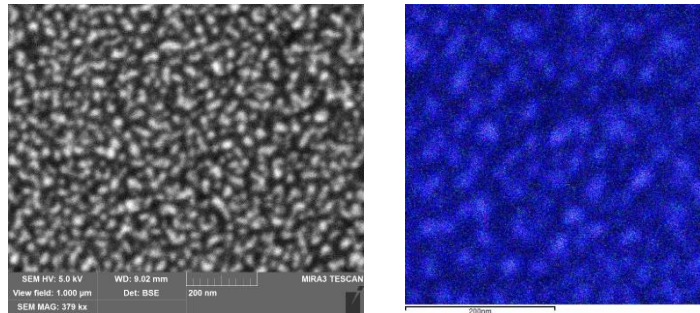
Рисунок 3.69 – Морфология поверхности образцов керамики с картированием по распределению элементов: а – с. 1–1500(Ar) б – с. 1–1600(Ar)
 в – с. 1–1500(N₂)



Element	Wt%	At%
<i>C K</i>	04.21	14.78
<i>O K</i>	06.90	18.15
<i>Si K</i>	36.60	54.87
<i>Hf L</i>	10.60	02.50
<i>Ta L</i>	41.69	09.70

HfTaSi

a



Element	Wt%	At%
<i>C K</i>	11.34	34.04
<i>O K</i>	02.10	04.73
<i>Si K</i>	40.54	52.04
<i>Hf L</i>	09.35	01.89
<i>Ta L</i>	36.67	07.31

1 – порошок

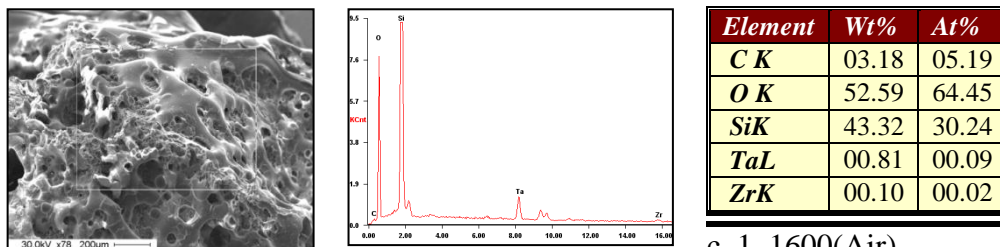
Element	Wt%	At%
<i>C K</i>	05.74	10.13
<i>N K</i>	27.27	41.31
<i>O K</i>	02.21	02.93
<i>Si K</i>	59.60	45.03
<i>Hf L</i>	01.09	00.13
<i>Ta L</i>	04.09	00.48

2 – поверхность

b

Рисунок 3.70 – Морфология поверхности образцов керамики с картированием по распределению элементов: а – с. 4–1500(Ar) б – с. 4–1500(N₂)

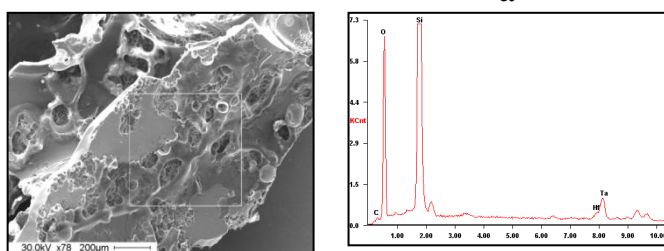
Картирование элементов показывает, что они равномерно распределены по всему образцу (рис. 3.69, 3.70).



c. 1–1600(Air)

Element	Wt%	At%
<i>C K</i>	03.18	05.19
<i>O K</i>	52.59	64.45
<i>Si K</i>	43.32	30.24
<i>Ta L</i>	00.81	00.09
<i>Zr K</i>	00.10	00.02

a



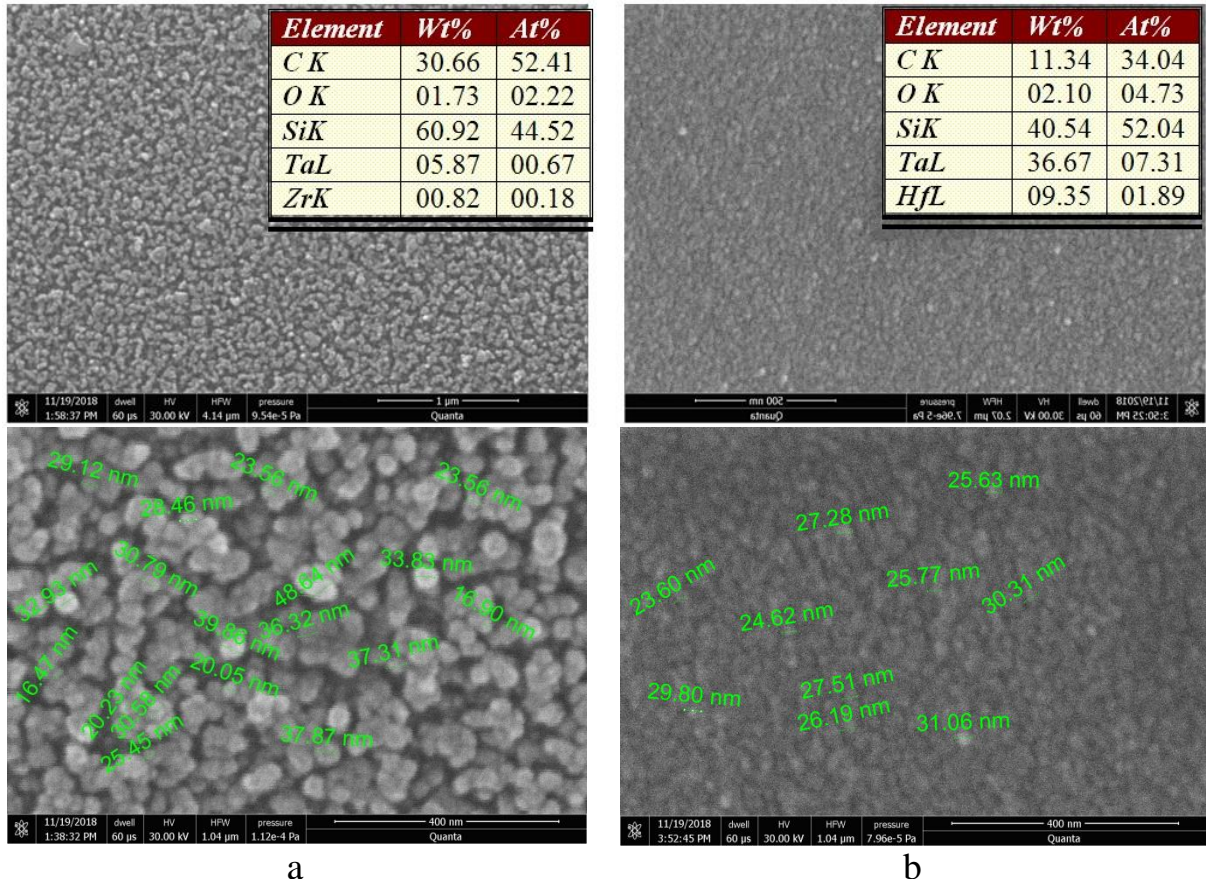
c. 5–1600(Air)

Element	Wt%	At%
<i>C K</i>	04.80	07.72
<i>O K</i>	52.80	63.69
<i>Si K</i>	41.47	28.49
<i>Ta L</i>	00.75	00.08
<i>Hf L</i>	00.18	00.02

b

Рисунок 3.71 – Морфология поверхности образцов керамики на воздухе

Микрофотографии СЭМ рис. 3.72 (а, б) показывают, что поверхность образцов SiC керамики, модифицированной смешанным карбидом Ta₄ZrC₅, состоит из отдельных наночастиц размером от 15 до 50 нм (рис. 3.72 а), а образца SiC керамики, модифицированной смешанным карбидом Ta₄HfC₅ – из отдельных наночастиц размером от 20 до 30 нм (рис. 3.72 б).



а

б

Рисунок 3.72 – Морфология поверхности образцов керамики: а – с. 1–1500(Ar);
б – с. 4–1500(Ar)

Следовательно, синтезированные нами металлокарбосиланы являются предшественниками ультрадисперсной однородной модифицированной карбидокремниевой керамики.

В ИНЭОС РАН были проведены исследования образцов керамики Ta/Zr(Hf)KC–1500(1600) [192]. Результаты фазового анализа образцов керамики (табл. 3.22), полученной после пиролиза металлокарбосиланов при 1500–1600 °С, методом порошковой рентгеновской дифракции показали, что в образцах наблюдаются фазы карбида кремния и углерода. Фаза карбида кремния описывается структурой Муассанита 3С. Третьей фазой в исследованных

образцах является система, схожая по строению с карбидами гафния, тантала и циркония. Все перечисленные выше карбиды имеют кубическую ячейку со структурным типом «NaCl», отличия же между собой этих структур наблюдаются только в параметрах ячейки. Параметр a кубической ячейки (у карбида тантала – 4.43Å , у карбидов гафния и циркония он равен 4.64 и 4.70Å соответственно), определенный с помощью уточнения дифрактограмм методом Ритвельда, отображен в табл. 3.22. Во всех образцах он превышает таковой для карбида тантала, но ниже чем в карбидах гафния и циркония. Таким образом, можно предположить, что в изученной системе происходит образование карбида смешанного строения [152]. Дифрактограммы образцов керамики Ta/Zr(Hf)KC–1500(1600)(Ar/N₂) представлены в Приложении А.

Таблица 3.22 – Фазовый состав образцов керамики Ta/Zr(Hf)KC–1500(1600)(Ar/N₂) [192]

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)%, $a=4.482(2)\text{Å}$, $D=14\text{нм}$
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)%, $a=4.476(6)\text{Å}$, $D=12(3)\text{нм}$
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)%, $a=4.4839(9)\text{Å}$, $D=50(10)\text{нм}$
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)%, $a=4.4867(4)\text{Å}$, $D=75(6)\text{нм}$
с. 5–1600(N ₂)	7.1(4)	4.495(3)	1.46(6)	91(2)	0.14(2)%, $a=4.4734(8)\text{Å}$, $D=46(10)\text{нм}$

По данным, представленным в табл. 3.22 видно, что основной фазой во всех исследуемых образцах керамики является карбид кремния, независимо от среды, в которой проводили пиролиз.

Исследуемые образцы содержат кристаллические фазы во всех образцах, пики основных фаз сильно уширены, что свидетельствует о небольшом размере областей когерентного рассеяния (ОКР) данных фаз.

Дифрактограмма образца с. 1–1500(N₂) (табл. 3.22) имеет несколько пиков, уширение которых меньше, чем у основных фаз (Приложение А, рис. 1). Наблюдаемые пики были отнесены к фазе карбида тантала, так как значение параметра элементарной ячейки в данном случае очень близко к таковому для кристаллического TaC.

В образце с. 5–1600Ar пик карбида кремния имеет сложную форму (Приложение А, рис. 10): описание дифрактограммы одной фазой с лоренцевой формой линий не привело к удовлетворительному результату. Для более достоверного описания была задана вторая фаза с идентичными параметрами, за исключением размера кристаллитов, в результате чего дифрактограмма была описана достоверно (табл. 3.23). Данный эффект может быть вызван анизотропностью размера кристаллитов или наличием широкого распределения частиц по размеру.

В образцах керамики Ta/Zr(Hf)KC–1500Air и Ta/Zr(Hf)KC–1600Air (табл. 3.23) основной фазой также является карбид кремния с небольшим количеством SiO₂ и следовым количеством TaC (Приложение А, рис. 11 – 15).

Таблица 3.23 – Фазовый состав образцов керамики Ta/Zr(Hf)KC–1500(1600) на воздухе

Керамика	SiC	SiO ₂		TaC
		кварц	кристобалит	
с. 1–1500(Air)	98,0	1,8	0,2	следы TaC
с. 1–1600(Air)	99,5	–	0,5	следы TaC
с. 4–1500(Air)	88,0	1,0	0,3	10,7
с. 5–1500(Air)	99,0	1,0	–	следы TaC
с. 5–1600(Air)	99,5	–	0,5	следы TaC

3.4 Вероятные области использования металлокарбосиланов

Синтезированные нами металлокарбосиланы хорошо растворимы в органических растворителях, что дает возможность использовать их для приготовления пропиточных и связующих растворов.

На основе HfКС нами были приготовлены пропиточные композиции, различной концентрации, предназначенные для силицирования (С-С) материалов, то есть насыщения их карбидом кремния и создания карбидокремниевой матрицы, что является методом объемной защиты (С-С) материалов. В основе разработанного метода лежит общий метод PIP – пропитки (1 стадия) и пиролиза (2 стадия) [193, 194].

Объемная пропитка (т. е. закрытие пор) углеграфитовых материалов достигается многократным, последовательным проведением следующих стадий: 1 стадия – пропитка углеграфитовых образцов толуольными растворами HfКС (концентрация 25 и 50 мас. %) и 2 стадия – пиролиз, то есть высокотемпературная обработка в инертной атмосфере (табл. 2.6 главы 2).

В табл. 3.24 представлены результаты силицирования (С-С) материалов, после однократного проведения цикла «пропитка–пиролиз» в аргоне.

Таблица 3.24 – Результаты объемной защиты образцов (С-С) материалов после однократного цикла «пропитка–пиролиз» в аргоне [194]

№	Маркировка	Пропиточная композиция	$m_{уу}$, г	Плотность образца, г/см ³	Привес после т/о 350°С		Привес после пиролиза 1100°С	
					$m_{уукм}$, г	%	$m_{уукм}$, г	%
1	C-SiC _{Hf} -1	HfКС-25	5,18	0,87	5,97	15,25	5,71	10,23
2	C-SiC _{Hf} -2	HfКС-50	4,75	0,87	6,40	34,74	5,81	22,32
3	C-SiC _{Hf} -3	HfКС-50	8,27	1,07	10,2	23,34	9,55	15,48

$m_{уукм}$ – масса экспериментального образца (С-С) после пропитки

$m_{уу}$ – масса экспериментального образца (С-С) без пропитки

После проведения однократной пропитки (С-С) материалов пропиточными композициями НfКC-25 и НfКC-50 с одинаковой плотностью, экспериментальным путем было установлено, что предпочтительнее использовать растворы с концентрацией 50 мас. %, так как привес после термообработки при 350 °С и после термообработки 1100 °С при использовании пропиточной композиции такой концентрации в 1,5–2 раза выше, чем при использовании 25 мас. % раствора (табл. 3.24).

Для достижения наилучших результатов проводили 3-х кратную пропитку (С-С) материалов пропиточной композицией НfКC-50 (табл. 3.25).

Таблица 3.25 – Результаты объемной защиты образцов (С-С) материалов после 3-х циклов «пропитка–пиролиз» в аргоне [194]

№ (табл. 3.24)	m_{yy} , г	m_{yy} , г I цикл	Привес I цикл, мас. %	m_{yy} , г II цикл	Привес II цикл, мас. %	m_{yy} , г III цикл	Привес III цикл, мас. %	Привес после трех циклов, мас. %
2	4,75	5,81	22,32	6,56	12,91	7,16	9,15	50,74
3	8,27	9,55	15,48	10,57	10,68	11,37	7,57	37,48

Для доказательства объемной защиты (С-С) материалов разработанным нами методом с применением пропиточной композиции НfКC использовали метод СЭМ с ЭДС и определяли элементный состав образцов исходного и силицированного (С-С) материала (рис. 3.73, 3.74).

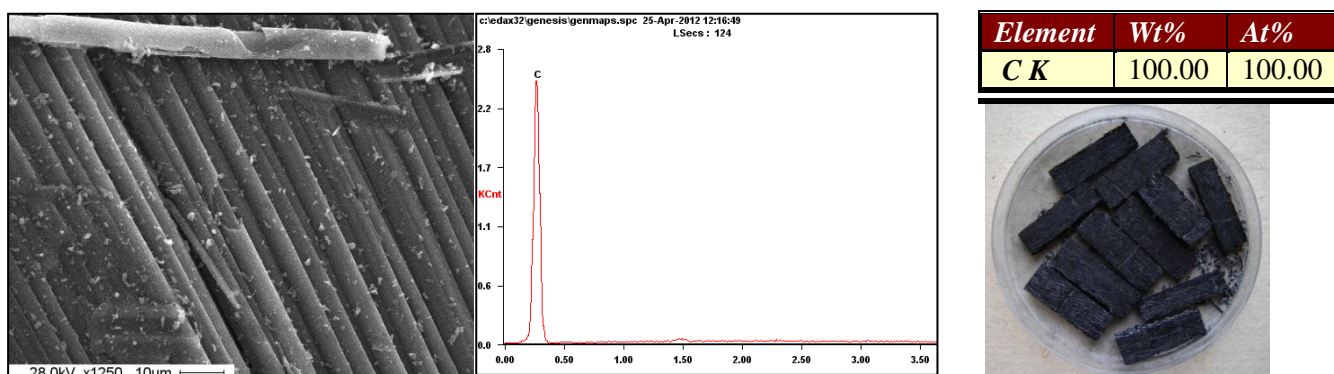


Рисунок 3.73 – Фотография, морфология поверхности и рентгеновский микроанализ исходного (С-С) материала

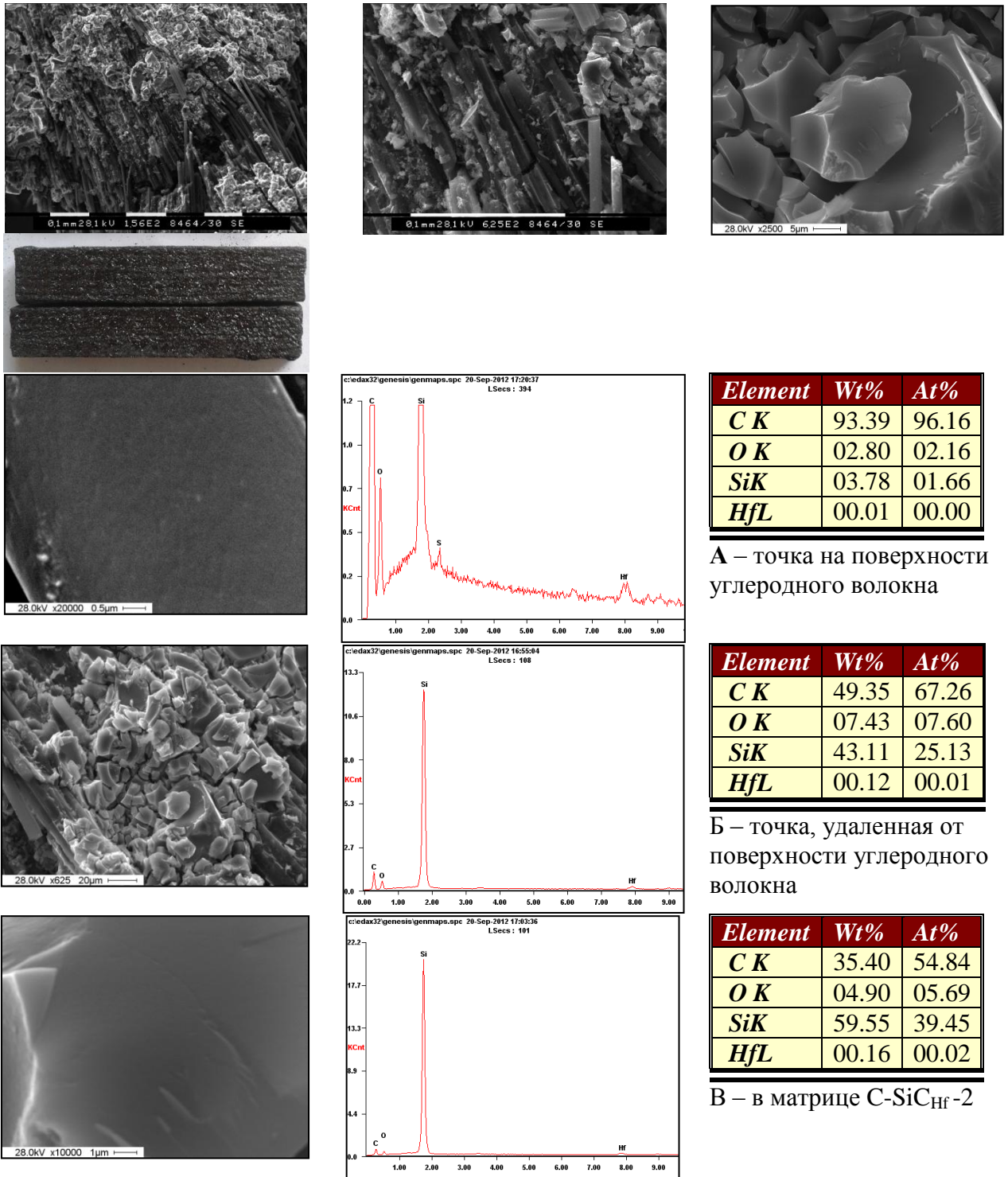


Рисунок 3.74 – Фотография, морфология поверхности и рентгеновский микроанализ (С-С) материала после 3 цикла «пропитка–пиролиз»

Из рис. 3.73 видно, что исходный (С-С) материал имеет состав 100 % углерода, а после силицирования (пропитка + пиролиз) состав матрицы (С-С) изменяется на $C-SiC_{Hf-2}$ (рис. 3.74).

Показано, что объемная пропитка (т.е. закрытие пор) углеграфитовых материалов достигается после проведения трехкратного цикла «пропитка – пиролиз», при этом привес составляет 30–50 мас. %.

Далее на силицирорванные образцы (С-С) материала наносилась поверхностная защита на основе органоэлементоксановых олигомеров, после чего они были переданы на испытания Заказчику [193, 194].

Нами установлено, что металлокарбосиланы обладают волокнообразующими свойствами [154, 190, 195-198] и, следовательно, являются предшественниками карбидокремниевых волокон, модифицированных тугоплавкими металлами.

Были определены характеристические температуры волокнообразующих металлокарбосиланов (табл. 3.26).

Таблица 3.26 – Характеристические температуры металлокарбосилов

№	№ синтеза (табл. 3.4, 3.14, 3.19)	Темп-ра размягчения, °С	Темп-ра начала волокнообра- зования, °С	Темп-ра волокнообразова- ния, °С	Темп-ра каплепадения, °С	Волокнообразующие свойства металлокарбосилонов
1	2	3	4	5	6	7
1	с.1 HfKC	160	200	230–250	270	Волокнообразующая способность хорошая
2	с.2 HfKC	195	240	260–280	320	Волокнообразующая способность хорошая
3	с.3 HfKC	200	230	265–280	320	Волокнообразующая способность хорошая
4	с.4 HfKC	60	75	не определяли	130	Волокнообразующая способность хорошая
5	с.5 HfKC	150	180	200–210	245	Волокнообразующая способность очень хорошая
6	с.6 HfKC	50	65	не определяли	110	Волокнообразующая способность хорошая
7	с.7 HfKC	170	215	230–240	260	Волокнообразующая способность хорошая
8	с.8 HfKC	160	180	210–230	250	Волокнообразующая способность очень хорошая
9	с.9 HfKC	140	170	200–215	230	Волокнообразующая способность очень хорошая
10	с.10 HfKC	180	220	отсутствует	270	Плохая волокнообразующая способность, волоно практически не вытягивается
11	с.11 HfKC	150	180	220–230	265	Плохая волокнообразующая способность, волоно практически не вытягивается
12	с.12 HfKC	170	210	225–240	295	Волокнообразующая способность очень хорошая
13	с.13 HfKC	160	190	215–235	260	Волокнообразующая способность хорошая
14	с.14 HfKC	165	200	отсутствует	~250	Волокнообразующая способность отсутствует, температурные характеристики приблизительные
15	с.1 TaKC	210	225	240–250	310	Волокнообразующая способность хорошая
16	с.2 TaKC	185	210	225–240	275	Волокнообразующая способность хорошая
17	с.3 TaKC	165	200	220–240	270	Волокнообразующая способность хорошая
18	с.4 TaKC	180	225	240–260	290	Волокнообразующая способность хорошая
19	с.5 TaKC	Волокнообразующая способность отсутствует, температурные характеристики определить невозможно				
20	с.1 Ta/ZrKC	170	200	250–260	280	Волокнообразующая способность хорошая

№	№ синтеза (табл. 3.4, 3.14, 3.19)	Темп-ра размягчения, °С	Темп-ра начала волокнообра- зования, °С	Темп-ра волокнообразова- ния, °С	Темп-ра каплепадения, °С	Волокнообразующие свойства металлокарбосиланов
1	2	3	4	5	6	7
21	с.2 Ta/ZrКС	170	220	250–260	~ 310	Волокнообразующая способность хорошая
22	с.3 Ta/ZrКС	180	225	250–260	290	Волокнообразующая способность хорошая
23	с.4 Ta/HfКС	Есть зачатки волокнообразования, но волокно не вытягивается. При повторном определении температурных характеристик (спустя ~4 месяца) полимер не плавился и не размягчался, было интенсивное выделение белого «дыма» начиная с 220 °С, что свидетельствует о процессе разложения в полимере				
24	с.5 Ta/HfКС	180	205	210–300	> 350	Волокнообразующая способность неравномерная – полимер периодически тянулся в интервале температур 210–300 °С, ориентировочная $T_{х.н.}^* = 275$ °С, температуру каплепадения определить не удалось – полимер грели до 350 °С, налипал на термометр, не затвердевал, периодически (даже при температуре выше 300 °С) еще вытягивались коротенькие волоконца
25	с.6 Ta/HfКС	200	~ 230	отсутствует	300	Слабая волокнообразующая способность

*Температура хорошей нити – температура, при которой волокно из полимера вытягивается лучше всего

Показано, что на основе синтезированных металлокарбосиланов методом расплавного формования можно получать полимерные волокна карбидокремниевого состава, модифицированные тугоплавкими металлами (рис. 3.75) [154, 196].

На рисунке 3.75 представлены фотографии полимерного (рис. 3.75 а), отвержденного при 300 °С (рис. 3.75 б) и пиролизованного при 1250 °С в аргоне (рис. 3.75 с) волокна, полученного из НfКС на реоскопе SmartRheo 20 (SR20). Также на рис. 3.75 представлены фотографии поверхности бескерновых волокон из НfКС: а – полимерные, б – отвержденные; с – пиролизованные, полученные с помощью микровизора [154, 196].

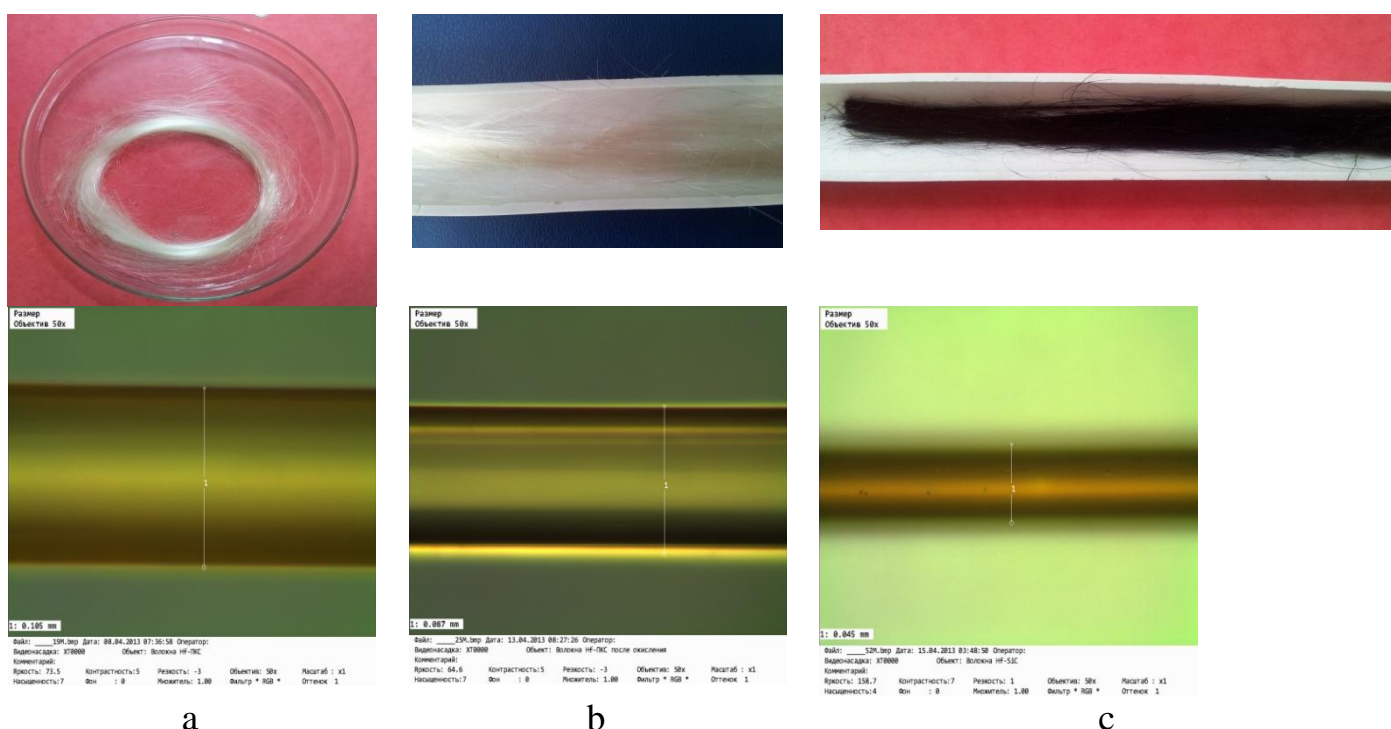
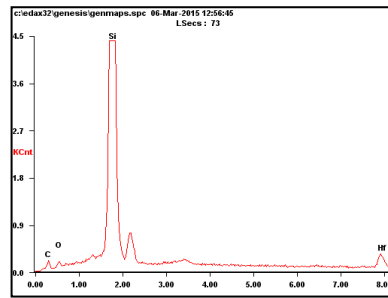
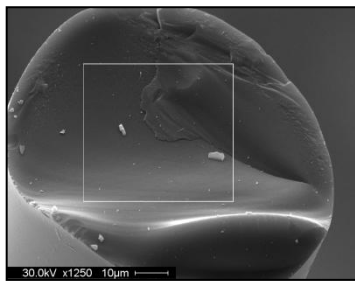


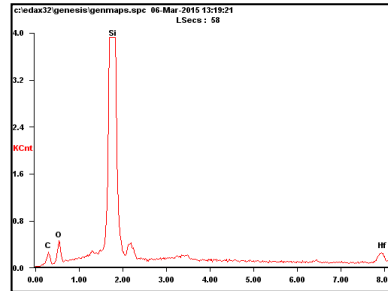
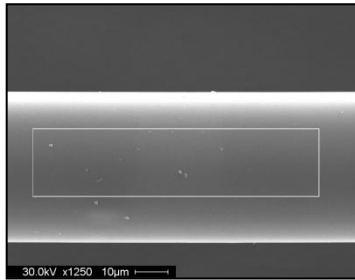
Рисунок 3.75 – Фотографии бескерновых волокон из НfКС полученные на реоскопе SmartRheo 20 (SR20) и фотографии их поверхности, сделанные с помощью микровизора: а – полимерные, б – отвержденные; с – пиролизованные [154, 196]

Пиролиз полимерного волокна, после проведения отверждения на воздухе приводит к образованию карбидокремниевых волокон, модифицированных соединениями гафния (тантала). На рис. 3.76 и 3.77 представлены результаты СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ торца и поверхности карбидокремниевое волокна, модифицированного гафнием и танталом соответственно.



Element	Wt%	At%
<i>C K</i>	20.99	44.73
<i>O K</i>	02.64	04.22
<i>HfM</i>	24.15	03.46
<i>SiK</i>	52.22	47.59

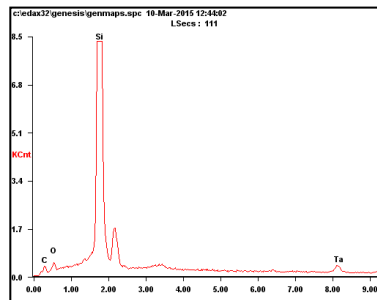
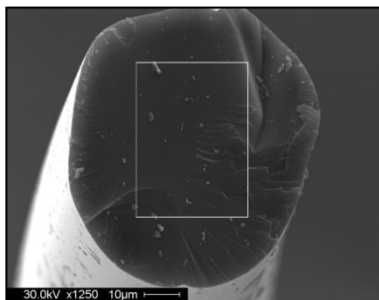
a



Element	Wt%	At%
<i>C K</i>	21.29	40.28
<i>O K</i>	08.61	12.23
<i>HfM</i>	13.56	01.73
<i>SiK</i>	56.54	45.76

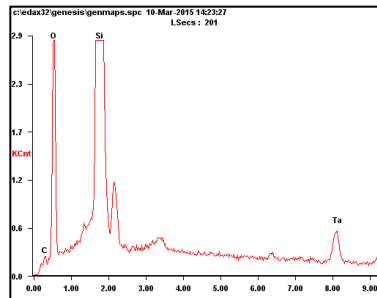
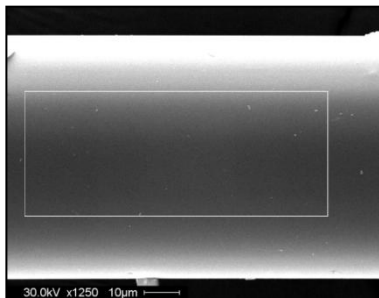
b

Рисунок 3.76 – Микрофотографии и рентгеновский элементный микроанализ торца (а) и поверхности (b) карбидокремниевого волокна, модифицированного гафнием



Element	Wt%	At%
<i>C K</i>	16.27	39.14
<i>O K</i>	04.83	08.72
<i>TaM</i>	33.39	05.33
<i>SiK</i>	45.51	46.81

a



Element	Wt%	At%
<i>C K</i>	03.61	07.91
<i>O K</i>	28.91	47.62
<i>TaM</i>	23.78	03.46
<i>SiK</i>	43.71	41.01

b

Рисунок 3.77 – Микрофотографии и рентгеновский элементный микроанализ торца (а) и поверхности (b) карбидокремниевого волокна, модифицированного танталом

Исследование морфологии торца и поверхности методом СЭМ с использованием рентгеновского элементного микроанализа карбидокремниевое волокна, модифицированного гафнием (танталом) показало, что на поверхности волокон содержание кислорода значительно выше, чем в торце волокна, что, в свою очередь, может свидетельствовать об образовании тонкой защитной оксидной пленки из тугоплавких металлов на поверхности волокна.

Из обладающего волокнообразующими свойствами синтезированного Ta/ZrКС с. 1 (табл. 3.19), методом расплавного формования были получены полимерные волокна (рис. 3.78 а), отверждение на воздухе (рис. 3.78 б) и пиролиз которых при 1250 °С в атмосфере аргона, приводили к образованию модифицированных смешанными карбидами тугоплавких металлов карбидокремниевых волокон (рис. 3.78 с), что подтверждалось результатами СЭМ и РФА.

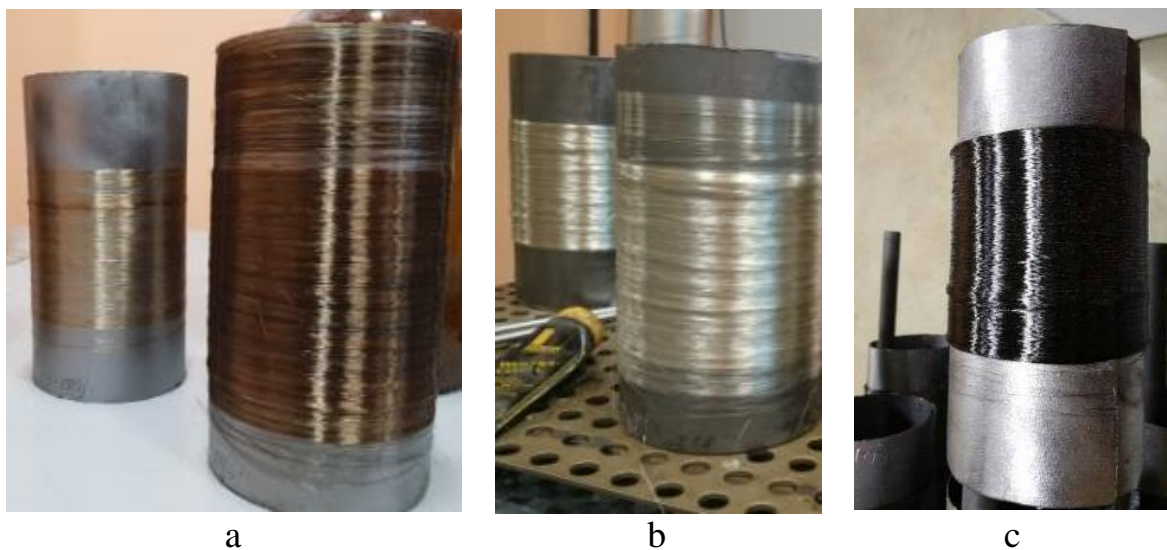


Рисунок 3.78 – Фотографии бескерновых волокон из с. 1 Ta/ZrКС: а – полимерные, б – отвержденные; с – пиролизованные [62]

Результаты СЭМ: морфология поверхности керамического волокна (рис. 3.78 с) и рентгеновский элементный микроанализ приведены на рис. 3.79 (а, б).

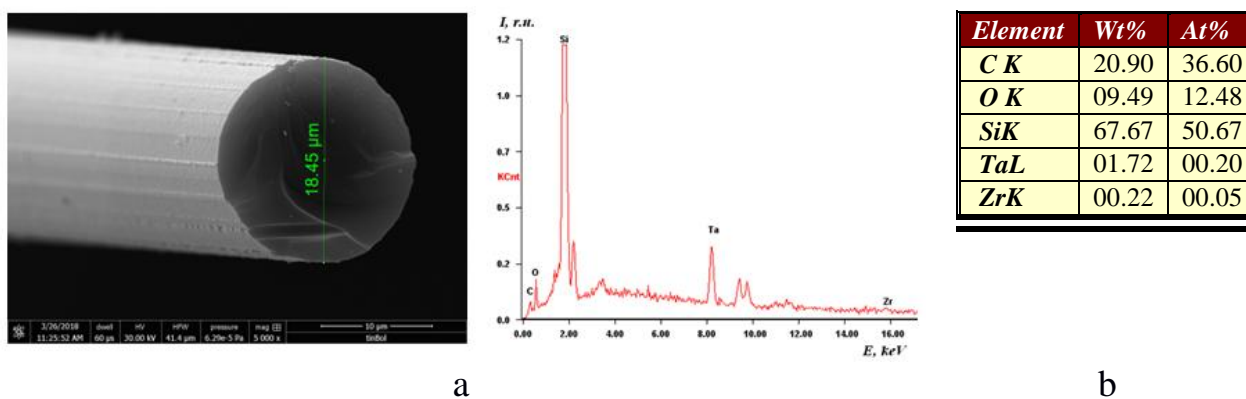


Рисунок 3.79 – Микрофотография и рентгеновский элементный микроанализ волокна Ta/ZrKC–1250(Ar)

Волокна имеют цилиндрическую форму и характеризуются бездефектной ровной поверхностью (рис. 3.79 а). Рентгеновский элементный микроанализ волокна подтверждает наличие в его составе Ta и Zr (рис. 3.79 б).

Результаты фазового анализа керамических волокон Ta/ZrKC–1250(Ar) методом порошковой рентгеновской дифракции показали, что они содержат карбид кремния как основную фазу (рис. 3.80). Доля карбида кремния составляет > 99%, размер кристаллитов $D \sim 2$ нм (рис. 3.80).

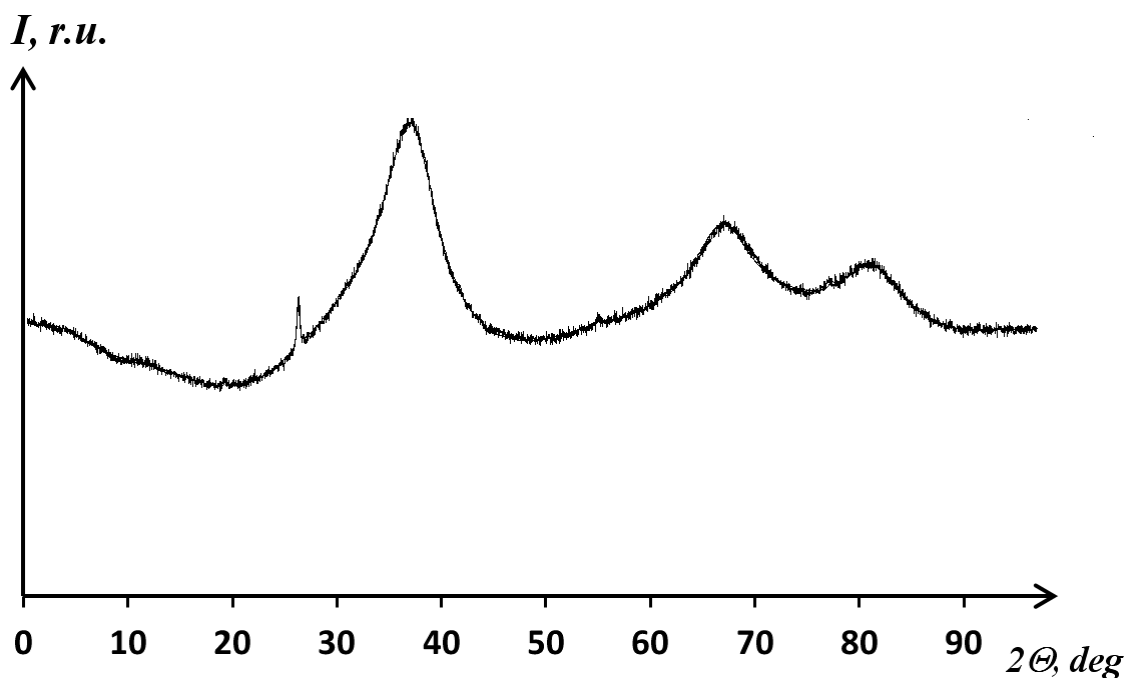


Рисунок 3.80 – Дифрактограмма волокна Ta/ZrKC–1250(Ar)

В образцах керамических волокон Ta/ZrKC–1250(Ar) не было найдено известных кристаллических фаз соединений тугоплавких металлов. Это показывает, что тугоплавкие металлы в исследуемом волокне находятся в аморфном состоянии или присутствуют как внедренные в кристаллическую решетку основной фазы. Малый размер кристаллитов основных фаз образцов делает такое предположение весьма логичным, так как наличие Ta и Zr подтверждается данными СЭМ (рис. 3.79) и рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 3.19) [192].

Нами были проведены физико-механические исследования на прочность при растяжении бескерновых волокон керамических волокон Ta/ZrKC–1250(Ar). Скорость испытания – 2 мм/мин., длина рабочей зоны – 25 мм. Результаты испытаний приведены в табл. 3.27 [191].

Таблица 3.27 – Физико-механические свойства керамических волокон Ta/ZrKC–1250(Ar) [191]

№ образца	Диаметр, мкм	Максимум удлинения при растяжении, мм	Максимум деформации при растяжении, %	Модуль упругости, ГПа	Прочность, МПа
1	18	0,2	0,7	193,2	1344,17
2	17	0,2	0,3	139,9	558,67
3	18	0,2	0,4	159,4	845,30
4	17	0,2	0,8	207,4	1392,03
5	16	0,1	0,2	311,4	559,16
6	17	0,1	0,5	275,7	893,62
7	17	0,3	1,4	232,9	1848,02
8	18	0,2	0,6	162,9	1043,85
9	18	0,2	0,6	158,2	681,40
10	19	0,2	0,7	171,1	1259,55
11	19	0,1	0,4	146,4	976,57
Среднее значение	18	0,2	0,6	196,2	1036,58

Среднее значение прочности при растяжении испытуемых волокон составило 1036,58 МПа.

Результаты СЭМ показали (рис. 3.81), что процесс пиролиза полимерного волокна сформованного из Ta/ZrKC с. 1 (табл. 3.19) при 1500 °С в атмосфере азота приводит к образованию на его поверхности нитрида кремния (рис. 3.81 а), при этом состав волокна Ta/ZrKC–1500(N₂) на торце соответствует модифицированному Zr и Ta карбиду кремния (рис. 3.81 б). При проведении процесса пиролиза Ta/ZrKC с. 1 при 1500 °С в атмосфере аргона состав волокна представляет собой SiC, модифицированный Zr и Ta (рис. 3.82) [192].

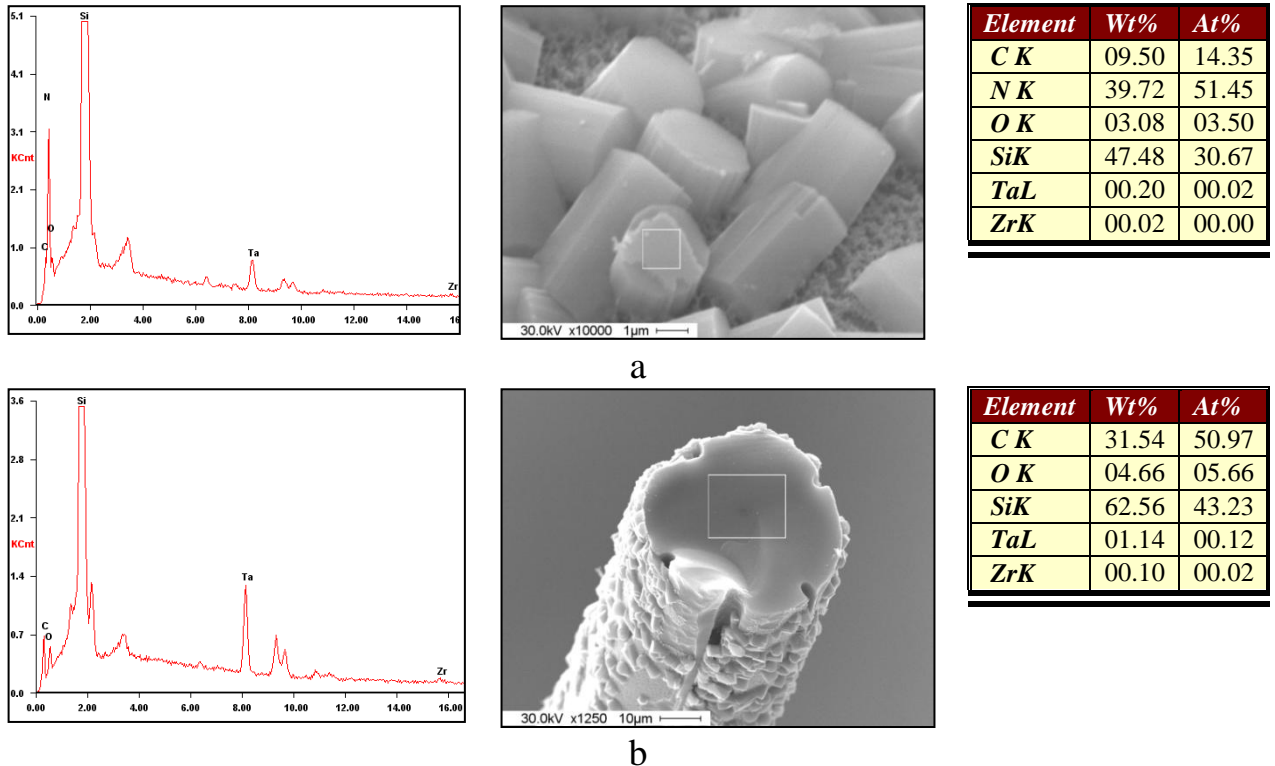


Рисунок 3.81 – Морфология торца и поверхности керамического волокна Ta/ZrKC–1500(N₂) [192]

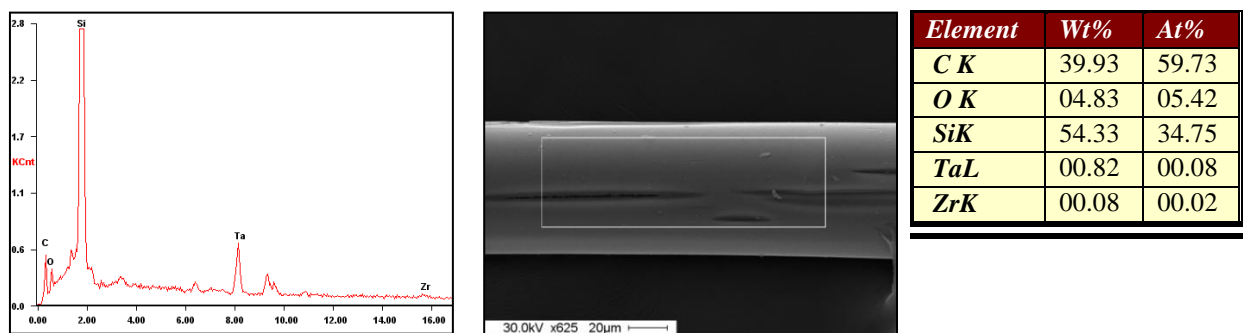


Рисунок 3.82 – Морфология поверхности образца керамического волокна Ta/ZrKC–1500(Ar) [192]

Необходимо отметить, что размер кристаллитов модифицированных SiC волокон при повышении температуры пиролиза от 1250 °C до 1500 °C не увеличивается и составляет 16–40 нм (рис. 3.83).

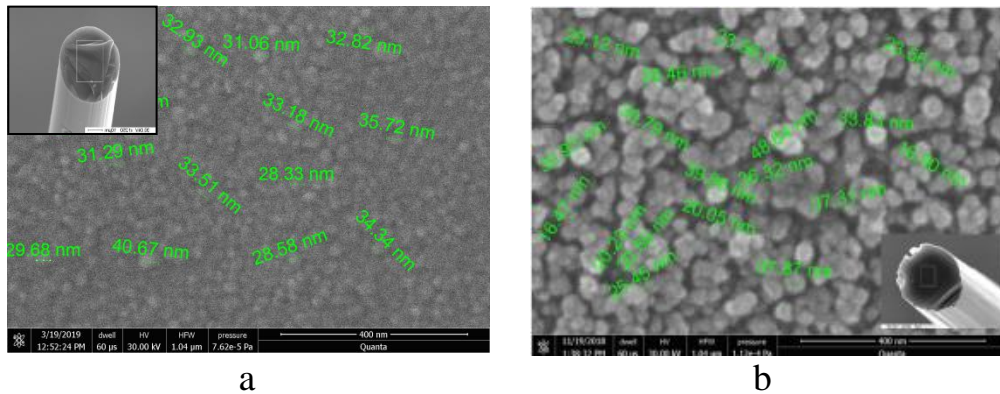


Рисунок 3.83 – Морфология поверхности керамических волокон SiC, модифицированных смешанными карбидами Ta_4ZrC_5 : а – 1250 °C; б – 1500 °C

Сравнение немодифицированных и модифицированных тугоплавкими металлами SiC волокон полученных после пиролиза 1900 °C 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. 3.84).

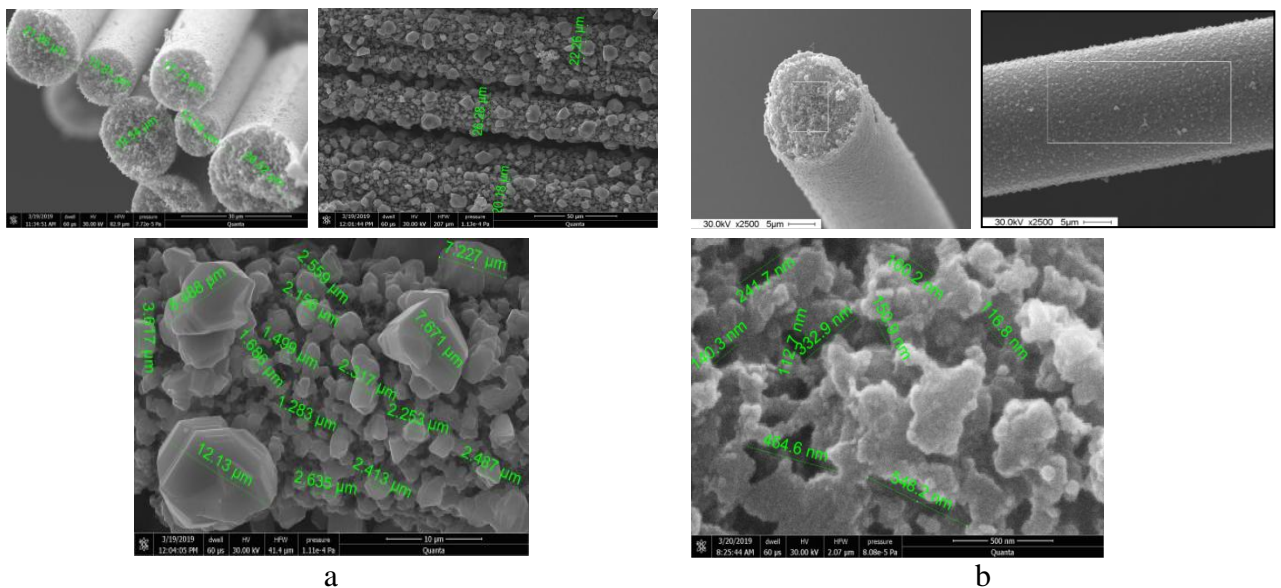


Рисунок 3.84 – Морфология поверхности и химический состав образцов SiC волокон пиролизованных при 1900 °C в аргоне: а – немодифицированных; б – модифицированных

Результаты, приведенные на рис. 3.84, позволяют говорить о том, что введение тугоплавких металлов замедляет рост кристаллитов в процессе высокотемпературной обработки SiC волокна.

Такие волокна перспективны для использования в качестве матричных и упрочняющих фаз при конструировании композиционных керамических теплозащитных, теплоизоляционных или конструкционных материалов, способных выдерживать высокие температуры в окислительной среде [189-202].

Следовательно, можно утверждать, что керамообразующие металлокарбосиланы можно использовать в качестве предшественников компонентов (матриц, волокон, покрытий, порошков) для создания принципиально новых высокотемпературных, окислительностойких керамокомпозитов конструкционного и функционального назначения [189-202].

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 окислительноустойчивых 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ionescu, E. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties / E. Ionescu, H.-J. Kleebe, R. Riedel // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41, № 15. – P. 5032–5052.
2. Mera, G. Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers / G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu // *Nanomaterials.* – 2015. – V. 5. – P. 468–540.
3. Wen, Q. The fate and role of in situ formed carbon in polymer-derived ceramics / Q. Wen, Z. Yu, R. Riedel // *Prog. Mater. Sci.* – 2019. – V. 109. – P. 100623.
4. Colombo, P. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics / P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G.D. Sorarù // *J. Am. Ceram.* – 2010. – V. 93, № 7. – P. 1805–1837.
5. Стороженко, П.А. Новые бескислородные предкерамические полимеры – нано-металлополикарбосиланы и нано-размерные наполнители – уникальные материалы для повышения прочности и окислительной стойкости углеграфитов и стабилизации высокопрочной и высокотемпературной керамики / П.А. Стороженко, А.М. Цирлин, С.П. Губин, Ш.Л. Гусейнов, Е.К. Флорина, Г.И. Щербакова, Б.И. Шемаев, Е.А. Измайлова // *Мембраны. Серия. Критические технологии.* – 2005. – № 4 (28). – С. 68–74.
6. Пат. RU 2258715 С1, МПК^{К7} С08G77/60. Способ получения металлополикарбосиланов / А.М. Цирлин, Г.И. Щербакова, Е.К. Флорина, Е.А. Измайлова, Б.И. Шемаев, М.В. Кирко, П.А. Стороженко, Н.К. Ефимов. – заявлено 17.02.2004; опубл. 20.08.2005. Бюл. № 23.
7. 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.

8. Chen, L. Electropolymerization of polysilanes with functional group / L. Chen, X. Li, J. Sun; Edited by E. Schab-Balcerzak / Electropolymerization. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – Ch. 1. – P. 1–20.
9. Hu, H.F. Preparation and properties of bulk ceramics via pyrolysis of polycarbosilane with active fillers. I. Evolution process in active filler controlled pyrolysis / H.F. Hu, Z.H. Chen, C.J. Zhou // *Acta Metall. Sin.* – 1999. – V. 12, № 5. – P. 1111–1115.
10. Hu, H.F. Preparation and properties of bulk ceramics via pyrolysis of polycarbosilane with active fillers. II. Flexural strength and anti-oxidative properties of active filler/PCS derived bulk ceramics / H.F. Hu, Z.H. Chen, C.J. Zhou // *Acta Metall. Sin.* – 1999. – V. 12, № 5. – P. 1116–1118.
11. Xie, Z.F. Application of zirconium in preparation of polycarbosilane derived ceramics / Z.F. Xie, Z.H. Chen, Y.Q. Li, W.W. Zheng, H.F. Hu, J.Y. Xiao // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2000. – V. 10, № 6. – P. 783–787.
12. Hwang, T.S. A study on the synthesis and pyrolytic properties of SiC/Ti hybrid ceramic precursor by hydrolysis / T.S. Hwang, J.T. Lee, H.G. Woo // *Polymer.* – 2000. – V. 24, № 3. – P. 299–305.
13. Xie, Z.F. Application of tantalum in the preparation of polycarbosilane derived ceramics / Z.F. Xie, Z.H. Chen, Y.Q. Li, W.W. Zheng, H.F. Hu, J.Y. Xiao // *Journal of Materials Engineering.* – 2000. – V. 0, № 9. – P. 7–10.
14. Xie, Z.F. Механизм реакционного пиролиза системы Al/SiC/поликарбосилан / Z.F. Xie, J. Wang, J.Y. Xiao, Z.H. Chen // *Guisuanyuan хуебао=J. Chin. Ceram. Soc.* – 2002. – V. 30, № 4. – P. 474–481.
15. Xie, Z.F. Влияние активного наполнителя на свойства керамики, полученной из поликарбосилана / Z.F. Xie, Z.H. Chen, J.Y. Xiao // *Guisuanyuan хуебао=J. Chin. Ceram. Soc.* – 2002. – V. 30, № 3. – P. 382–386.
16. Xie, Z. Active filler (aluminum-aluminum nitride) controlled polycarbosilane Pyrolysis / Z. Xie, S. Wang, Z. Chen // *J. Inorg. Organomet. Polymer. Mater.* – 2006. – V. 16, № 1. – P. 69–81.

17. Huang, X.X. Reaction synthesis of aluminum silicon carbide ceramics / X.X. Huang, G.W. Wen // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – V. 97, № 1. – P. 193–199.
18. Wen, G.W. Increased high temperature strength and oxidation resistance of Al_4SiC_4 ceramics / G.W. Wen, X.X. Huang // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26, № 7. – P. 1281–1286.
19. Inoue, K. Thermal conductivity and temperature dependence of linear thermal expansion coefficient of Al_4SiC_4 sintered bodies prepared by pulse electronic current sintering / K. Inoue, S. Mori, A. Yamaguchi // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 2003. – V. 111, № 1293. – P. 348–351.
20. Inoue, K. Synthesis of Al_4SiC_4 / K. Inoue, A. Yamaguchi // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 86, № 6. – P. 1028–1030.
21. Yamamoto, O. Preparation and oxidation of Al_4SiC_4 / O. Yamamoto, M. Ohtani, T. Sasamoto // *J. Mater. Res.* – 2002. – V. 17, № 4. – P. 774–778.
22. Inoue, K. Fabrication and oxidation resistance of Al_4SiC_4 body / K. Inoue, A. Yamaguchi, S. Hashimoto // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 2002. – V. 110, № 1287. – P. 1010–1015.
23. Inoue, K. Temperature dependence of electrical resistivity of the Al_4SiC_4 sintered bodies prepared by pulse electronic current sintering / K. Inoue, A. Yamaguchi // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 2003. – V. 111, № 4. – P. 267–270.
24. Xie, Z.F. Application of molybdenum in the preparation of polycarbosilane derived ceramics / Z.F. Xie, Z.H. Chen., Y.Q. Li, W.W. Zheng, H.F. Hu, J.Y. Xiao // *Gaojishu tungxun=High Technol. Lett.* – 2000. – V. 10, № 12. – P. 67–70.
25. Okamura, K. Si-N-O fiber and Si-Ti-C fiber obtained from polycarbosilane / K. Okamura, M. Sato, Y. Hasegawa; Edited by W. Watt, B.V. Perov / *Handbook of Composites, V. 1 Strong Fibers.* – North-Holland. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1985. – P. 535–542.
26. Okamura, K. Ceramic Fibers from Polymer Precursors / K. Okamura // *Composites.* – 1987. – V. 18, № 2. – P. 107–120.
27. Yu, Z. Synthesis and characterization of $\text{SiC}(\text{Ti})$ ceramics derived from a hybrid precursor of titanium-containing polycarbosilane / Z. Yu, J. Zhan, C. Zhou, L.

Yang, R. Li, H. Xia // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2011. – V. 21, № 3. – P. 412–420.

28. Yu, Y. Pyrolysis behavior of titanium-containing polycarbosilane in air / Y. Yu, Y. Guo, X. Cheng, Y. Zhang // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2010. – V. 20, № 4. – P. 714–719.

29. Babonneau, F. Synthesis and characterization of Si-Zr-C-O ceramics from polymer precursors / F. Babonneau, G.D. Soraru // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 8, № 1. – P. 29–34.

30. Babonneau, F. ^{29}Si MAS-NMR investigation of the conversion process of a polytitanocarbosilane into SiC/TiC ceramics // F. Babonneau, G.D. Soraru, J.D. Mackenzie // *J. Mater. Sci.* – 1990. – V. 25, № 8. – P. 3664–3670.

31. Soraru, G.D. The pyrolysis process of a polytitanocarbosilane into SiC/TiC ceramics: an XPS study / G.D. Soraru, A. Glisenti, G. Granozzi, F. Babonneau, J.D. Mackenzie // *J. Mater. Res.* – 1990. – V. 5, № 9. – P. 1958–1962.

32. Babonneau, F. Spectroscopic characterization of a pre-ceramic polymer for SiC/TiC system / F. Babonneau, P. Barre, J. Livage, M. Verdaguer; Editors C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, B.J.J. Zelinski / *Symposium A – Better Ceramics Through Chemistry IV, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – Pittsburgh, PA: Cambridge University Press, 1990. – V. 180. – P. 1035–1040.

33. Babonneau, F. Chemical characterization of Si-Al-C-O precursor and its pyrolysis / F. Babonneau, G.D. Soraru, K.J. Thorne, J.D. Mackenzie // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 74, № 7. – P. 1725–1728.

34. Пат. EP 0030105 B1, МПК¹ C08G77/60, C04B35/571, C01B31/30, C08G77/58. Polymetallocarbosilane, process for its production and shaped articles of inorganic carbide derived therefrom / S. Yajima, K. Okamura, Y. Hasegawa, T. Yamamura. – заявлено 20.11.1980; опубли. 10.04.1985.

35. Song, Y. Structure and properties of polytitanocarbosilane as the precursor of SiC-TiC fibre / Y. Song, C. Feng, Z. Tan, Y. Lu // *J. Mater. Sci. Letters.* – 1990. – V. 9, №11. – P. 1310–1313.

36. Kumagawa, K. Fabrication and mechanical properties of new improved Si-M-C-(O) Tyranno fiber / K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* – 1998. – V. 19, № 3. – P. 65–72.
37. Shimoo, T. Kinetics of pyrolysis of Si-Ti-C-O fiber / T. Shimoo, M. Sugimoto, Y. Kakehi, K. Okamura // *J. Japan Inst. Met. Mater.* – 1991. – V. 55, № 3. – P. 294–303.
38. Kakimoto, K. The oxidation behavior of a Si-Ti-C-O fiber with low oxygen content / K. Kakimoto, T. Shimoo, K. Okamura // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 1995. – V. 103, № 6. – P. 557–562.
39. Ishikawa, T. Structure and properties of Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramic material / T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku // *J. Mater. Sci.* – 1995. – V. 30, № 24. – P. 6218–6222.
40. Ishikawa, T. Structure and properties of Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramics / T. Ishikawa, S. Kajii, Y. Kohtoku, T. Yamamura // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* – 1997. – V. 18, № 3. – P. 771–778.
41. Okamura, K. Status quo and future trend on R&D for high temperature and high performance ceramic fibers derived from polymers / K. Okamura // *Adv. Compos. Mater.* – 1999. – V. 8, № 1. – P. 107–115.
42. Kumagawa, K. Thermal stability and chemical corrosion resistance of newly developed continuous Si-Zr-C-O Tyranno fiber / K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* – 1997. – V. 18, № 3. – P. 113–118.
43. Dong, S. Processing optimization and mechanical evaluation of hot pressed 2D Tyranno-SA/SiC composites / S. Dong, Y. Katoh, A. Kohyama // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 23, № 8. – P. 1223–1231.
44. Okuzaki, S. Processing of silicon carbide ceramics using chemically modified polycarbosilanes / S. Okuzaki, Y. Iwamoto, S. Kondoh, K. Kikuta, S.I. Hirano // *J. Mater. Res.* – 1999. – V.14, № 1. – P. 189–195.
45. Thorne, K. Synthesis of SiC/TaC ceramics from tantalum alkoxide modified polycarbosilane / K. Thorne, E. Liimatta, J.D. Mackenzie // *J. Mater. Res.* – 1991. – V. 6, № 10. – P. 2199–2207.

55. Mishra, R. Synthesis of Fe-SiC nanowires via precursor route / R. Mishra, R.K. Tiwari, A.K. Saxena // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2009. – V. 19, №2. – P. 223–227.
56. Yao, R. Synthesis and optical properties of metal (M) atom-doped polycarbosilane (PCS) with extended conjugation (M = Al, Dy, Er and Eu) / R. Yao, H. Zhao, Z. Feng, L. Chen, Y. Zhang // *Opt. Mater.* – 2013. – V 35, № 12. – P. 2638–2642.
57. Huang, X.Z. Synthesis and ceramization of polycarbosilane containing beryllium / X.Z. Huang, S. Zhou, Y. Cheng, Z.J. Du, X.D. Duan, C.Y. Wang // *J. Cent. South Univ.* – 2014. V. 21, № 1. – P. 71–75.
58. Vijay, V.V. Synthesis, ceramic conversion and microstructure analysis of zirconium modified polycarbosilane / V.V. Vijay, S.G. Nair, K.J. Sreejith, R. Devasia // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2016. V. 26. – P. 302–311.
59. Chen, S. Synthesis, characterization and pyrolysis of a high zirconium content zirconocene–polycarbosilane precursor without Zr–O bond / S. Chen, J. Wang, H. Wang // *Mater. Des.* – 2016. – V. 90. – P. 84–90.
60. Greenberg, S. Synthesis and lithographic patterning of polycarbosilanes with pendant cobalt carbonyl clusters / S. Greenberg, S.B. Clendenning, K. Liu, I. Manners, S. Aouba, H.E. Ruda // *Macromolecules.* – 2005. – V. 38, № 6. – P. 2023–2026.
61. Cao, S.W. Synthesis of SiC precursors containing zirconium, tantalum and hafnium to prepare the SiC fibers: National University of Defense Science and Technology. Master's thesis. 2008. [Электронный ресурс]: URL: <http://globethesis.com/?t=2121360242498863>.
62. Пат. RU 1697403 C1, МПК⁶ C08G77/60. Способ получения полиметаллокарбосиланов / А.М. Цирлин, Н.А. Попова, Ю.М. Родионов, Е.К. Флорина. – заявлено 12.03.1990; опубл. 27.03.1995.
63. Tsirlin, A.M. Inorganic silicon carbide, Tiranno and silicon nitride fibers without substrate / A.M. Tsirlin; Edited by V.I. Kostikov / *Soviet Advanced Composite Technology Series, V. 5 Fibre Science and Technology.* – Chapman & Hall. London, 1995. – Ch. 5. – P. 457–556.

64. Цирлин, А.М. Полимерная технология получения керамических композиционных материалов. Перспективные задачи усовершенствования SiC/SiC – материалов / А.М. Цирлин, Н.А. Попова, Е.К. Флорина, Ю.Е. Пронин // Тезисы докладов IV Международной конференции «Наукоемкие химические технологии». – Волгоград, Россия, 1996. – С. 193–195.

65. Губин, С.П. Новый тип металлополимеров – металлические кластеры в полимерных матрицах / С.П. Губин, И.Д. Кособудский // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Т.27, № 3. – С. 689–695.

66. Gubin, S.P. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers / S.P. Gubin, G.Yu. Yurkov, I.D. Kosobudsky // Int. J. Mater. Prod. Tec. – 2005. – V. 23, №. 1-2. – P. 2–25.

67. Губин С.П. Кластеры в полимерной матрице. III. Состав и строение Fe- содержащих наночастиц в керамикообразующих кремнийорганических полимерах / С.П. Губин, А.В. Козинкин, М.И. Афанасов, Н.А. Попова, О.В. Север, А.Т. Шуваев, А.М. Цирлин // Неорган. материалы. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 237–243.

68. Tsirlin, A.M. A novel synthesis of polymetallocarbosilanes precursors for SiC/SiC ceramics / A.M. Tsirlin, N.A. Popova, V.G. Gerlivanov, E.K. Florina, L.L. Borisenko, S.P. Gubin // Theses of the XI-th Int.Symp. on Organosilicon Chemistry. – Montpellier, France, 1996. – P. 30.

69. Цирлин, А.М. Новый синтез полиметаллокарбосиланов, исходных компонентов для SiC/SiC керамики / А.М. Цирлин, Н.А. Попова, В.Г. Герливанов, Е.К. Флорина, С.П. Губин // Тезисы докладов Международной конференции ФИЗПРОМ-96. Евразийское физическое общество. – Голицино, Моск. обл., 1996. – С. 115–116.

70. Tsirlin, A.M. Ceramic - forming polymetalcarbosilanes with low oxygen content and oxygen free methods of polycarbosilanes curing. Composite materials, technology and automatization of product manufacturing / A.M. Tsirlin, V.G. Gerlivanov, N.A. Popova, E.K. Florina, Yu.E. Pronin // Theses of the II-d Moscow Int. on Composites Conf. (MICC-II). – Moscow, Russia, 1997. – P. 45–60.

71. Tsirlin, A.M. Key components of high temperature stable high oxidation resistant ceramic matrix composites of SiC/SiC type. Working out and technological ways of their making / A.M. Tsirlin, V.G. Gerlivanov, N.A. Popova, Yu.E. Pronin, E.K. Florina, S.P. Gubin // Theses of the 11-th International Conference on Composite Materials (ICCM-11). – Melbourne - Gold Coast. Australia, 1997. – P. 154–155.

72. Tsirlin, A.M. Stabilization of composite ceramics structure at high temperatures via nanopolymetallocarbosilanes / A.M. Tsirlin, V.G. Gerlivanov, N.A. Popova, S.P. Gubin, E.K. Florina, B.I. Shemaev, E.B. Reutskaya // Proc. of the 8-th European Conference on Composite Materials (ECCM-8). – Naples. Italy, 1998. – V.4. – Ch. 6. – P. 137–144.

73. Gubin, S.P. Nanoparticles of Ti and Zr in organosilicon polymer ceramic precursors / S.P. Gubin, E.M. Moroz, A.I. Boronin, V.V. Kriventsov, D.A. Zyuzin, N.A. Popova, E.K. Florina, A.M. Tsirlin // Mendeleev Commun. – 1999. – V. 9, № 2. – P. 59–61.

74. Пат. RU 2125579 C1, МПК⁶ C08G77/60. Поликарбосиланы, содержащие металлические кластеры, и способ их получения / А.М. Цирлин, Н.А. Попова, Е.К. Флорина, С.П. Губин, Л.Л. Борисенко, В.Г. Герливанов, Е.А. Измайлова, Е.А.Чернышев. – заявлено 30.12.1996; опубл. 27.01.1999. Бюл. № 3.

75. Губин, С.П. Кластеры в полимерной матрице. IV. Формирование Zr или Ti- содержащих нано-частиц в процессе превращения олигокарбосилана в поликарбосилан, их строение и взаимодействие с матрицей / С.П. Губин, А.М. Цирлин, Н.А. Попова, Е.К. Флорина, Э.М. Мороз // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37, № 11. – С. 1317–1326.

76. Пат. DE 19545217 A1, МПК⁶ C08G77/60, C08G79/00, D01F9/10 Poly(carbosilan)-ahnlicher verbindungen und ihrer heteroelement-haltigen derivate als precursoren zur herstellung sauerstofffreier bzw. sauerstoffarmer SiC-fasern / W. Habel, A. Moll, A. Oelschlager, P. Sartori, Th. Windmann, H-P. Martin, R. Richter, G. Roewer. – заявлено 05.12.1995; опубл. 12.06.1997.

77. Yang, D.X. Fabrication of silicon carbide (SiC) coatings from pyrolysis of polycarbosilane/aluminum / D.X. Yang, Y.X. Yu, X.F. Zhao, Y.C. Song, E. Lopez-

Honorato, P. Xiao, D.L. Lai // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2011. – V. 21, № 3. – P. 534–540.

78. Chen, Z. Study on polyferrocarbosilane as precursor of magnetic silicon carbide ceramic / Z. Chen, X. Li, J. Wang, G. Wang // *Acta Polym. Sin.* – 2005. – V. 22, № 4. – P. 535–539.

79. Chen, Z. Preparation of continuous Si-Fe-C-O functional ceramic fibers / Z. Chen, X. Li, J. Wang, W. Li // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2007. – V. 17, № 5. – P. 987–991.

80. Dumitru, A. Plasma polymerization of ferrocene with silane and silazane monomers for design of nanostructured magnetic ceramics / A. Dumitru, V. Ciupina, I. Stamatina, G. Prodan, A. Morozan, C. Mirea // *J. Optoelectron. Adv. M.* – 2006. – V. 8, № 1. – P. 50–54.

81. Wen, Q. Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC_xN_{1-x}-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites / Q. Wen, Y. Xu, B.B. Xu, C. Fasel, O. Guillon, G. Buntkowsky, Z.J. Yu, R. Riedel, E. Ionescu // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6, № 22. – P. 13678–13689.

82. Wen, Q. Single-source-precursor synthesis and properties of SiMC(N) ceramic nanocomposites (M= Hf, Ta, HfTa): Technische Universität Darmstadt. Doctoral dissertation. 2017. – 175 p. [Электронный ресурс]: URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/6146/1/PhD-2017-04-11-Qingbo%20Wen.pdf>.

83. Xie, Z. Synthesis and characterization of molybdenum-modified polycarbosilane for SiC(Mo) ceramics / Z. Xie, J. Niu, Z. Chen // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – V. 128, № 3. – P. 1834–1841.

84. Amoró's, P. Synthesis and characterization of SiC/MC/C ceramics (M) Ti, Zr, Hf) starting from totally non-oxidic precursors / P. Amoró's, D. Beltra'n, C. Guillem, J. Latorre // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, № 4. – P. 1585–1590.

85. Yu, Z. High-ceramic-yield precursor to SiC-based ceramic: A hyperbranched polytitaniumcarbosilane bearing self-catalyzing units / Z. Yu, L. Yang, H. Min, P. Zhang, A. Liu, R. Riedel // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 35, № 2. – P. 851–858.

86. Cao, S.W. Synthesis and characterization of polyzirconocarbosilane precursor / S.W. Cao, Z.F. Xie, J. Wang, H. Wang // *Acta Polym. Sin.* – 2008. – № 6. – P. 621–625.

87. Цирлин, А.М. Применение элементоорганических соединений для создания компонентов современных высокопрочных композиционных материалов / А.М. Цирлин // *Химическая промышленность.* – 1995. – № 11. – С. 63(701)–67(705).

88. Пат. RU 2108348 С1. МПК^с C08G77/60, D01F6/76. Способ получения поликарбосилана / А.М. Цирлин, Т.В. Федорова, Е.К. Флорина, Н.А. Попова, В.Г. Герливанов, М.В. Кирко. – заявлено 30.09.1996; опубл. 10.04.98. Бюл. № 10.

89. Цирлин, А.М. Непрерывные неорганические волокна для композиционных материалов / А.М. Цирлин. – М.: Металлургия, 1992. – 239 с.

90. Попова, Н.А. Низкомолекулярные продукты пиролиза полидиметилсилана / Н.А. Попова, Б.Д. Лаврухин, Д.В. Загоревский, Г.Н. Туркельтауб, А.М. Цирлин, А.М. Бершицкий, О.Б. Афанасова // *Металлоорганическая химия.* – 1991. – Т. 4, № 5. – С. 984–991.

91. Щербакова, Г.И. Керамообразующие элементоорганические олигомеры – для создания современных нанокерамокомпозитов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Д.В. Сидоров, В.В. Шатунов, М.С. Варфоломеев, Г.Ю. Юрков // *Нанотехника.* – 2013. – № 3 (35). – С. 15–22.

92. Стороженко, П.А. Алюминий- и кремнийорганические соединения – для современных нано-керамокомпозитов / П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова, А.И. Цирлин, Е.К. Флорина, И.А. Мацкевич, А.Е. Чернышев, А.С. Муркина, М.С. Варфоломеев, С.П. Губин, Г.Ю. Юрков // *Нанотехника.* – 2008. – № 2 (14). – С. 25–33.

93. Стороженко, П.А. Бескислородные предкерамические нано-металлополимеры для получения компонентов высокопрочных, термостойких и окислительностойких керамических композиционных материалов ракетно-космической техники / П.А. Стороженко, А.М. Цирлин, Г.И. Щербакова, Е.К. Флорина, Г.Ю. Юрков, С.П. Губин; под ред. А.А.Берлина, И.Г.Ассовского /

Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники, Т. 3 Космический вызов XXI века. – М: Торус Пресс, 2007. – 456 с.

94. Щербакова, Г.И. Поликонденсация олигокарбосилана в присутствии тетракис-(диэтиламид)циркония / Г.И. Щербакова, А.М. Цирлин, Е.К. Флорина, Е.А. Измайлова, А.А. Савицкий, М.Г. Кузнецова, Т.М. Кузнецова // Тезисы докладов XVII Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии. Достижения и перспективы химической науки. – Казань, 2003. – Т. 2. – С. 448.

95. Kriventsov, V.V. EXAFS and X-ray RED study of polymetalcarbonyls / V.V. Kriventsov, D.A. Zyuzin, S.V. Bogdanov, E.M. Moroz, S.P. Gubin, A.M. Tsirlin, N.A. Popova // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. – 2000. – V. 448, № 1–2. – P. 314–317.

96. Tsirlin, A.M. Nano-structured metal-containing polymer precursors for high temperature non-oxide ceramics and ceramic fibers—syntheses, pyrolyses and properties / A.M. Tsirlin, G.I. Shcherbakova, E.K. Florina, N.A. Popova, S.P. Gubin, E.M. Moroz, R. Riedel, E. Kroke, M. Steen // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – V. 22, № 14–15. – P. 2577–2585.

97. Стороженко, П.А. Синтез наноцирконийолигокарбосиланов / П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова, А.М. Цирлин, Е.К. Флорина, Е.А. Измайлова, А.А. Савицкий, М.Г. Кузнецова, Т.М. Кузнецова, И.В. Столярова, Г.Ю. Юрков, С.П. Губин // Неорган. материалы. – 2006. – Т. 42, № 10. – С. 1269–1277.

98. 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.

99. Щербакова, Г.И. Элементоорганические олигомеры на основе элементов III и IV групп для нового поколения высокотермо- и окислительностойкой керамики: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.08 / Щербакова Галина Игоревна. – М., 2009. – 352 с. ДСП.

100. Елисеев, Ю.С. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей:

учебное пособие для вузов / Ю.С. Елисеев, В.В. Крымов, С.А. Колесников, Ю.Н. Васильев. – Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 368 с.: ил.

101. Yue, Y. Synthesis of silicon carbide fibers from polycarbosilane by electrospinning method: Clemson University. Master of Science. 2014. – 84 p. [Электронный ресурс]: URL:

https://tigerprints.clemson.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2878&context=all_theses

102. Hopkins, G.R. SiC matrix/SiC fiber composite: a high-heat flux, low activation, structural material / G.R. Hopkins, J. Chin // J. Nucl. Mater. – 1986. – V. 141. – P. 148–151.

103. Prewo, K.M. Fiber reinforced glasses and glass-ceramics for high performance applications / K.M. Prewo, J.J. Brennan, G.K. Layden // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1986. – V. 65, № 2. – P. 305–313.

104. Cornie, J.A. Processing of metal and ceramic matrix composites / J.A. Cornie, Y. Chinag, D.R. Uhimann, A. Mortensen, J.M. Collins // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1986. – V. 65, № 2. – P. 293–304.

105. Li, H. Fabrication of 2D C/ZrC–SiC composite and its structural evolution under high-temperature treatment up to 1800 °C / H. Li, L. Zhang, L. Cheng, Y. Wang // Ceram. Int. – 2009. – V. 35, № 7. – P. 2831–2836.

106. Guron, M.M. A simple polymeric precursor strategy for the syntheses of complex zirconium and hafnium-based ultra high-temperature silicon-carbide composite ceramics / M.M. Guron, J.K. Myung, L.G. Sneddon // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91, № 5. – P. 1412–1415.

107. Li, Q. Fabrication of ZrC-SiC powders by means of liquid precursor conversion method using ZrC precursor and polycarbosilane / Q. Li, S. Dong, Z. Wang, P. He, H. Zhou, J. Yang, B. Wu, J. Hu // Key Eng. Mater. – 2012. – V. 512–515. – P. 715–718.

108. Yu, Z. Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp₂ZrCl₂ hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites / Z. Yu, L. Yang, J. Zhan, C. Zhou, H. Min, Q. Zheng, H. Xia // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – V. 32, № 6. – P. 1291–1298.

109. Yu, Z. Preparation and dielectric properties of polymer-derived SiCTi ceramics / Z. Yu, H. Min, J. Zhan, L. Yang // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39, № 4. – P. 3999–4007.
110. Yu, Y.X. Синтез и керамизация полиалюмокарбосилана - прекурсора керамики SiC / Y.X. Yu, X.D. Li, F. Cao, C.X. Feng // *Guisuanyuan xuebao=J. Chin. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 32, № 4. – P. 494–496.
111. Li, Y.J. The preparation and properties of high temperature resistant SiC(Al) fibers / Y.J. Li, F. Cao, H.X. Tian, X.D. Li, Y.X. Yu // *Wuli huaxue xuebao=Acta Phys. Chim. Sin.* – 2003. – V. 19, № 11. – P. 1039–1043.
112. Gou, Y. Facile synthesis of melt-spinnable polyaluminumcarbosilane using low-softening-point polycarbosilane for Si–C–Al–O fibers / Y. Gou, H. Wang, K. Jian, Y. Wang, J. Wang, Y. Song, Z. Xie // *J. Mater. Sci.* – 2016. – V. 51. – P. 8240–8249.
113. Yu, Y. High temperature resistance SiC(Al) fibers / Y. Yu, F. Cao, X. Li // *Fuhe Cailiao Xuebao=Acta Materiae Compositae Sinica.* – 2004. – V. 21, № 5. – P. 79–82.
114. Yu, Y.X. Composition and structure of polymer-derived aluminium-containing SiC fibers / Y.X. Yu, X.D. Li, F. Cao, Y.D. Wang, J. Wang, C.M. Zheng, C.X. Feng // *J. Inorg. Mater.* – 2006. – V. 21, № 1. – P. 94–102.
115. Yu, Y.X. Characterization and microstructural evolution of SiC(OAl) fibers to SiC(Al) fibers derived from aluminum-containing polycarbosilane / Y.X. Yu, X. Tang, X.D. Li // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68, № 7–8. – P. 1697–1703.
116. Yang, D.X. Fabrication of SiC fibres from yttrium-containing polycarbosilane / D.X. Yang, Y.C. Song, Y.X. Yu, X.F. Zhao, P. Xiao // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2012. – V. 22, № 4. – P. 879–886.
117. Bang, S.R. Synthesis of SiC/Cu composite powders from polycarbosilane and cupric nitrate trihydrate / S.R. Bang, D.M. Yim, D.H. Riu, S.T. Oh // *Arch. Metall. Mater.* – 2015. – V. 60, № 2. – P. 1261–1263.
118. Z. Chen, J. Wang, X.D. Li, H. Wang. Preparation and characterization of continuous Fe-containing silicon carbide radar absorbing fibers from precursor-based processing. // *Open Mater. Sci. J.* – 2012. – V. 6, № 1. – P. 34–38.

119. Yang, J. Fabrication of high-purity Ti_3SiC_2 powders by an in situ reaction of polycarbosilane and metal titanium / J. Yang, S. Dong, Y. Ding, Z. Wang, H. Zhou, B. Lu // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 93, № 8. – P. 2117–2120.
120. Luo, Y.M. Synthesis and phases evolution of Si–C–Ti from polycarbosilane (PCS) and metal Ti / Y.M. Luo, Z. Zheng, X. Mei, C.H. Xu // *Mater. Chem. and Phys.* – 2009. – V. 113, № 1. – P. 26–30.
121. Yang, J. Fabrication and properties of $\text{C}_f/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -SiC composites using Ti_3SiC_2 as inert filler / J. Yang, S. Dong, P. He, Q. Li, B. Wu, J. Hu, Z. Hu // *Key Eng. Mater.* – 2012. – V. 512–515. – P. 681–684.
122. Yang, D.X. Novel methods for the synthesis of PCS and PMCS and production of high temperature resistant SiC fibers: National University of Defense Science and Technology. Doctoral dissertation. 2008. [Электронный ресурс]: URL: <http://www.dissertationtopic.net/doc/1490255>.
123. Lu, Y. Polymer precursor synthesis of TaC-SiC ultra-high temperature ceramic nanocomposites / Y. Lu, F. Chen, P. An, L. Ye, W. Qiu, T. Zhao // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 88770–88776.
124. Xie, Z. Engineering of silicon-based ceramic fibers: Novel SiTaC(O) ceramic fibers prepared from polytantalosilane / Z. Xie, S. Cao, J. Wang, X. Yan, S. Bernard, P. Miele // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2016. – V. 527, № 26. – P. 7086–7091.
125. Xiao, Y.H. Study on oxidation resistance of Tyranno/C composite fiber / Y.H. Xiao, J.F. Che, F.X. Ji // *Mater. Chem. and Phys.* – 2004. – V. 83, № 1. – P. 104–106.
126. Tang, X. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fibers from titanium-modified polycarbosilane / X. Tang, Y. Yu, D. Yang // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V. 45, № 10. – P. 2670–2674.
127. Sato, M. Preparation and properties of ceramic matrix composites with tyranno fibers as the reinforcement / M. Sato, T. Nakayasu, Y. Inoue, N. Miyamoto, T. Yamamura // *ICCM12 Conference*, paper 410, Paris, France. – 1999.
128. Yan, M. Ablative property of C/C–SiC–HfC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis under 3000° C oxyacetylene torch / M. Yan, H. Li,

Q. Fu, J. Xie, L. Liu, B. Feng // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*. – 2014. – V. 27, № 6. – P. 981–987.

129. Tan, W. Ablation behavior and mechanism of C/C-HfC-SiC composites / W. Tan, K. Li, H. Li, J. Zhang, C. Ni, A. Cao, C. Ma // *Vacuum*. – 2015. – V. 116. – P. 124–129.

130. Wen, Q. SiC/Hf_yTa_{1-y}C_xN_{1-x}/C ceramic nanocomposites with Hf_yTa_{1-y}C_xN_{1-x}-carbon core-shell nanostructure and the influence of the carbon-shell thickness on electrical properties / Q. Wen, Z. Yu, Y. Xu, Y. Lu, C. Fasel, K. Morita, O. Guillon, G. Buntkowsky, E. Ionescu, R. Riedel // *J. Mater. Chem. C*. – 2018. – V. 6, № 4. – P. 855–864.

131. Wen, Q. Significant improvement of the short-term high-temperature oxidation resistance of dense monolithic HfC/SiC ceramic nanocomposites upon incorporation of Ta / Q. Wen, R. Riedel, E. Ionescu // *Corros. Sci.* – 2018. – V. 145. – P. 191–198.

132. Cheng, J. Preparation and high temperature behavior of HfC-SiC nanocomposites derived from a non-oxygen single-source-precursor / J. Cheng, X. Wang, H. Wang, C. Shao, J. Wang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2017. – V. 100, № 11. – P. 5044–5055.

133. Wen, Q. Laser ablation behavior of SiHfC-based ceramics prepared from a single-source precursor: effects of Hf-incorporation into SiC / Q. Wen, X. Luan, L. Wang, X. Xu, E. Ionescu, R. Riedel // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2019. – V. 39. – P. 2018–2027.

134. Yu, Z. Single-source-precursor synthesis and phase evolution of SiC-TaC-C ceramic nanocomposites containing core-shell structured TaC@C nanoparticles / Z. Yu, Y. Yang, K. Mao, Y. Feng, Q. Wen, R. Riedel // *J. Adv. Ceram.* – 2020. – V. 9, № 3. – P. 320–328.

135. Wen, Q. Solid-solution effects on the high temperature oxidation behavior of polymer-derived (Hf,Ta)C/SiC and (Hf,Ti)C/SiC ceramic nanocomposites / Q. Wen, R. Riedel, E. Ionescu // *Adv. Eng. Mater.* – 2018. – V. 21, № 5. 1800879.

136. P- 98- 05. Лабораторный регламент «Получение поликарбосилана из полидиметилсилана». М.: ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, 1998. – 37 с.

137. Storozhenko, P.A. Advances in organoelement chemistry for the development of new materials / P.A. Storozhenko, G.I. Shcherbakova // Mendeleev Commun. – 2014. – V. 24. – P. 133–137.

138. Абакумов, Г.А. Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии / Г.А. Абакумов, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, И.Л. Федюшкин, В.П. Анаников, Д.Б. Еремин, Е.Г. Гордеев, И.П. Белецкая, А.Д. Аверин, М.Н. Бочкарев, У.М. Джемилев, В.А. Дьяконов, М.П. Егоров, А.Н. Верещагин, М.А. Сыроешкин, К.Р. Митина, В.В. Жуйков, А.М. Музафаров, А.А. Анисимов, А.В. Арзуманян, Ю.Н. Кононевич, М.Н. Темников, О.Г. Синяшин, Ю.Г. Будникова, А.Р. Бурилов, А.А. Карасик, В.Ф. Миронов, П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова, А.А. Трифионов, Б.А. Трофимов, С.В. Амосова, Н.К. Гусарова, В.А. Потапов, В.Б. Шур, В.В. Бурлаков, В.С. Богданов, М.В. Андреев // Успехи химии. – 2018. – Т. 87, № 5. – С. 393–507.

139. Каталог продуктов Sigma-Aldrich. [Электронный ресурс]: URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/453153?lang=en®ion=RU>

140. Каталог продуктов Sigma-Aldrich. [Электронный ресурс]: URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/455199?lang=en®ion=RU>

141. Каталог продуктов Sigma-Aldrich. [Электронный ресурс]: URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/455202?lang=en®ion=RU>

142. Каталог продуктов Sigma-Aldrich. [Электронный ресурс]: URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/496863?lang=en®ion=RU>

143. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. «Мир», Москва 1976, 541 с.

144. Справочник химика, Т. 2 / Под ред. Б.П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – 1072 с.

145. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп., Т. 3 Неорганические и

элементорганические соединения / Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1997. – 608 с.

146. Andrievskii, R.A. Melting point in systems ZrC-HfC, TaC-ZrC, TaC-HfC / R.A. Andrievskii, N.S. Strel'nikova, N.I. Poltoratskii, E.D. Kharkhardin, V.S. Smirnov // Powder Metall. Met. Ceram. – 1967. – V. 6, № 1. – P. 65–67.

147. Бабко А.К., Евтушенко Л.М. К вопросу о колориметрическом определении фосфора и кремния в виде восстановленных гетерополимолибдатов. – Завод. лаборатория. – 1957. – Т. 23, №4. – С. 423.

148. ГОСТ 25.601-80 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. – 9 с.

149. Yajima, S. Silicon carbide fibers / S. Yajima; Edited by W. Watt, B.V. Perov / Handbook of Composites, V. 1 Strong Fibers. – North-Holland. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1985. – P. 201–237.

150. Стороженко, П.А. Высокотемпературные окислительноустойчивые композиционные материалы на основе алюминий- и кремнийорганических соединений / П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова, А.М. Цирлин, Е.К. Флорина, Р.А. Рабинович, А.С. Муркина, М.С. Варфоломеев // Перспективные материалы (спец. выпуск). Труды XIX Международной конференции «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы». – Суздаль, Россия, 2008. – С. 351–355.

151. 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.

152. Shcherbakova, G.I. Nanometallo-carbosilanes and organoelement oxanes as precursors of components of promising ceramic composites / G.I. Shcherbakova, P.A.

Storozhenko, T.L. Apukhtina, D.V. Zhigalov, M.S. Varfolomeev, A.I. Drachev, A.A. Ashmarin // Mater. Sci. Eng. (NMPT-4). – 2019. – V. 525. 012057.

153. Shcherbakova, G.I. Nanometallocarbosilanes: 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.

154. 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.

155. 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.

156. Щербакова, Г.И. Металлокарбосиланы и элементоксаналюмоксаны – прекурсоры компонентов наноструктурных керамокомпозигов / 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.

157. Баев, А.К. Термохимия алкиламидных соединений металлов подгруппы титана, ванадия и хрома / А.К. Баев, В.Е. Михайлов // ЖФХ. – 1989. – Т. LXIII, вып. 7. – С. 1713 – 1724.

158. Rodríguez-Reyes, J.C.F. Chemistry of organometallic compounds on silicon: the first step in film growth / J.C.F. Rodríguez-Reyes, A.V. Teplyakov // Chem. Eur. J. – 2007. – V. 13, № 33. – P. 9164–9176.

159. Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. – 320 с.

160. Руководство по неорганическому синтезу, Т. 4 / Под ред. Г. Брауэра (перевод с немецкого). М.: Мир, 1985. – 447 с.

161. Руководство по неорганическому синтезу, Т. 5 / Под ред. Г. Брауэра (перевод с немецкого). М.: Мир, 1985. – 360 с.
162. В.А. Рабинович, В.Я. Хавин. Краткий химический справочник: Справ. изд. / Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. – 3-е изд. перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. 432 с.
163. Ushakov, S.V. Carbides and nitrides of zirconium and hafnium. materials / S.V. Ushakov, A. Navrotsky, Q.-J. Hong, A. van de Walle // *Materials*. – 2019. – V. 12, № 17. 2728.
164. Markstrom, A. Combined Ab-Initio and Experimental Assessment of Al-xBxC Mixed Carbides / A. Markstrom, D. Andersson, K. Frick // *CALPHAD*. – 2008. – V. 32, № 4. – P. 615–623.
165. Cedillos-Barraza, O. Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC-HfC system / O. Cedillos-Barraza, D. Manara, K. Boboridis, T. Watkins, S. Grasso, D.D. Jayaseelan, R.J.M. Konings, M.J. Reece, W.E. Lee // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6, № 1. 37962.
166. Лозанов, В.В. Синтез и физико-химическое исследование тугоплавких соединений, образующихся в системах на основе гафния, тантала и иридия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21. Лозанов Виктор Васильевич – Новосибирск, 2018. – 205 с.
167. Игнатов, Н.А. Синтез высокодисперсных и нанокристаллических бинарных и смешанных карбидов тантала и металлов IVБ группы в “мягких” условиях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Игнатов Николай Анатольевич – М., 2011. – 225 с.
168. Cedillos Barraza, O. Process development and characterisation (Ta, Hf)C ultra-high temperature ceramics: Imperial College London. A thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy Department of Materials. 2015. [Электронный ресурс]: URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/77004343.pdf>.

169. Agte, C. Systems of high-melting carbides: Contributions to the problem carbon fusion / C. Agte, H. Alterthum // *Technical Physics*. – 1930. – V. 11. – P. 182–191.
170. Rudy, E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part II. Ternary systems. Vol. I. Ta-Hf-C system / Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base. – 1965. – 84 p.
171. Gusev, A.I. Phase diagrams of the pseudobinary TiC-NbC, TiC-TaC, ZrC-NbC, ZrC-TaC, and HfC-TaC carbide systems / A.I. Gusev // *Rus. J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 59. – P. 336–340.
172. Okamoto, H. C-Ta (Carbon-Tantalum) / H. Okamoto // *JPE*. – 1998. – V. 19, № 1. – P. 88.
173. Okamoto, H. C-Hf (Carbon-Hafnium) / H. Okamoto // *JPE*. – 2001. – V. 22, № 4. – P. 510.
174. Hong, Q.-J. Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations / Q.-J. Hong, A. van de Walle // *Physical Review B*. – 2015. – V. 92. 020104.
175. 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.
176. 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.
177. 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.

178. 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. – C. 99.

179. 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.

180. Bradley, D.C. Transition-metal dialkylamides and disilylamides / D.C. Bradley, M.H. Chisholm // Acc. Chem. Res. – 1976. – V. 9. – P. 273–280.

181. Nugent, W.A. Catalytic C-H activation in early transition-metal dialkylamides and alkoxides / W.A. Nugent, D.W. Ovenal, S.J. Holmes // Organometallics. – 1983. – V. 2. – P. 161–162.

182. Bürger, H. Titan-stickstoff-verbindungen VIII* Thermolyse von tris(dialkylamino)titan-alkylen / H. Bürger, H.-J. Neese // J. Organometal. Chem. – 1970. – V. 21. – P. 381–388.

183. Yajima, S. Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus. Part 1 Synthesis of polycarbosilane as precursor / S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayash, M. Iimura // J. Mater. Sci. – 1978. – V. 13. – P. 2569–2576.

184. Mapolis, A.P. Molecular structure of zirconium carbosilanes / A.P. Mapolis, G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko // Book of Abstracts of International conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019". – Moscow, Russia, 2019. – P. 194.

185. 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. Гизуллина, М.Г. Кузнецова, М.В. Полякова, Г.Ю. Юрков // Нанотехника. – 2009. – № 4 (20). – С. 7–13.

186. Щербакова, Г.И. Молекулярная структура олигомерного карбосилана / Г.И. Щербакова, Д.В. Сидоров, А.П. Маполис, П.А. Стороженко, А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, Д.В. Жигалов // Неорган. материалы. – 2020. – Т. 56, №. 3. – С. 319–323.

187. 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.

188. 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.

189. 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.

190. Пат. RU 2679145 С1, МПК С08G77/60. 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.

191. Разработка метода синтеза поли(олиго)карбосиланов, одновременно модифицированных соединениями Zr-Ta и Hf-Ta: отчет о НИР № О-9917 / Щербакова Г.И. – М.: ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС, 2018. – 67 с.

192. Разработка метода синтеза поли(олиго)карбосиланов, одновременно модифицированных соединениями Zr-Ta и Hf-Ta: аннотационный отчет о НИР № О-9953 / Щербакова Г.И. – М.: ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС, 2019. – 55 с.

193. Разработка способа изготовления деталей из углерод-углеродных (С-С) материалов и их объемной и поверхностной защиты от высокотемпературного окисления: отчет о НИР № О-9573 / Щербакова Г.И. – М.: ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, 2012. – 24 с.

194. Разработка способа изготовления деталей из углерод-углеродных (С-С) материалов и их объемной и поверхностной защиты от высокотемпературного окисления: отчет о НИР № О-9599 / Щербакова Г.И. – М.: ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, 2012. – 94 с.

195. Щербакова, Г.И. Волокнообразующие цирконийтанталкарбосиланы – прекурсоры SiC волокон, модифицированных карбидами циркония и тантала / Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В, Блохина М.Х., Королев А.П. // 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.

196. Новые эффективные методы получения компонентов модифицированных карбидокремниевых керамокомпозитов на основе нанометаллокарбосиланов и органоэлементоксанов: № О-9764 / Щербакова Г.И. – М.: ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС, 2016. – 29 с.

197. 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.

198. Сидоров, Д.Г. Карбидокремниевые волокна на основе цирконий- и танталкарбосиланов / Д.Г. Сидоров, Г.И. Щербакова, Д.В. Жигалов, М.Х. Блохина, Д.В. Сидоров // Тезисы докладов международной конференции «Химия

элементоорганических соединений и полимеров 2014». – Москва, Россия, 2014. – С. 235.

199. Разработка предкерамических олигомеров на основе элементоорганических соединений (Si, Hf, Zr) для получения керамоматричных композитов: отчет о НИР № О-9477 / Щербакова Г.И. – М.: ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, 2010. – 151 с.

200. Разработка предкерамических олигомеров на основе элементоорганических соединений (Si, Hf, Zr) для получения керамоматричных композитов: аннотационный отчет о НИР № О-9508 / Щербакова Г.И. – М.: ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, 2011. – 35 с.

201. Разработка предкерамических олигомеров на основе элементоорганических соединений (Si, Hf, Zr) для получения керамоматричных композитов: аннотационный отчет о НИР № О-9546 / Щербакова Г.И. – М.: ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, 2011. – 31 с.

202. Разработка предкерамических олигомеров на основе элементоорганических соединений (Si, Hf, Zr) для получения керамоматричных композитов: отчет о НИР № О-9547 / Щербакова Г.И. – М.: ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, 2011. – 44 с.

Дифрактограммы образцов керамики металлокарбосиланов
Ta/Zr(Hf)КC–1500(1600) в азоте, аргоне, на воздухе

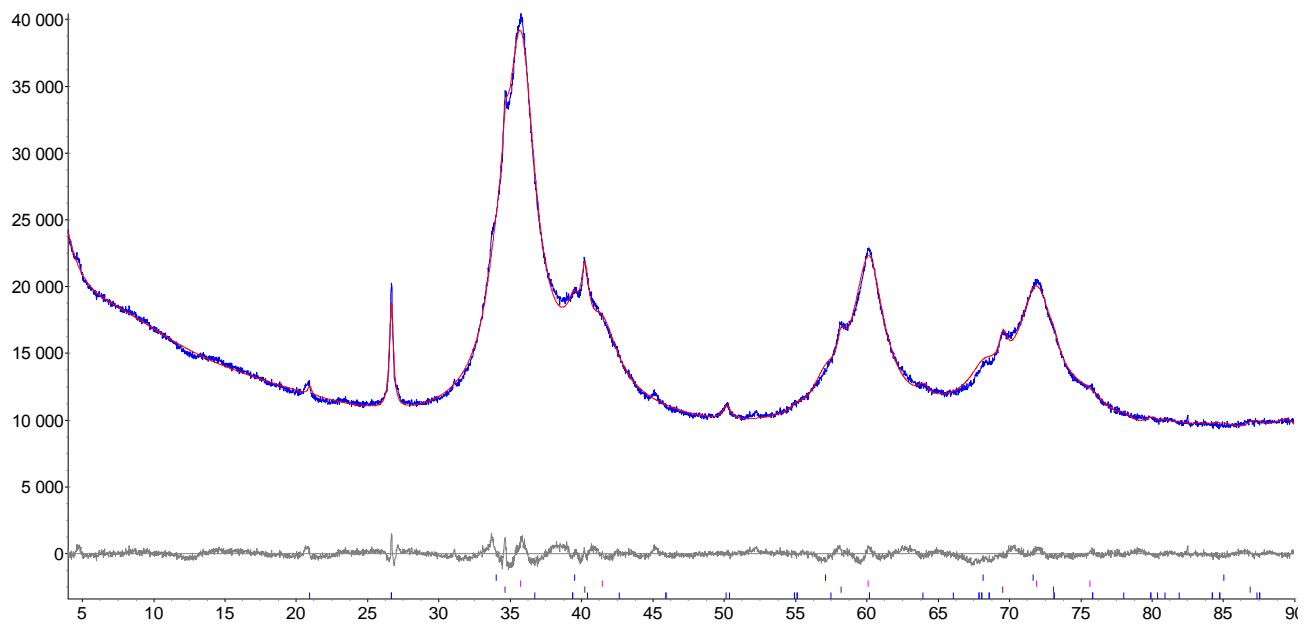


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца керамики с. 1–1500(N₂)

(табл. 3.22, глава 3)

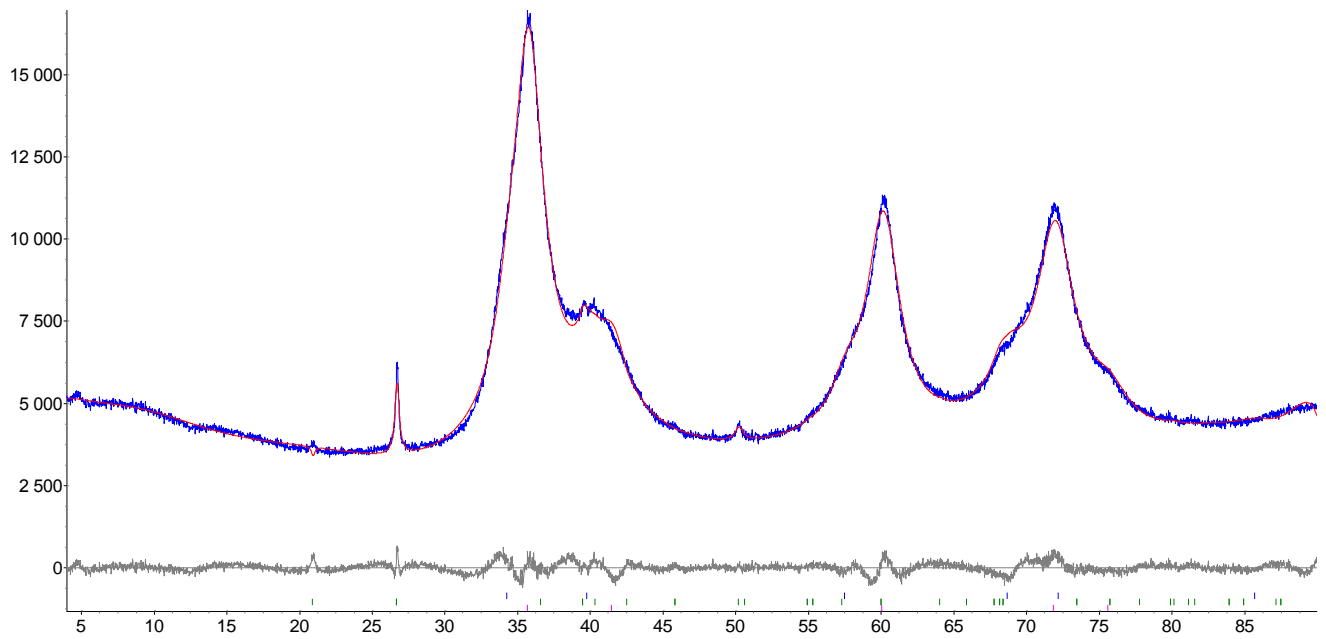


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца керамики с. 1–1500(Ar) (табл. 3.22, глава 3)

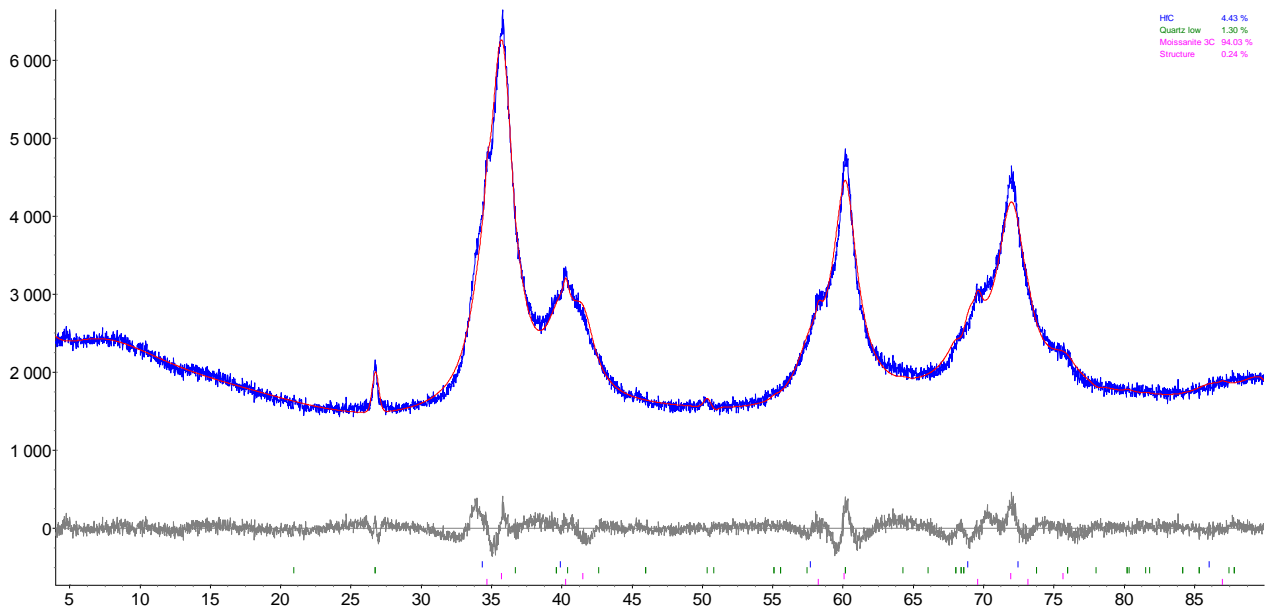


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца керамики с. 1–1600(N₂) (табл. 3.22, глава 3)

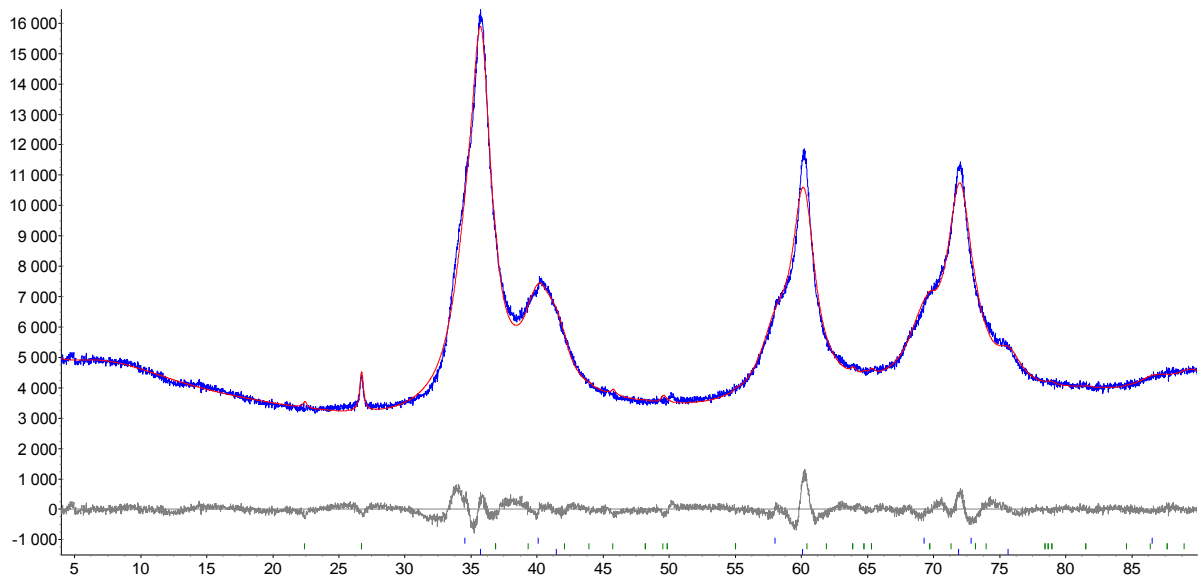


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца керамики с. 1–1600(Ar) (табл. 3.22, глава 3)

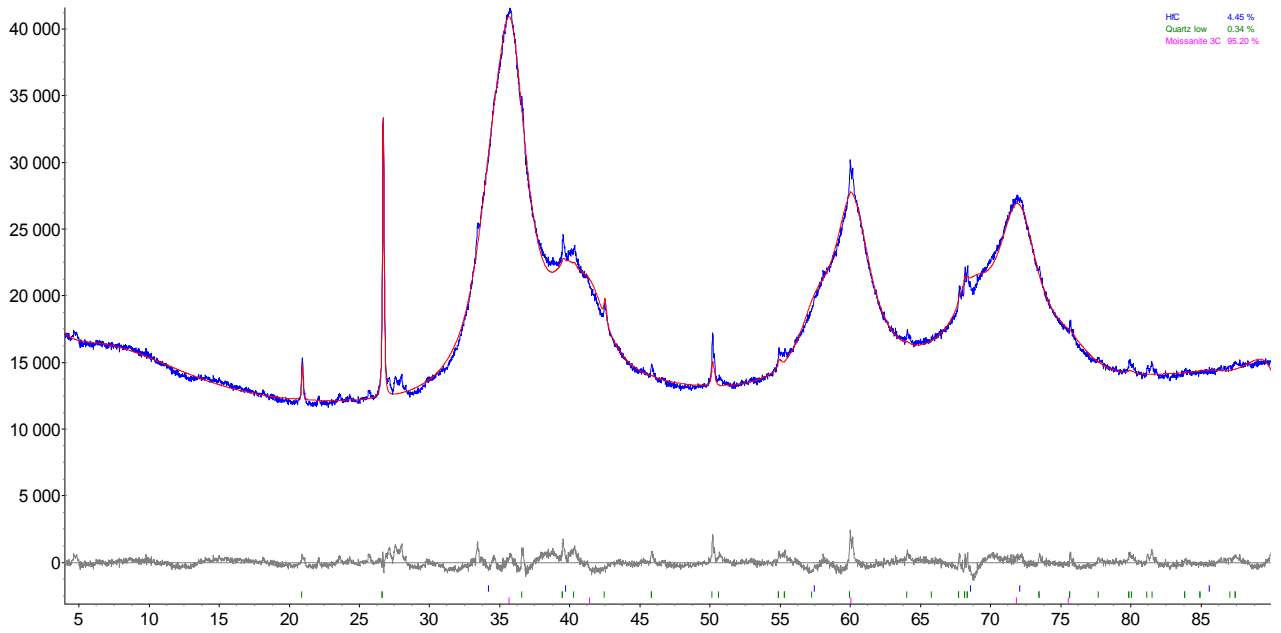


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца керамики с. 4–1500(N₂) (табл. 3.22, глава 3)

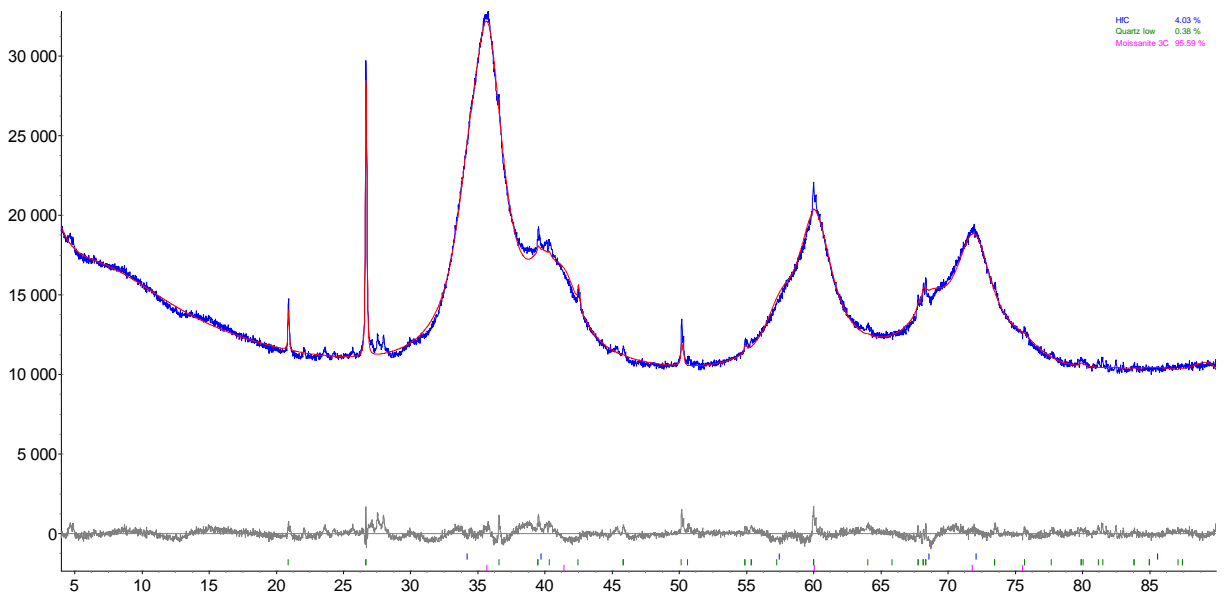


Рисунок 6 – Дифрактограмма образца керамики с. 4–1500(Ar) (табл. 3.22, глава 3)

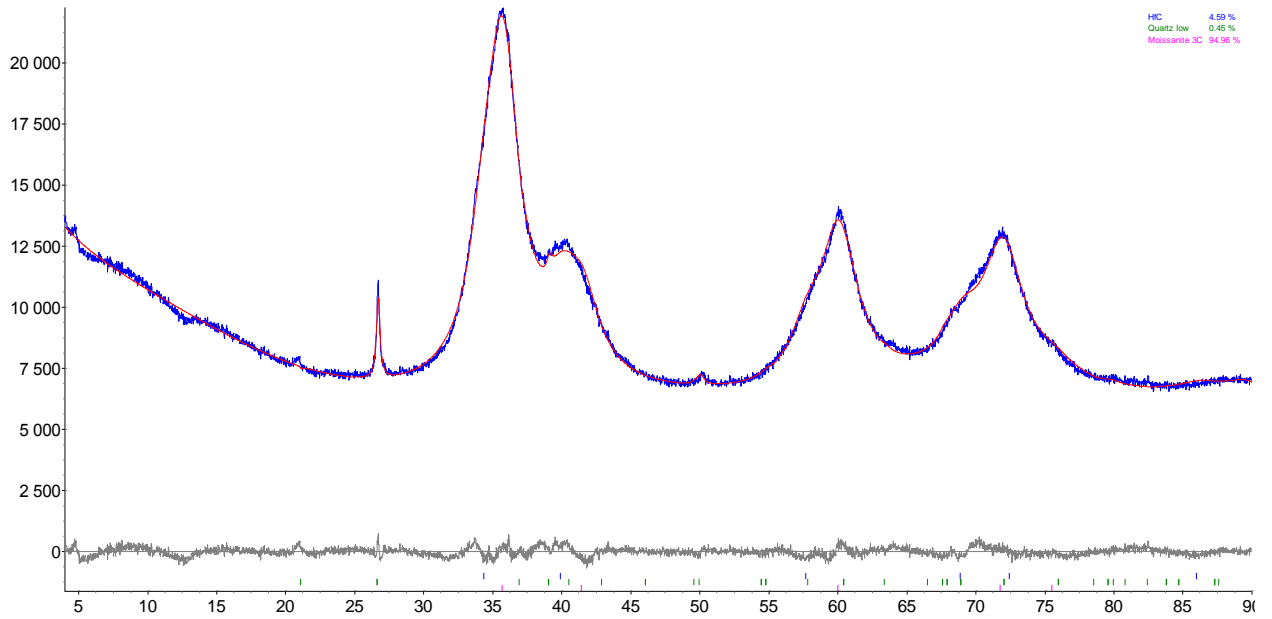


Рисунок 7 – Дифрактограмма образца керамики с. 5–1500(N₂) (табл. 3.22, глава 3)

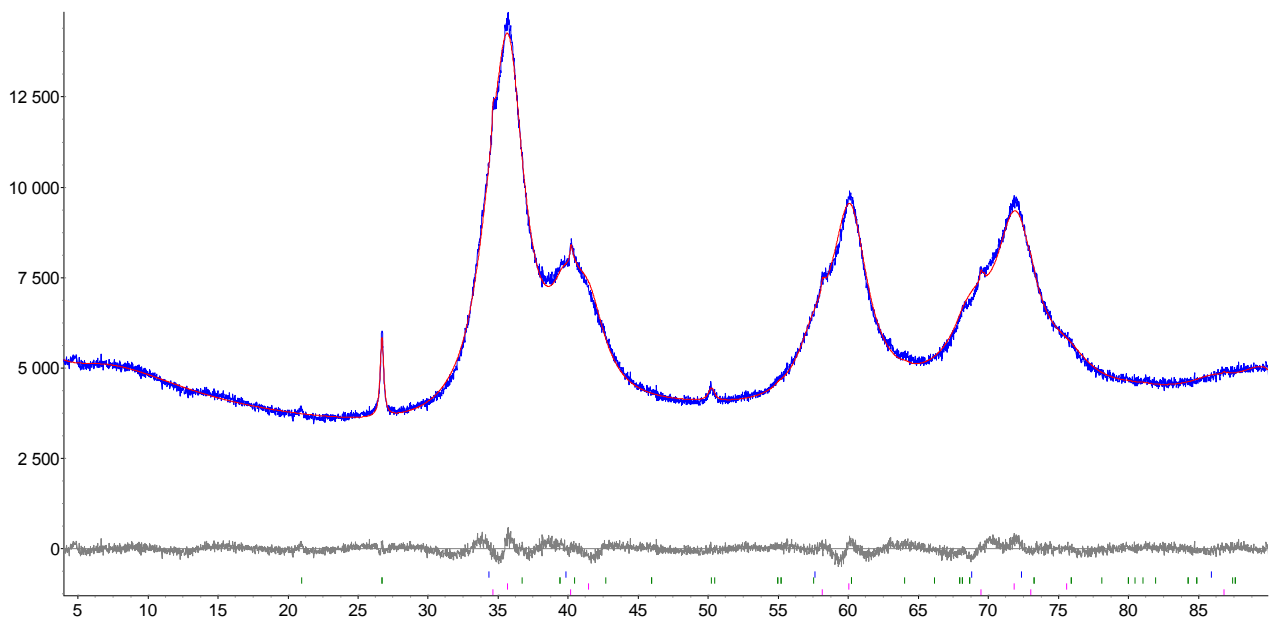


Рисунок 8 – Дифрактограмма образца керамики с. 5–1500(Ar) (табл. 3.22, глава 3)

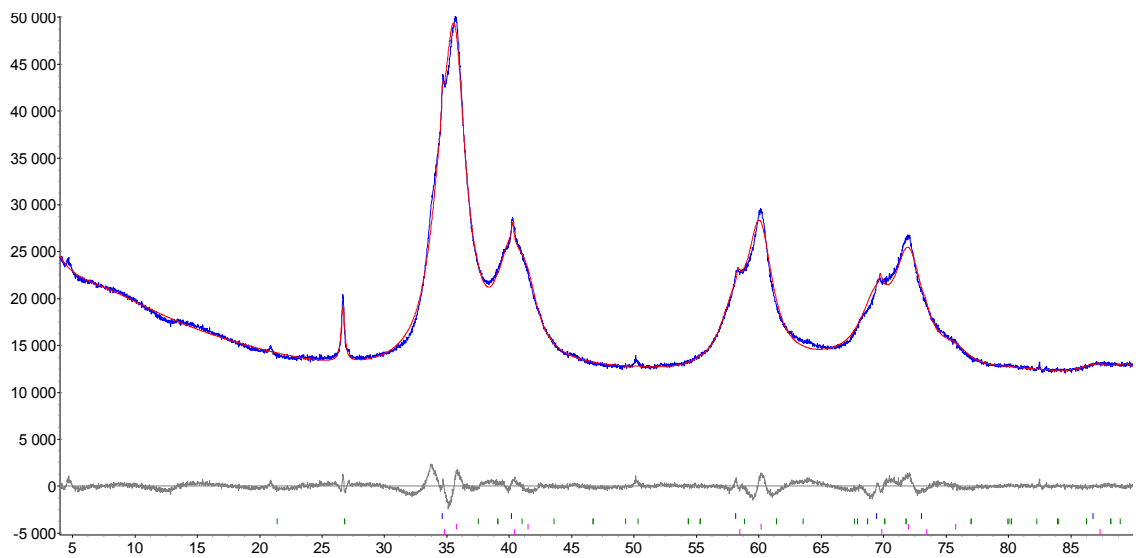


Рисунок 9 – Дифрактограмма образца керамики с. 5–1600(N₂) (табл. 3.22, глава 3)

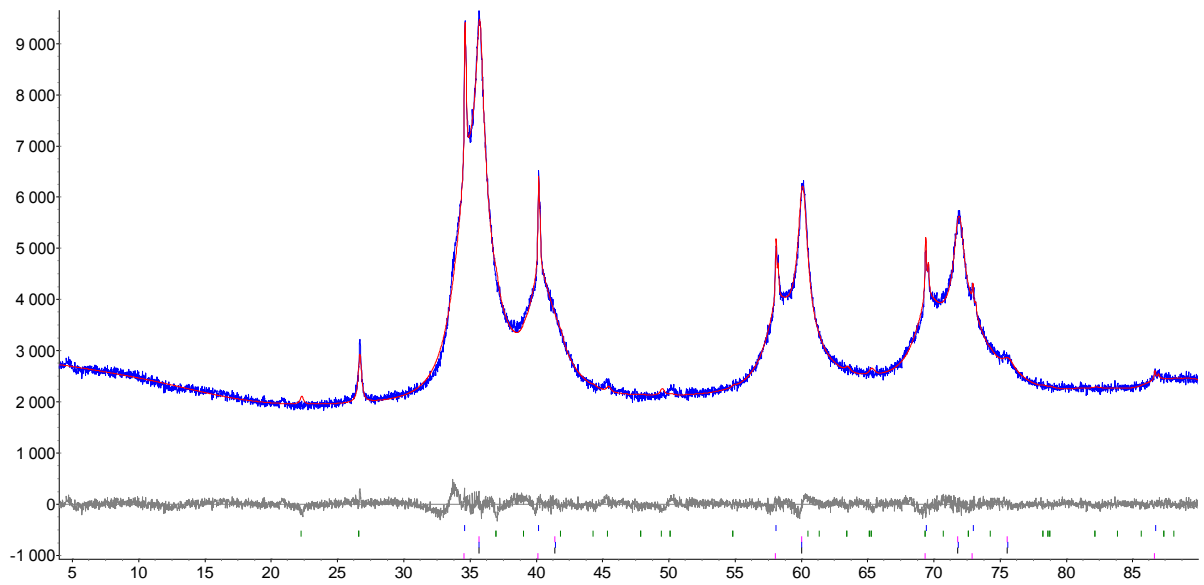
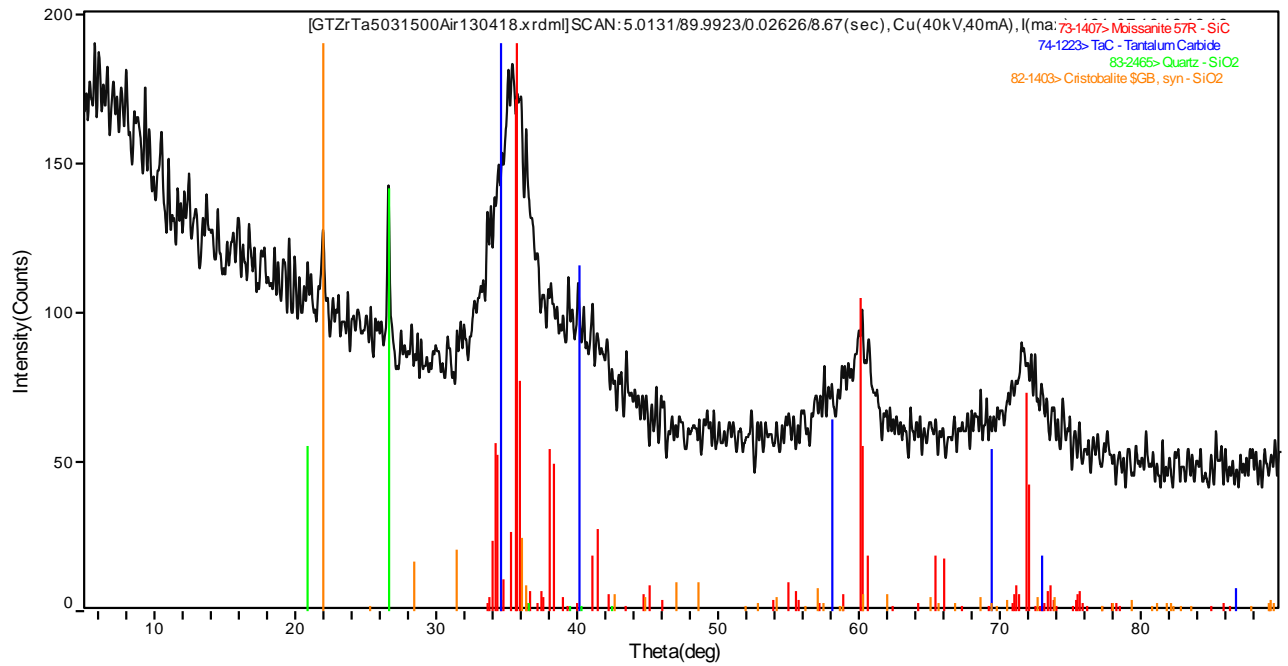


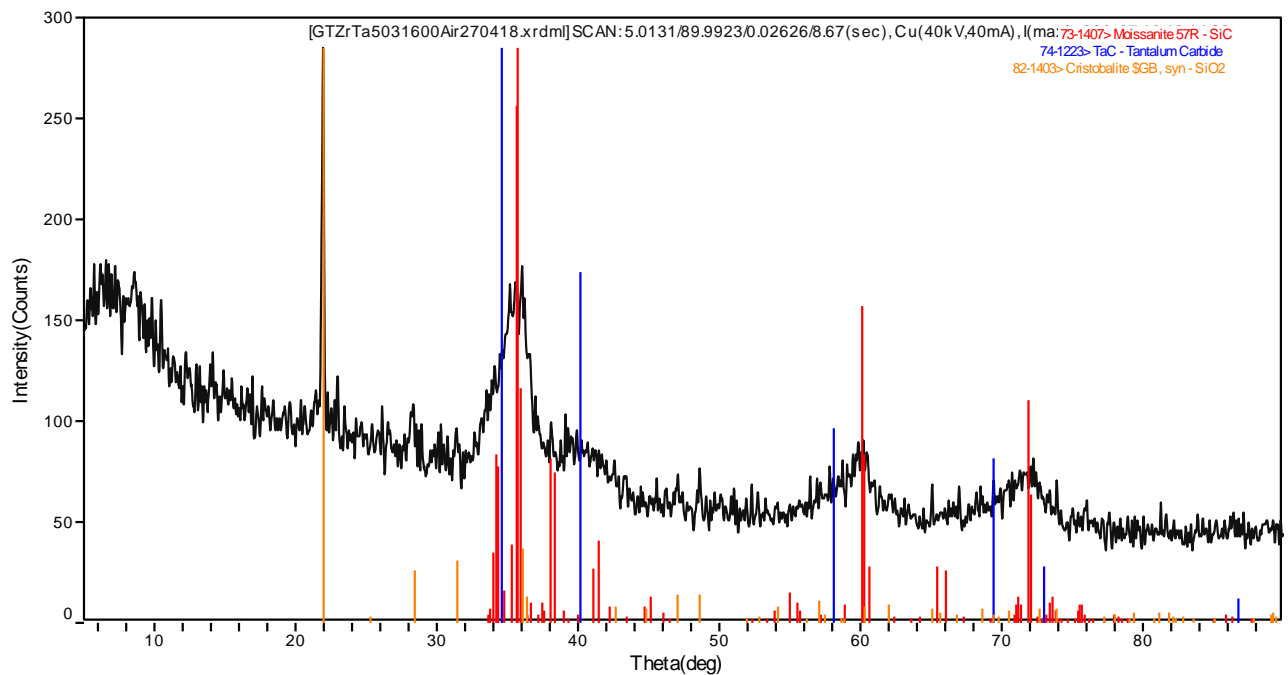
Рисунок 10 – Дифрактограмма образца керамики с. 5–1600(Ar)
(табл. 3.22, глава 3)



SiC – 98.0, SiO₂(кварц) – 1.8, SiO₂(кristобалит) – 0.2 (следы TaC)

Рисунок 11 – Дифрактограмма образца керамики с. 1–1500(Air)

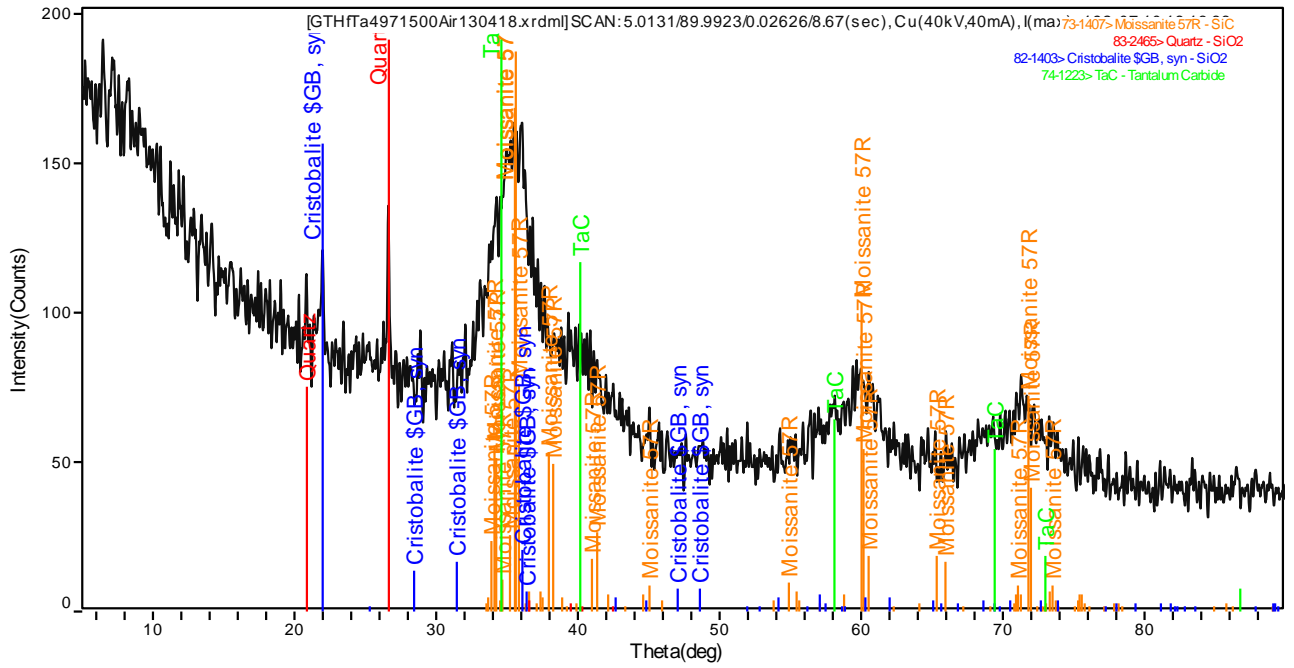
(табл. 3.23, глава 3)



SiC – 99.5, SiO₂(кristобалит) – 0.5 (следы TaC)

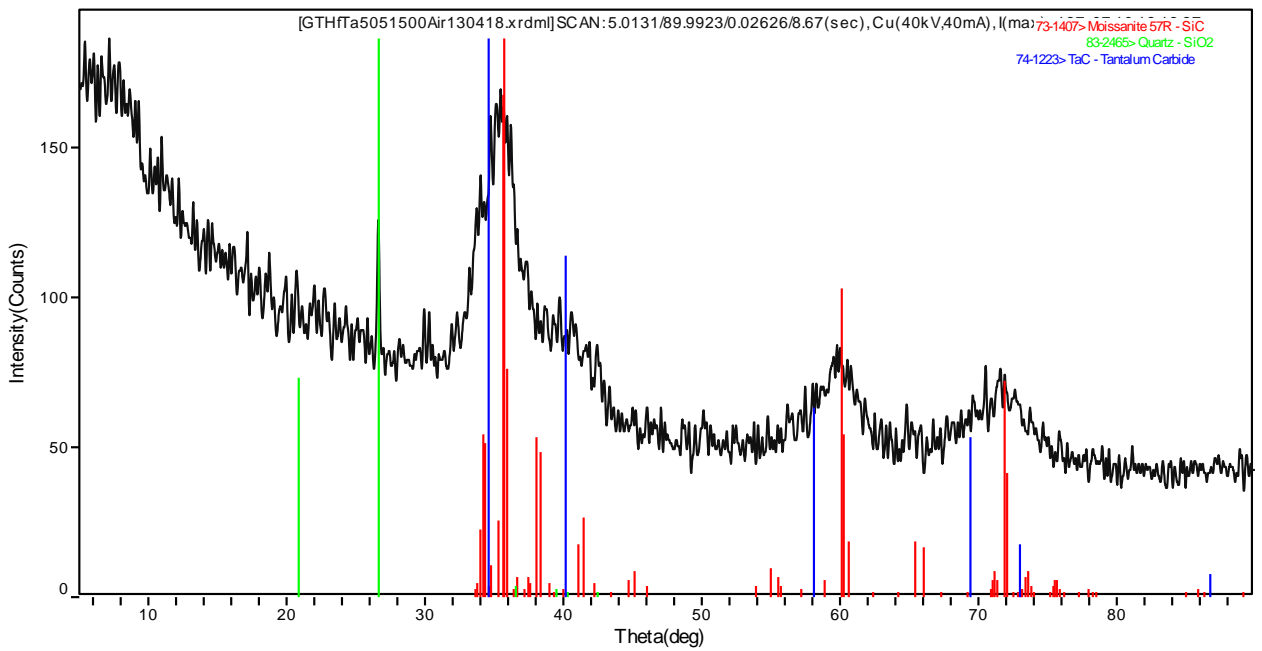
Рисунок 12 – Дифрактограмма образца керамики с. 1–1600(Air)

(табл. 3.23, глава 3)



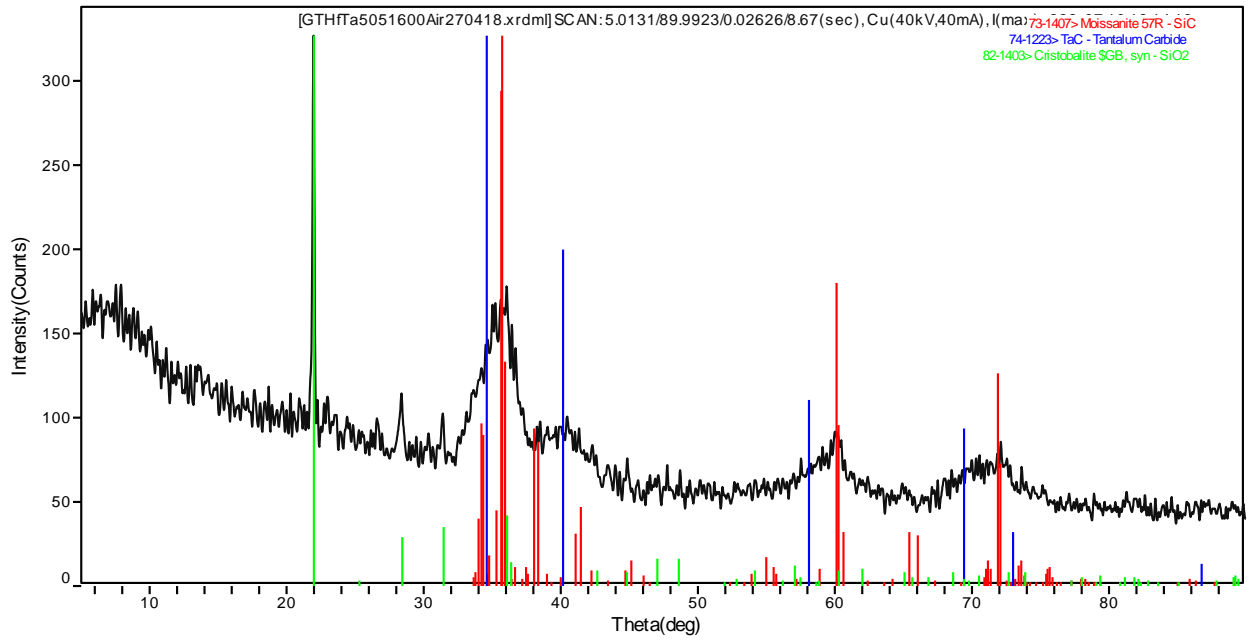
SiC – 88.0, TaC – 10.7, SiO₂(кварц) – 1.0, SiO₂(кристобалит) – 0.3

Рисунок 13 – Дифрактограмма образца керамики с. 4–1500(Air)
(табл. 3.23, глава 3)



SiC – 99.0, SiO₂(кварц) – 1.0 (следы TaC)

Рисунок 14 – Дифрактограмма образца керамики с. 5–1500(Air)
(табл. 3.23, глава 3)



SiC – 99.5, SiO₂(кристобалит) – 0.5 (следы TaC)

Рисунок 15 – Дифрактограмма образца керамики с. 5–1600(Air)
(табл. 3.23, глава 3)

**XXII Московский международный
Салон изобретений и инновационных технологий**



«АРХИМЕД-2019»

ДИПЛОМ

Решением Международного Жюри
награждается

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

Акционерное общество «ГНИИХТЭОС»
за разработку «Цирконий(гафний)танталкарбосиланы»
(Щербакова Галина Игоревна, Блохина Мария
Христофоровна, Жигалов Дмитрий Владимирович,
Королев Александр Павлович, Варфоломеев
Максим Сергеевич, Стороженко Павел Аркадьевич)

Председатель
Международного Жюри,
академик,
член президиума РАН

С.М. Алдошин

Президент Салона

Д.И. Зезулин

Руководитель
Федеральной службы
по интеллектуальной
собственности

Г.П. Ивлиев