

**КАРБИДОКРЕМНИЕВАЯ КЕРАМИКА, МОДИФИЦИРОВАН-  
НАЯ СМЕШАНЫМИ КАРБИДАМИ ТУГОПЛАВКИХ МЕ-  
ТАЛЛОВ**

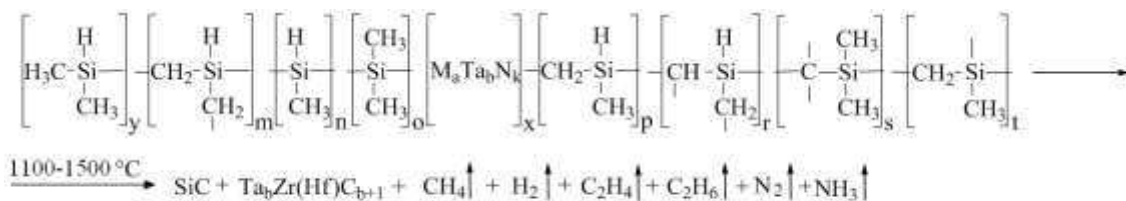
Соконденсацией олигодиметилсилиленметиленов и алкиламидных соединений тугоплавких металлов (Zr и Ta, Hf и Ta) были синтезированы металлокарбосиланы содержащие одновременно Zr и Ta или Hf и Ta [1].

Наиболее вероятно, что процесс соконденсации олигодиметилсилиленметиленов и смеси амидов  $a \cdot M(NR_2)_4 + b \cdot Ta[N(CH_3)_2]_5$  (где M = Zr, Hf, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) протекает аналогично процессу соконденсации олигодиметилсилиленметиленов с Zr[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> [2]. В результате образуются металлокарбосиланы (таблица 1), которые представляют собой твердые олигомеры темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях (толуол, гексан).

Таблица 1 – Эмпирические формулы, элементный анализ и керамический выход металлокарбосиланов

№	Эмпирическая формула	Найдено, мас. %							Si- H, мас. % (TGA)	C, мас. % (TGA)
		C	H	Si	Zr (Hf)	Ta	N	O		
1	SiC <sub>2.02</sub> Zr <sub>0.006</sub> Ta <sub>0.02</sub> N <sub>0.10</sub> H <sub>4.80</sub>	38.17	7.64	44.31	0.84	6.75	2.30	-	0.54	79.59
2	SiC <sub>2.02</sub> Zr <sub>0.006</sub> Ta <sub>0.02</sub> N <sub>0.12</sub> H <sub>4.77</sub>	38.70	7.67	44.72	0.86	5.45	2.60	-	0.53	77.69
3	SiC <sub>2.19</sub> Zr <sub>0.004</sub> Ta <sub>0.04</sub> N <sub>0.17</sub> H <sub>5.48</sub>	38.00	8.01	40.68	0.58	9.20	3.53	-	0.55	78.51
4	SiC <sub>2.19</sub> Hf <sub>0.007</sub> Ta <sub>0.02</sub> N <sub>0.19</sub> H <sub>5.49</sub> O <sub>0.04</sub>	38.31	8.07	40.88	1.92	6.14	3.77	0.91	0.53	82.16
5	SiC <sub>2.08</sub> Hf <sub>0.003</sub> Ta <sub>0.03</sub> N <sub>0.17</sub> H <sub>5.11</sub> O <sub>0.05</sub>	37.16	7.66	41.70	0.65	8.25	3.46	1.12	0.55	82.95
6	SiC <sub>2.15</sub> Hf <sub>0.004</sub> Ta <sub>0.02</sub> N <sub>0.18</sub> H <sub>5.38</sub> O <sub>0.04</sub>	38.31	8.07	41.75	1.21	6.03	3.73	0.90	0.53	81.17

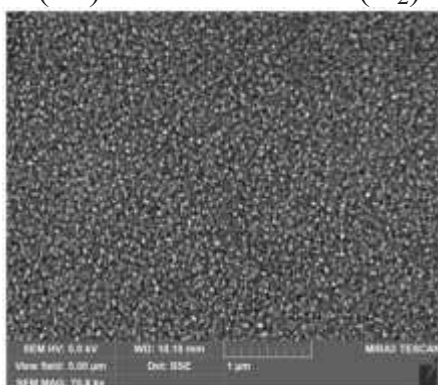
Из синтезированных металлокарбосиланов (таблица 1) были получены образцы модифицированной смешанными карбидами тугоплавких металлов SiC керамики. Процесс термотрансформации металлокарбосиланов проводили ступенчато – сначала до 1100 °С в среде аргона, затем до 1500 °С в среде аргона или азота.



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

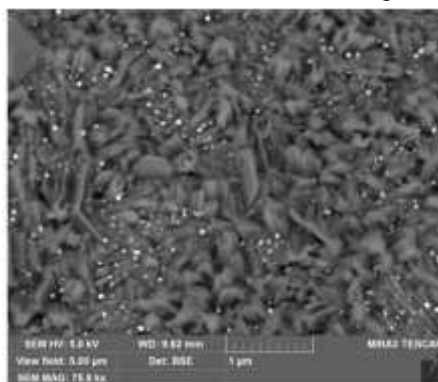
Морфологию поверхности и элементный состав керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N<sub>2</sub>) определяли методом СЭМ с рентгеновским элементным микроанализом.

На рисунке 1 представлены результаты СЭМ образцов керамики ZrTaKC–1500(Ar) и ZrTaKC–1500(N<sub>2</sub>).



Element	Wt. %	At. %
C K	22.50	40.86
O K	07.39	10.08
Si K	61.68	47.90
Zr M	01.21	0.29
Ta L	07.22	0.87

1

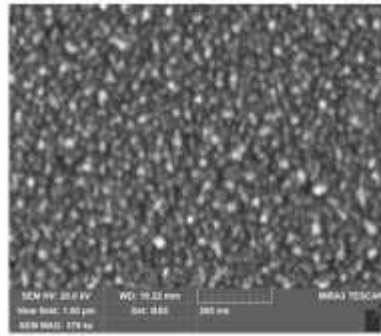


Element	Wt. %	At. %
C K	2.53	4.81
N K	21.01	34.24
O K	01.00	01.43
Si K	72.75	59.14
Zr M	00.30	00.08
Ta L	02.41	00.30

2

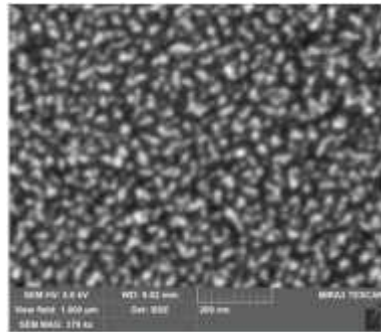
Рисунок 1 – Морфология поверхности образцов керамики с рентгеновским элементным микроанализом: 1 – 1500(Ar); 2 – 1500(N<sub>2</sub>)

На рисунке 2 представлены результаты СЭМ образцов керамики HfTaKC–1500(Ar) и HfTaKC–1500(N<sub>2</sub>). Для керамики HfTaKC–1500(N<sub>2</sub>) рентгеновский элементный микроанализ был сделан как на поверхности, так и в объеме образца (путем растирания в порошок).



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

1



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

1 – порошок

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

2 – поверхность

2

Рисунок 2 – Морфология поверхности образцов керамики с рентгеновским элементным микроанализом: 1 – 1500(Ar); 2–1500(N<sub>2</sub>)

Рентгеновские исследования образцов керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N<sub>2</sub>) показали, что образцы низкокristаллические, наблюдаемые в них фазы имеют наноразмерный характер, что выражено в сильном уширении линий, за исключением фазы углерода (рисунок 3).

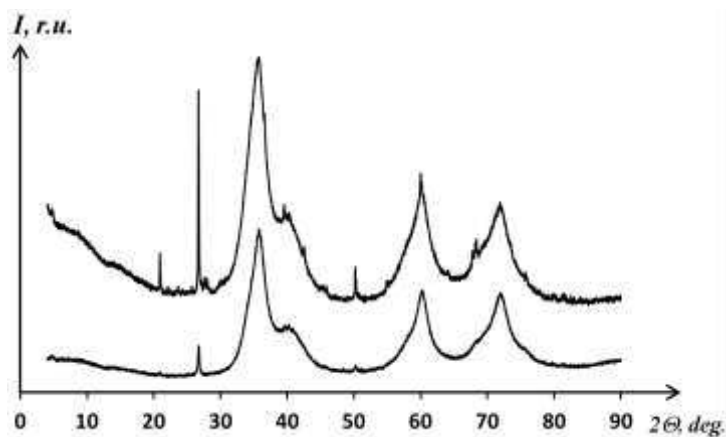


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов керамики: 1 – 1500(Ar); 2 – 1500(N<sub>2</sub>)

Результаты фазового анализа образцов керамики, полученной после пиролиза металлокарбосиланов при 1500 °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 «а» кубической ячейки (у карбида тантала – 4.43 Å, у карбидов гафния и циркония он равен 4.64 и 4.70 Å соответственно), определяли с помощью уточнения дифрактограмм методом Ритвельда. 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 [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Жигалов Д.В., Королев А.П., Варфоломеев М.С., Стороженко П.А. Способ получения металлополикарбосиланов: Пат. РФ № 267914, 2019.

2. 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. Синтез наноцирконийолигокарбосиланов. Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 10. С. 1269–1277.

3. G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, T.L. Apukhtina, D.V. Zhigalov, M.S. Varfolomeev, A.I. Drachev, A.A. Ashmarin. Nanometallo-carbosilanes and Organoelementoxanes as Precursors of Components of Promising Ceramic Composites. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. 012057.