

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:832+546.261:883

ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–HfO<sub>2</sub>–C  
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ КАРБОНИЗАЦИИ КСЕРОГЕЛЯ

© 2021 г. Е. П. Симоненко<sup>а, \*</sup>, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, И. А. Нагорнов<sup>а, б</sup>, А. С. Мокрушин<sup>а</sup>,  
М. В. Мальцева<sup>а, б</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: ep\_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

Для создания энергоэффективного метода изготовления керамических материалов на основе системы TaC–HfC с применением реакционного горячего прессования или искрового плазменного спекания изучено влияние температуры карбонизации ксерогелей на химическую активность образующихся составов Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–HfO<sub>2</sub>–C. Разработан новый метод формирования тантал-гафний-полимерсодержащего геля путем создания взаимопроникающих органо-неорганических сеток при одновременной инициации гидролиза металлсодержащих прекурсоров и полимеризации фурфуролового спирта (кислотный катализ муравьиной кислотой). На основе полученного после сушки ксерогеля путем карбонизации в условиях динамического вакуума при различных температурах (400, 700 и 1000°C) получены образцы системы Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–HfO<sub>2</sub>–C с различной реакционной способностью в процессе карботермического синтеза сложных карбидов. Изучен их элементный и фазовой состав, микроструктура и термическое поведение в токе воздуха. Отмечена максимальная реакционная способность порошка, синтезированного при минимальной температуре 400°C, однако для него характерно также и присутствие достаточно высокого количества непирилизированных органических фрагментов (3–4 мас. %), что должно быть учтено при планировании высокотемпературной консолидации карбидной керамики.

*Ключевые слова:* золь-гель технология, сверхтугоплавкий карбид, нанопорошок, карботермическое восстановление

DOI: 10.31857/S0044457X21050202

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с ~30–60-х годов XX в. [1–8] сверхтугоплавкие карбиды элементов IVB и VB групп привлекают пристальное внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам. Это связано не только с температурой плавления, находящейся в интервале 2800–4000°C, но и с высокой твердостью и прочностью, низким давлением пара при очень высоких температурах [5, 9], интересными магнитными свойствами, а также с относительно высокой электро- и теплопроводностью. Кроме того, известно, что кубические монокарбиды указанных элементов за счет своей изоструктурности образуют непрерывный ряд твердых растворов [10–14], что позволяет осуществлять тонкую подстройку необходимых характеристик.

Наибольший интерес приковывает к себе система TaC–HfC, поскольку в ней установлен со-

став 4TaC–1HfC (Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>), обладающий максимальной температурой плавления (~4000°C) из полученных на настоящий момент [4, 6]. В последние годы с появлением новых конструкторских решений в авиакосмической отрасли резко выросла востребованность подобных сверхтугоплавких соединений, в связи с этим появились новые исследования, направленные на прецизионное определение точки плавления данного состава. Так, в [15] методом лазерного нагрева установлено, что температура плавления указанного состава несколько ниже таковой для индивидуального карбида гафния. Этот вывод опровергается в исследовании [16], где при быстром нагреве микросекундным импульсом электрического тока подтверждается температура плавления состава Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> на уровне 4300 ± 80 К, которая заметно превышает температуры плавления HfC и TaC.

Возобновившиеся исследования фундаментальных свойств сверхтугоплавких карбидов связаны с перспективой их применения для изготовления карбидных ультравысокотемпературных керамических материалов [17–20], а также использования для допирования керамических материалов на основе систем  $MB_2-SiC$  ( $M = Zr, Hf$ ) [21–27]. Так, ранее нами показано, что введение 10 об. % высокодисперсного сложного карбида  $Ta_4HfC_5$  позволяет повысить стойкость к окислению керамики  $HfV_2-30$  об. %  $SiC$  при долговременном воздействии сверхзвукового потока диссоциированного воздуха [23].

Реакционное горячее прессование или искровое плазменное спекание (ИПС) бескислородной керамики имеет значительные преимущества перед консолидацией смесей порошков тугоплавких фаз [28–31], в частности, позволяет применять относительно невысокие температуры спекания и приводит к формированию керамики с минимальным размером зерна, что положительно сказывается на ее механических и термических свойствах. Кроме того, образующиеся фазы карбидов зачастую являются нанокристаллическими [24]. Для эффективного использования данного метода необходимо применение исходных систем с наибольшей реакционной способностью и максимально равномерным взаимным распределением оксидных и углеродных компонентов.

Наши предыдущие работы [29, 32–35] основывались на контролируемом гидролизе металлсодержащих прекурсоров (алкоксидов и алкоксоацетилацетонатов металлов) в растворе фенолформальдегидной смолы, которая в результате пиролиза в ходе карбонизации ксерогеля в среде инертного газа или в динамическом вакууме являлась источником аморфного углерода, необходимого для относительно низкотемпературного синтеза тугоплавких карбидов. Данная методика имеет некоторые преимущества, но в зависимости от типа прекурсора в некоторых случаях возможно высаливание компонентами друг друга, что приводит к расслоению системы и менее равномерному распределению составляющих в образующемся после карбонизации составе  $MO_x-C$ .

В последние годы разрабатываются подходы по получению высокодисперсных тугоплавких карбидов (преимущественно в виде аэрогелей) в результате формирования так называемых взаимопроницающих органо-неорганических сеток (interpenetrating organic–inorganic network) [36–43]. Для образования связнодисперсной системы, которая дает возможность наследования от распорной стадии практически гомогенного распределения оксидных компонентов и полимера, одновременно запускаются процессы гидролиза прекурсоров с последующей поликонденсацией

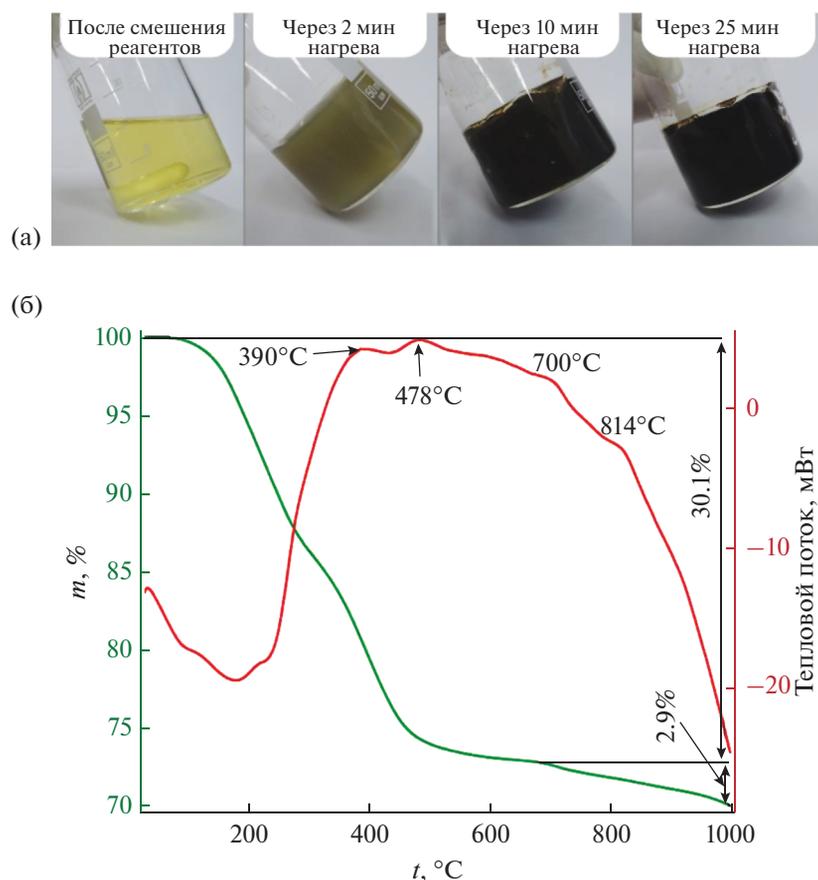
(первая трехмерная сетка) и полимеризации мономера, в результате чего формируется вторая трехмерная сетка. В основном подобные исследования касаются синтеза нанокристаллического карбида кремния с высокой удельной площадью поверхности путем гидролиза тетраэтоксисилана и полимеризации резорцина с формальдегидом [40–43] либо фурфурилового спирта [44–46]. Известны работы по синтезу нанопорошков или пористой керамики на основе карбидов титана [47–50] и циркония [51, 52]. Однако исследований, направленных на изучение возможности синтеза карбидов элементов VB группы или смешанных карбидов описанным методом, нами в литературе не найдено.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей между реакционной способностью высокодисперсной системы  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  в процессе карботермического синтеза карбида тантала-гафния состава  $9TaC-1HfC$  и температурой карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащего ксерогеля, полученного в результате одновременной полимеризации продуктов гидролиза металлсодержащих прекурсоров и фурфурилового спирта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза алкоксоацетилацетоната гафния осуществляли термическую обработку раствора ацетилацетоната гафния (>99%) в изоамиловом спирте (>98%, ЭКОС-1) при температуре масляной бани 150–160°C в течение 6 ч [33, 53]. Раствор пентабутоксидов тантала получали путем взаимодействия пентахлорида тантала (99.995%, Lanhit) с *n*-бутанолом (>98%, Химмед) при барботировании осушенным аммиаком с последующим отделением осадка на центрифуге (3500 об/мин, 30 мин).

С целью получения тантал-гафний-полимерсодержащего геля в раствор пентабутоксидов тантала  $Ta(OBu)_5$  добавляли аликвоту раствора алкоксоацетилацетоната гафния, чтобы соотношение  $n(Ta) : n(Hf)$  составляло 9 : 1. Далее при перемешивании в раствор вводили фурфуриловый спирт  $C_5H_6O_2$  (98%, Acros Organics) в количестве, удовлетворяющем отношению  $n(C_5H_6O_2) : n(Ta + Hf) = 1.5$ , муравьиную кислоту  $CH_2O_2$  (>98%, Спектр-Хим) как катализатор полимеризации фурфурилового спирта ( $n(CH_2O_2) : n(Ta + Hf) = 4.5$ ) и гидролизующую смесь, представляющую собой раствор дистиллированной воды в этаноле (10 об. %). Количество воды в растворе соответствовало отношению  $n(H_2O) : n(Ta + Hf) = 10$ . После смешения всех компонентов получали прозрачный раствор (рис. 1а), однако при помещении его на водяную баню с температурой 90–95°C через ~2 мин после начала нагрева образовался плот-



**Рис. 1.** Внешний вид тантал-гафний-полимерсодержащей системы в различные моменты получения геля (а) и кривые ДСК (красная) и ТГА (зеленая), полученные в результате термического анализа соответствующего ксерогеля в токе аргона (б).

ный гель. При этом, как видно из рис. 1а, одновременно происходило и потемнение системы, что свидетельствует о протекающей полимеризации фурфуролового спирта. Через 20–25 мин после начала нагрева образовывался плотный темно-коричневый гель, который далее сушили при температуре 110–120°C до прекращения изменения массы.

Изучение термического поведения полученных высокодисперсных порошков системы  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  выполняли на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА-анализаторе SDT Q-600 в интервале температур 20–1400°C (скорость нагрева 20 град/мин) в токе как аргона, так и воздуха (скорость потока 250 мл/мин).

Рентгенограммы полученных порошков исходной системы  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  и продуктов их восстановления записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $CuK\alpha$ , разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Ver-

sion 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) промежуточных нанокмозитов и продуктов выполняли на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss; элементный состав оценивали в областях размером 2 × 3 мм с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненный термический анализ полученного ксерогеля в токе аргона (рис. 1б) позволил сделать вывод о том, что процесс пиролиза его органических фрагментов протекает в несколько стадий. Так, ориентировочно до температуры 250–270°C падение массы происходит за счет испарения летучих компонентов, с чем связан интенсивный эндотермический эффект с минимумом при ~175°C и плечами при 90 и 250°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к началу процесса термической деструкции орга-

нических фрагментов, которому соответствуют уширенные малоинтенсивные экзотермические эффекты с максимумами при температурах 390, 478, 700 и 814°C.

Наибольшая потеря массы образца происходит, как видно из рис. 1б, при температуре <400–500°C и составляет 21–26%. Суммарная потеря массы в результате карбонизации ксерогеля в токе аргона при нагреве до 700°C составляет 30%, а дальнейший нагрев до 1000°C приводит к увеличению  $\Delta m$  до 33%. Изменение наклона кривой ТГА при температуре ~700°C может быть вызвано как превалирующей ролью процесса дегидрирования ароматических фрагментов, так и началом карботермического синтеза сложных карбидов тантала-гафния.

Опираясь на полученные данные ДСК/ТГА, для оценки реакционной способности составов  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  выбраны температуры карбонизации 400, 700 и 1000°C. Процесс пиролиза органических фрагментов ксерогелей осуществляли в графитовых лодочках в условиях динамического вакуума (остаточное давление 30–100 Па). Скорость нагрева составляла 400 град/ч в интервале температур 20–700°C и 200 град/ч при температурах 700–1000°C; время выдержки при заданной температуре составляло 2 ч.

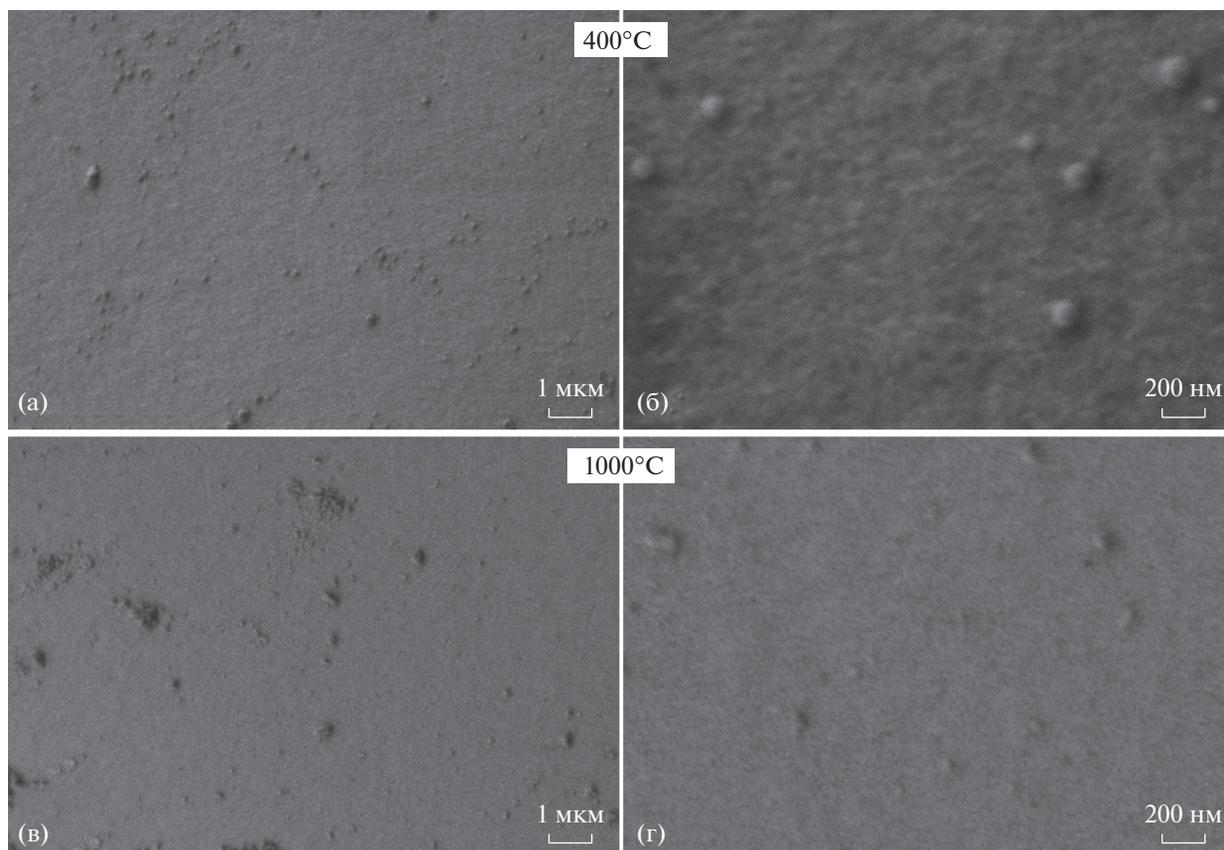
Данные РЭМ показали (рис. 2), что микроструктура полученных составов  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  независимо от температуры карбонизации ксерогеля несколько отличается от таковой, наблюдаемой для данных систем, полученных с применением фенолформальдегидной смолы [33, 35, 54]. Порошки являются, очевидно, менее пористыми, причем ориентировочный размер частиц при повышении температуры термообработки от 400 до 1000°C уменьшается с 50–60 до 20–30 нм соответственно. Такая плотная морфология может быть связана с тем, что на этапе гелеобразования формировались одновременно две полимерные сетки, которые при усадке более жестко фиксировали образующиеся аморфные частицы, вероятно, формируя мезопористые композиты. Элементный EDX-анализ как с площади  $2 \times 3$  мм, так и с площади  $2 \times 3$  мкм показал, что соотношение  $n(Ta) : n(Hf)$  составляет 89 : 11 с погрешностью  $\pm 1.2$  для всех образцов, что соответствует целевому составу. Для температуры карбонизации 400°C в образце присутствует примесь хлора, вероятно, из исходного  $TaCl_5$ , которая исчезает при более высоких температурах пиролиза.

Рентгенограммы образцов приведены на рис. 3. На первой рентгенограмме видно, что динамический нагрев ксерогеля до температуры 1000°C со скоростью 20 град/мин в токе аргона приводит к кристаллизации лишь орторомбического  $Ta_2O_5$  [55]. Более продолжительный процесс карбонизации ксерогеля (с выдержкой в течение 2 ч) при

температуре 400°C приводит к формированию рентгеноаморфного вещества (рентгенограмма 2), в котором присутствуют признаки локального структурирования, выражающиеся в диффузных гало. Повышение температуры пиролиза до 700°C приводит к тому, что на фоне гало начинают появляться наиболее интенсивные рефлексы фазы оксида тантала также в орторомбической модификации (рентгенограмма 3). Для образца, подвергнутого наиболее высокотемпературному нагреву – карбонизации при температуре 1000°C (рентгенограмма 4), помимо фазы *o*- $Ta_2O_5$  [55] наблюдается образование и достаточно большого количества карбидной фазы на основе TaC. Очевидно, термическая обработка в условиях динамического вакуума при температуре 1000°C приводит к началу осуществления карботермического синтеза (Ta,Hf)C, что в случае карбида тантала термодинамически не запрещено [33].

Изучение термического поведения в токе воздуха систем  $Ta_2O_5-HfO_2-C$ , полученных при различных температурах, проводили с использованием совмещенного ДСК/ТГА (рис. 4). Установлено, что для образцов, синтезированных при температурах 400 и 700°C, наблюдается исключительно потеря массы за счет выгорания углерода и, возможно, недопиролизованных органических фрагментов, прежде всего ароматических. Этому процессу соответствует широкий и интенсивный экзотермический эффект с максимумом при 560–580°C. Причем для образца, полученного при температуре 400°C, значимая потеря массы начинается при существенно меньших температурах (430–440°C), а суммарная величина  $\Delta m$  является наибольшей (–21.2%). Сравнение с потерей массы (–17.8%) для образца, полученного при 700°C, позволяет предположить, что в составе наиболее низкотемпературного образца присутствуют органические фрагменты, превратившиеся в аморфный углерод не в полной мере. Помимо этого, на кривой ДСК для образцов, полученных при 400 и 700°C, присутствует экзотермический эффект, не связанный с изменением массы, вероятно, соответствующий кристаллизации  $Ta_2O_5$ .

Термическое же поведение образца, полученного при температуре карбонизации 1000°C, значительно отличается: при относительно невысоких температурах (>220–250°C) происходит прирост массы на 2.6%, который сопровождается экзоэффектом с максимумом при 393°C, вероятно, обусловленный окислением образовавшейся в ходе карбонизации карбидной фазы  $9TaC-1HfC$ . Данный тепловой эффект перекрывается с последующим экзотермическим эффектом (с максимумом при температуре 580°C), связанным с окислением углерода в стартовой системе. Причем наблюдаемая потеря массы составляет всего 9.8%, что также подтверждает сделанный вывод о ча-



**Рис. 2.** Микроструктура составов  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$ , полученных в результате карбонизации ксерогелей при температурах 400 (а, б) и 1000°C (в, г).

стично произошедшем карботермическом синтезе непосредственно в процессе пиролиза органических компонентов при температуре 1000°C. Чтобы оценить содержание карбидной фазы в составе стартового порошка, приняли предположение, что процессы окисления синтезированного карбида и пиролитического углерода не перекрываются и прирост массы 2.6% связан с полным окислением  $\text{TaC--HfC}$ . Полученные расчеты свидетельствуют о том, что в системе, образовавшейся в ходе наиболее высокотемпературной карбонизации ксерогеля, содержится не менее 19–20 мол. % карбидной фазы.

Оценку реакционной способности полученных образцов в процессе карботермического синтеза карбида тантала-гафния выполняли путем исследования их термического поведения при нагреве в токе аргона до температуры 1400°C (рис. 5). Для сравнительных экспериментов использовали навески порошков в количестве  $73 \pm 5$  мг.

Показано, что минимальная потеря массы (17.8%) характерна для образца исходной системы  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C--(Ta,Hf)C}$ , полученной в результате карбонизации ксерогеля при наивысшей температуре 1000°C. Этому процессу соответству-

ет выраженный эндотермический эффект с минимумом при 1254°C.

Лишь немногим бо́льшая потеря массы за счет карботермии наблюдается для образца, полученного при температуре 700°C (19.0%), причем кривая ДСК свидетельствует о том, что реакционный процесс имеет ступенчатый характер: на термограмме присутствует уширенный слабый экзотермический эффект с максимумом при  $\sim 820^\circ\text{C}$ , который, вероятно, связан с термической деградацией остаточных органических фрагментов (потеря массы  $\sim 1.3\%$ ). При бо́льших температурах наблюдаются два эндотермических эффекта с минимумами при 1094 и 1363°C, что приводит к мысли о возможности раздельного синтеза карбидов на основе  $\text{TaC}$  и  $\text{HfC}$ . Гипотеза о присутствии в системах существенно различающихся по дисперсности фракций, для которых различна и реакционная способность, маловероятна, так как не подтверждается данными РЭМ на различных ускоряющих напряжениях.

Максимальная потеря массы (24%) в результате нагрева системы  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$  до 1400°C в токе аргона свойственна образцу, полученному при минимальной температуре карбонизации

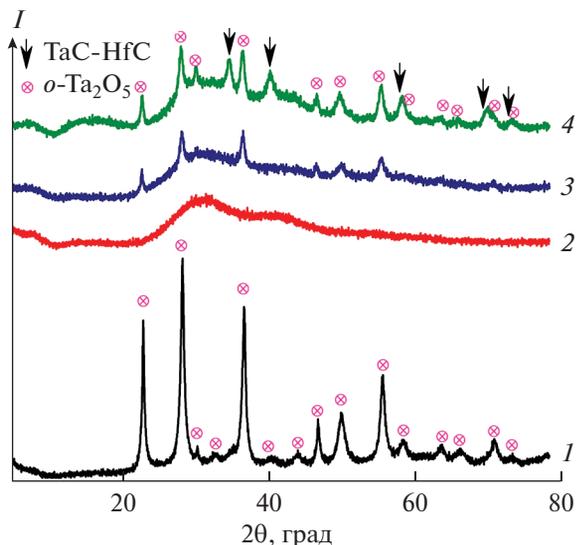


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных при термическом анализе ксерогеля в токе аргона (1), а также в результате карбонизации при температурах 400 (2), 700 (3) и 1000°C (4).

400°C. Однако следует учитывать, что зафиксированное изменение массы является результатом протекания следующих процессов:

– окончательного пиролиза органических фрагментов (чему соответствуют уширенные и слабые экзотермические эффекты с максимумами при температурах 486, 742 и 802°C, положение которых близко к таковым для случая пиролиза ксерогеля (рис. 1б);

– карботермического синтеза сложного карбида (Ta,Hf)C, сопровождающегося эндотермическими эффектами с максимумами при температурах 1104 и >1345°C.

Смещение положения первого эндоэффекта в область больших температур может быть объяснено частичным перекрыванием температурных интервалов первого и второго процессов. В рассматриваемом случае также возможно формирование двухфазной системы (Ta,Hf)C + (Hf,Ta)C с явным превалированием первого продукта, что, в принципе, свойственно для низкотемпературного синтеза карбидов тантала-гафния [35, 56, 57].

На рентгенограммах продуктов, полученных в результате нагрева образцов в процессе карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей при различных температурах (400–1000°C), присутствуют интенсивные рефлексы, соответствующие фазе сложного карбида (Ta,Hf)C на основе карбида тантала [58] с параметром решетки 4.451–4.453 Å, а также рефлексы фазы орторомбического оксида тантала [55]. Для образца, полученного при наивысшей температуре 1000°C, помимо названных фаз присутствуют также орто-

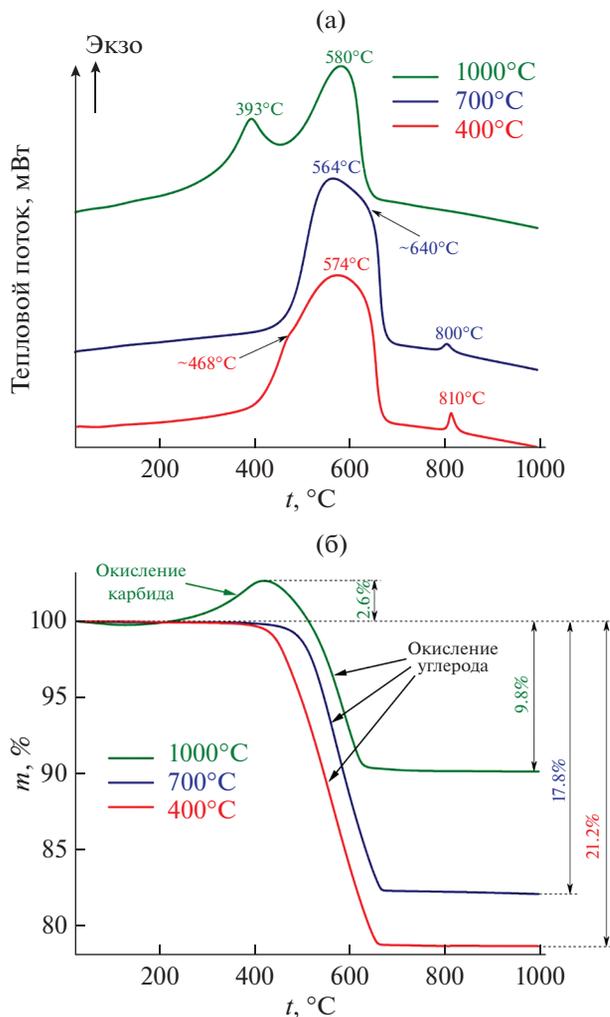
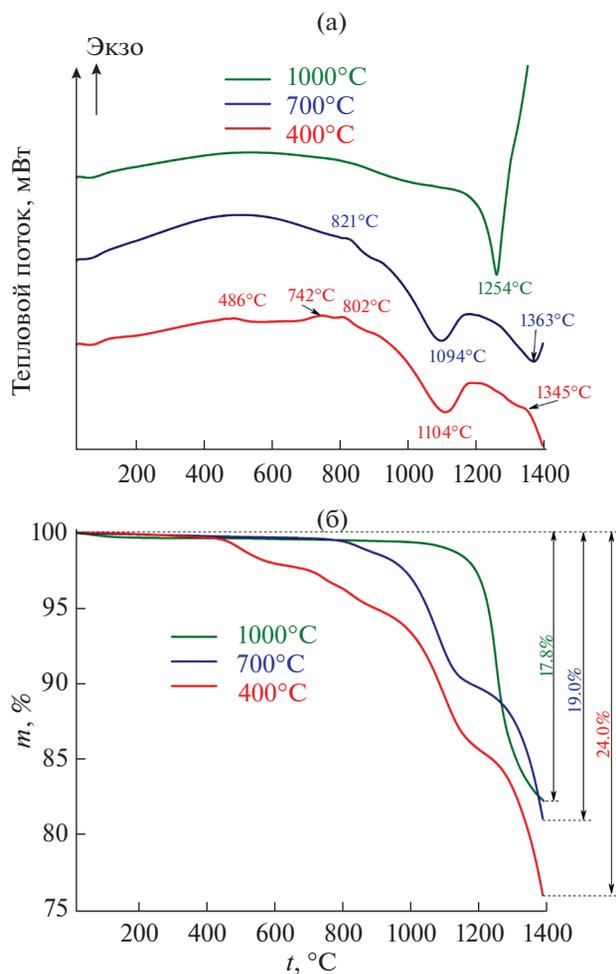


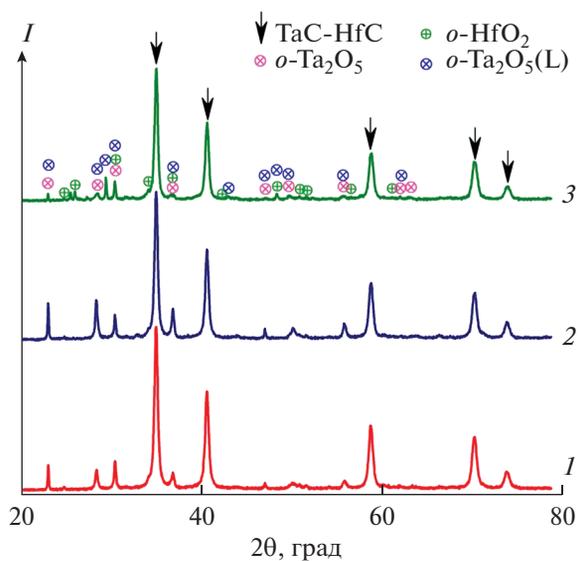
Рис. 4. Кривые ДСК (а) и ТГА (б) в токе воздуха образцов, полученных в результате карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей при температурах 400, 700 и 1000°C.

ромбический оксид гафния [59] и низкотемпературная модификация *o*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [60].

Оценка содержания фазы (Ta,Hf)C в полученных продуктах с применением метода Ритвельда показала, что максимальное ее количество (88.7%) образовалось при нагреве образца, синтезированного при минимальной температуре карбонизации 400°C, что свидетельствует о его высокой реакционной способности. Содержание карбидной фазы в образце, полученном при температуре 700°C, существенно ниже – 69.1%. Наиболее интересная ситуация просматривается для образца, полученного в результате карбонизации при температуре 1000°C: содержание фазы (Ta,Hf)C в нем приближается к таковому для первого образца и составляет 85.4%. Однако с учетом того, что в исходном порошке уже после карбонизации количество карбида тантала-гафния составляет не ме-



**Рис. 5.** Кривые ДСК (а) и ТГА (б) в токе аргона образцов, полученных в результате карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей при температурах 400, 700 и 1000°C.



**Рис. 6.** Рентгенограммы продуктов нагрева до температуры 1400°C в токе аргона образцов, полученных в результате карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей при температурах 400 (1), 700 (2) и 1000°C (3).

нее 19–20%, увеличение его количества в ходе динамического нагрева до 1400°C составляет лишь ~65–66%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований разработан новый метод получения высокодисперсного и химически активного состава  $Ta_2O_5-HfO_2-C$ , перспективного для реакционного горячего прессования или искрового плазменного спекания керамических материалов на основе сложного карбида тантала-гафния.

Метод включает в себя одновременную инициацию процессов гидролиза тантал-гафнийсодержащих прекурсоров класса алкоксидов и алкоксоацетилацетонатов металлов и кислотно-катализируемой полимеризации фурфуролового спирта с образованием плотного геля (методика создания взаимопроникающих органо-неорганических сеток). Определены концентрационные интервалы, позволяющие избежать неконтролируемого гидролиза или полимеризации, препятствующих формированию связнодисперсных систем.

На основе полученного после сушки ксерогеля путем карбонизации в условиях динамического вакуума при различных температурах (400, 700 и 1000°C) получены образцы системы  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  с различной реакционной способностью с точки зрения карботермического синтеза сложных карбидов. Изучен их элементный и фазовый состав, микроструктура и термическое поведение в токе воздуха. Отмечено, что благодаря высокой температуре карбонизации (1000°C) уже на данной стадии возможно образование  $\geq 19-20\%$  нанокристаллической карбидной фазы, окисление которой на воздухе начинается уже при температуре  $\sim 220^\circ C$ . Для образца же, синтезированного при минимальной температуре 400°C, отмечается присутствие достаточно высокого количества непирилизированных органических фрагментов (до 3–4 мас. %).

Анализ термического поведения полученных систем  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  при нагреве до температуры 1400°C в токе инертного газа показал, что, как и ожидалось, наибольшей реакционной способностью (максимальное количество синтезированного в данном процессе карбида тантала-гафния) обладает образец, температура карбонизации которого минимальна. Однако в случае его применения для реакционной высокотемпературной консолидации карбидной керамики необходимо иметь в виду вероятное активное газовыделение на начальной стадии прессования, которое может срывать вакуум в камере.

Минимальную реакционную способность именно при карботермическом синтезе в токе аргона продемонстрировала система  $Ta_2O_5-HfO_2-$

$C-(Ta,Hf)C$ , полученная в результате карбонизации ксерогеля при наивысшей температуре 1000°C. Несмотря на высокое финальное содержание карбидной фазы ( $\sim 85\%$ ) и отсутствие остаточных органических фрагментов, ее вряд ли стоит использовать для реакционного горячего прессования или ИПС, поскольку при нагреве кристаллизуется не только оксид тантала, но и существенно менее реакционноспособный оксид гафния.

Полученные данные позволяют осознанно выбирать температуру карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей с формированием максимально реакционноспособных составов  $Ta_2O_5-HfO_2-C$  для последующего изготовления карбидной керамики в системе  $TaC-HfC$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20–03–00502). Изучение микроструктуры и фазового состава образцов выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Samsonov G.V.* // Refractory transition metal compounds. N.Y.: Academic Press, 1964.
2. *Rudy E., Benesovsky F., Toth L.E.* // Z. Metallkd. 1963. V. 54. P. 345.
3. *Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F. et al.* // Monatsh. Chem. 1959. V. 90. № 5. P. 669.
4. *Agte C., Alterthum H.* // Z. Techn. Phys. 1930. V. 6. P. 182.
5. *Deadmore D.L.* // J. Am. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 7. P. 357.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14760.x>
6. *Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I. et al.* // Powder Metall. Met. Ceram. 1967. V. 6. № 1. P. 65.  
<https://doi.org/10.1007/BF00773385>
7. *Barantseva I.G., Paderno V.N., Paderno Y.B.* // Powder Metall. Met. Ceram. 1967. V. 6. № 2. P. 139.
8. *Rudy E., Nowotny H.* // Monatsh. Chem. 1963. V. 94. № 3. P. 507.  
<https://doi.org/10.1007/BF00903490>
9. *Фесенко В.В., Болгар А.С.* Испарение тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1966.
10. *Киффер Р., Бенезовский Ф.* Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968.

11. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. М.: Металлургия, 1988.
12. Rudy E., Nowotny H., Benesovsky F. et al. // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1960. V. 91. № 1. P. 176.  
<https://doi.org/10.1007/BF00903181>
13. Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F. et al. // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1959. V. 90. № 5. P. 669.  
<https://doi.org/10.1007/BF00902392>
14. Bittner H., Goretzki H. // Monatsh. Chem. 1960. V. 91. № 4. P. 616.  
<https://doi.org/10.1007/BF00899797>
15. Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 37962.  
<https://doi.org/10.1038/srep37962>
16. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 907.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030>
17. Zhang C., Gupta A., Seal S. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 5. P. 1853.  
<https://doi.org/10.1111/jace.14778>
18. Zhang C., Boesl B., Agarwal A. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 17. P. 14798.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.227>
19. Feng L., Kim J.-M., Lee S.-H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 4. P. 1129.  
<https://doi.org/10.1111/jace.14144>
20. Shahedifar V., Kakroudi M.G. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 71. P. 15.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.025>
21. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
22. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г. и др. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. М., 2020.
23. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1088.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
24. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 446.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620030146>
25. Liu H.-L., Liu J.-X., Liu H.-T. et al. // Scripta Mater. 2015. V. 107. P. 140.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.005>
26. Xiang M., Gu J., Ji W. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 7. P. 8417.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.035>
27. Ghassemi Kakroudi M., Dehghanzadeh Alvari M., Shahedi Asl M. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 3. P. 3725.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.093>
28. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 82. № 3. P. 748.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2>
29. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>
30. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 386.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05029-9>
31. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1849.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140109>
32. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 5. P. 661.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611050214>
33. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. P. 1681.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611110258>
34. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Derbenev A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 10. P. 1143.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023613100215>
35. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Petrichko M.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1317.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110196>
36. Li F., Liu J., Huang X. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 10. P. 5746.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16488>
37. Zhang X.-F., Chen Z., Feng Y. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 1. P. 1068.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03375>
38. Miao Y., Yang Z., Rao J. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 5. P. 4372.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.083>
39. Chandrasekar M.S., Srinivasan N.R. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 8900.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.145>
40. Kong Y., Zhong Y., Shen X. et al. // Mater. Lett. 2013. V. 99. P. 108.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.047>
41. Kong Y., Zhong Y., Shen X. et al. // J. Porous Mater. 2013. V. 20. № 4. P. 845.  
<https://doi.org/10.1007/s10934-012-9660-4>
42. Badhe Y., Balasubramanian K. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 55. P. 28956.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA03316G>
43. Liu B., Ju W., Zhang J. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 83. № 1. P. 100.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4400-5>
44. Wang D.H., Fu X. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 194–196. P. 562.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.194-196.562>
45. Mojarad B.S., Nourbakhsh A., Kahrizsangi R.E. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 4. P. 5287.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.007>
46. Zhang Y., Yuan Z., Zhou Y. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 6. P. 7873.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.134>
47. Zhou M., Rodrigo P.D.D., Wang X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 8. P. 1949.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.028>
48. Wang X., Lu M., Qiu L. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 1. P. 122.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.017>
49. Zhong J., Peng Y., Zhou M. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2014. V. 190. P. 309.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.029>

50. *Zhong J., Liang S., Zhao J. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 12. P. 3407.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.047>
51. *Ang C., Seeber A., Williams T. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 12. P. 2875.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.015>
52. *Li F., Huang X.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 4. P. 1103.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.031>
53. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 3. P. 307.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023612030278>
54. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Ezhov Y.S. et al.* // Phys. At. Nucl. 2015. V. 78. № 12. P. 1357.  
<https://doi.org/10.1134/S106377881512011X>
55. *Aleshina L.A., Loginova S.V.* // Crystallogr. Reports. 2002. V. 47. № 3. P. 415.  
<https://doi.org/10.1134/1.1481927>
56. *Fedorov T.F.* Carbon–Hafnium-Tantalum Ternary Alloy Phase Diagram 1000C. ASM Alloy Phase Diagrams Cent., 2007.
57. *Гусев А.И.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 579.
58. *von Schwarz M., Summa O.* // Met. Met. Met. 1933. V. 12. P. 298.
59. *Ohtaka O., Yamanaka T., Kume S.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1991. V. 99. № 1153. P. 826.  
<https://doi.org/10.2109/jcersj.99.826>
60. *Stephenson N.C., Roth R.S.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1971. V. 27. № 5. P. 1037.  
<https://doi.org/10.1107/S056774087100342X>