

На правах рукописи



Игнатов Николай Анатольевич

**СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
БИНАРНЫХ И СМЕШАННЫХ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И МЕТАЛЛОВ
IVБ ГРУППЫ В «МЯГКИХ» УСЛОВИЯХ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институте
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Севастьянов Владимир Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Панасюк Георгий Павлович

кандидат химических наук
Тимошина Галина Георгиевна

Ведущая организация: Учреждение Российской академии
наук Объединенный институт
высоких температур РАН

Защита диссертации состоится 19 октября 2011 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Учреждении Российской Академии Наук Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат см. на сайте www.igic-ras.ru

Автореферат разослан «19» сентября 2011 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.021.01,
Кандидат химических наук



Генералова Н.Б.

Актуальность работы

Традиционно компонентами тугоплавких материалов, используемых в авиационной промышленности, ракетостроении, металлургии, при металлообработке и изготовлении режущих инструментов, являются карбиды тугоплавких металлов.

Свойства этих карбидов, а также изделий на их основе, сильно зависят от их дисперсности. Появление технологических возможностей для исследования, а значит, контроля физико-химических свойств в нанометровом диапазоне, показало, что в этой области меняются многие физические, химические и термодинамические свойства материала, зачастую многократно превосходя значения параметров для макроматериалов.

Наиболее выделяются среди всех тугоплавких соединений карбиды металлов IV и VB групп, которые обладают наивысшими температурами плавления (3000-4000°C), поэтому их иногда называют «сверхтугоплавкими карбидами». Техническая значимость этих материалов, прежде всего, определяется их высокой твердостью (микротвердость многих бинарных карбидов колеблется в пределах от 2000 до 3000 кг/мм²).

Использование традиционных методов синтеза тугоплавких карбидов, в первую очередь, таких как карботермическое восстановление соответствующих оксидов или реакция металлов с углеродом (температуры синтеза обычно составляют 1800-2500°C), затрудняет их получение в наноразмерном состоянии. К тому же данные методы не позволяют получать карбиды в объеме материала, продуктами являются либо крупнокристаллические порошки, либо керамические изделия.

Однако, потенциал карботермического восстановления оксидов металлов с образованием их карбидов далеко не исчерпан. Предварительные исследования, анализ литературы указывают на возможность получения линейки подобных карбидов, включая сложные карбиды, в рамках однотипной методики в наноразмерном состоянии в виде объемных образцов, порошков, покрытий, в объеме и на поверхности материалов. Наиболее перспективна гибридная методика карботермического восстановления оксидов металлов в сочетании с золь-гель техникой получения высокодисперсной стартовой смеси «оксид металла – углерод».

Из вышесказанного можно заключить: синтез и исследование наноразмерных карбидов титана, циркония, гафния и тантала, а также сложных карбидов на их основе, является актуальным и практически значимым направлением.

Цель работы

Синтез высокодисперсных и нанокристаллических сверхтугоплавких бинарных и смешанных карбидов тантала и металлов IVB группы в максимально «мягких» условиях как компонентов конструкционной и функциональной керамики и исследование их физико-химических характеристик, прежде всего морфологии, дисперсности и их изменения с варьированием условий синтеза.

Научная новизна

В результате комплексного многопараметрического термодинамического анализа взаимодействий в системе «оксид металла–углерод» (где оксид металла: TiO₂, ZrO₂, HfO₂ или Ta₂O₅) в широком диапазоне температур и давлений выявлены и проанализированы потенциально возможные условия (температуры и давления)

синтеза тугоплавких карбидов титана, циркония, гафния и тантала по реакции карботермического восстановления оксидов. Результаты расчетов не противоречат возможности снижения температуры синтеза тугоплавких карбидов IV и VB групп до 850 (для TaC) - 1200°C (для HfC). Такой режим может быть реализован за счет использования высокодисперсных стартовых смесей, в которых компоненты распределены максимально однородно друг в друге, и проведения синтеза при пониженном давлении.

В качестве прекурсоров наноразмерных оксидов металлов выбраны соответствующие алкоксиды и алкоксоацетилацетонаты, в качестве источников дисперсного углерода – сажа ПМ-75, многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), активированный уголь (БАУ), высокодисперсная сажа-остаток после синтеза и экстракции фуллеренов, фуллерены C₆₀, фенолформальдегидная смола, синтетический алмазный порошок.

Проведено сравнение активности основных дисперсных форм углерода в реакциях карботермического восстановления оксидов металлов на примере оксида тантала. Установлена повышенная реакционная способность (минимальная температура начала синтеза и максимальный выход) в реакции карботермического восстановления оксида тантала продуктами пиролиза полимерного источника углерода – фенолформальдегидная смола. Подобраны условия для формирования максимально однородной высокодисперсной смеси прекурсоров оксида металла и углерода – металл-углеродсодержащего геля. Предложена методика контролируемого гидролиза с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов с разной степенью замещения ацетилацетонато-групп для выравнивания гидролитической активности прекурсоров различных металлов, которая позволила синтезировать высокодисперсные оксиды металлов IVB группы и тантала для последующего синтеза бинарных индивидуальных тугоплавких карбидов заданного состава, а также сложные карбиды тантала-циркония и тантала-гафния.

Контролируемый гидролиз прекурсоров оксидов металлов в присутствии полимерного источника углерода позволил получить карбиды тугоплавких металлов не только в виде порошков, но в виде покрытий и в объеме композиционного материала.

Научная новизна работы подтверждается, в том числе, патентом РФ №2333888 «Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов для покрытий и композитов на их основе».

Практическая значимость

Предложен и развит новый подход к синтезу тугоплавких карбидов металлов, включая их сложные карбиды, основанный на золь-гель технике получения высокодисперсной стартовой смеси «оксид металла-углерод» с последующим карботермическим восстановлением оксида металла в вакууме, что позволило синтезировать карбиды в наноразмерном состоянии в «мягких» условиях (при температурах в интервале 850°C для TaC – 1400°C для Ta₄ZrC₅) в виде объемных образцов, наноразмерных порошков, тонких пленок, покрытий на поверхностях сложной формы и в объеме материала. Кроме того, предложенная методика существенно снижает энергетические затраты, упрощает аппаратное оформление, повышает чистоту конечного продукта по сравнению с материалами, синтезированными при высоких температурах.

Синтезированные нанокристаллические микропорошки карбидов могут быть использованы в новых перспективных областях науки и техники в качестве

компонентов приповерхностных слоев ультравысокотемпературных композиционных материалов в авиа- и ракетостроении. Они используются в современных твердых сплавах, применяемых при изготовлении режущих инструментов и износостойких деталей, как материалы для химической промышленности и ядерной энергетики (главным образом, карбид циркония), а также в электронике.

Предложенная методика может быть использована в качестве базовой методики синтеза тугоплавких карбидов в курсе «Неорганическая химия».

На защиту выносятся

- Комплексный многопараметрический термодинамический анализ взаимодействий в системе "оксид металла-углерод" (где оксид металла: TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 или Ta_2O_5) в широком диапазоне температур и давлений, в результате которого выявлены и проанализированы потенциально возможные условия синтеза тугоплавких карбидов титана, циркония, гафния и тантала по реакции карботермического восстановления оксидов.
- Результаты идентификации, оценки реакционной способности и термического поведения различных форм углерода в реакции карботермического восстановления оксидов металлов на примере оксида тантала: РФА, элементный анализ, ПЭМ, совмещенный ТГА/ДТА/ДСК-анализ.
- Методика синтеза тугоплавких наноразмерных карбидов, позволяющая получать карбиды металлов в виде порошков, тонких пленок и в объеме материала в максимально мягких условиях, включающая:
 - а) Стадию подбора условий гидролиза для образования устойчивых металлсодержащих и металл-углеродсодержащих гелей,
 - б) Стадию получения высокодисперсной стартовой смеси "оксид металла - углерод" путем сравнительно низкотемпературной обработки ксерогелей при атмосферном (многоступенчатая сушка при температуре 70-150°C) и пониженном давлении (предварительная карбонизация в интервале температур 400-450°C) без образования кристаллических продуктов,
 - в) Финишную термообработку - карботермическое восстановление оксидов металлов при пониженном давлении.
- Исследование реакций образования сложных карбидов тантала-гафния и тантала-циркония в реакциях карботермического восстановления соответствующих оксидов.
- Результаты исследования термического поведения синтезированных наноразмерных карбидов титана, циркония, гафния, тантала, тантала-гафния и тантала-циркония.

Личный вклад соискателя

Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, связанный с синтезом тугоплавких карбидов и их прекурсоров, обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

Апробация работы

Работа представлялась на следующих российских и международных конференциях: 1) Международная конференция-школа "Космический вызов XXI

века. Space 2006", Севастополь, Украина, 2006 год; 2) 2nd International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry HTMC-06, Vienna, Austria, September 18-22, 2006; 3) Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2007), 13-16 марта 2007 года; 4) XXIII Международная конференция по координационной химии, Одесса, Украина, 4-7 сентября 2007 года; 5) 6th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-6). Advanced Ceramic Materials and Technologies for 21st Century (ACMT-2007), New Delhi, India, 4-7 September 2007; 7) II Молодежная научно-практическая конференция "Наукоемкие химические технологии", Москва, 16-18 сентября 2007 года; 8) Всероссийское совещание ученых, инженеров, промышленников и производителей в области нанотехнологий, 2008 года; 9) International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, N. Novgorod, Russia, September 2-8, 2008 года; 10) Третья международная научно-техническая конференция "Металлофизика, механика материалов, наноструктур и процессов деформирования МЕТАЛЛДЕФОРМ-2009", г.Самара, Россия, 3-5 июня 2009 года; 11) V Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии "UCChT-2009-МКХТ", Москва, 10-15 ноября 2009 года; 12) III Молодежная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии - 2009, Москва, 13-14 ноября 2009 года; 13) Ежегодная научная конференция-конкурс ИОНХ РАН, Москва, 2010 год; 14th European Conference on Composite Materials ECCM 14, Budapest (Hungary), June 7-10, 2010; 14) IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, Пермь, 5-9 июля 2010 года; 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-7), 15) Bayreuth, September 20 - 22, 2010; 16) Международный форум по нанотехнологиям RUSNANOTECH, Москва, 1-3 ноября 2010 года; 17) Первая Всероссийская Конференция "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем, "Золь-гель-2010", Санкт-Петербург, 22-24 ноября 2010 года.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 3 научные статьи в рецензируемых российских журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, получено 2 патента РФ, опубликована 1 статья в книге, 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки молодых кандидатов наук и ведущих научных школ - гранты МК-6336.2006.3, МК-305.2009.3, НШ-4895.2006.3, НШ-1518.2008.3, НШ-3321.2010.3.), Президиума и ОХНМ РАН (проекты 8П27, 27ПЗ, 18П24, 20П1, ОХ3.1, ОХ2).

Структура и объем диссертации

Текст диссертации состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и библиографии (118 наименований). Общий объем диссертации 225 страниц, в том числе 106 рисунков и 66 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы.

1. Обзор литературы состоит из 7 разделов. В них рассмотрены основные физические, химические и механические свойства тугоплавких карбидов титана,

циркония, гафния и тантала. Описаны фазовые диаграммы и параметры решеток для систем металл-углерод. Проанализированы литературные данные по методам синтеза карбидов: химическое осаждение из газовой фазы, карботермическое восстановление оксидов и др. В литературном обзоре описаны системы сложных карбидов тантала-гафния и тантала-циркония, рассмотрены их фазовые диаграммы, критически проанализированы данные по параметрам решетки и температурам плавления в данных системах, показана противоречивость и недостаточность результатов измерения температур плавления для данных систем, отмечена скудность методов синтеза двойных карбидов и высокие температуры их проведения. Анализ литературных данных показал перспективность работы, позволил выбрать методы и основные направления исследования.

2. Экспериментальная часть.

Достижение поставленной цели работы достигается путем выполнения следующих основных этапов:

- Термодинамические расчеты равновесий в системах $Ta_2O_5 - C$, $TiO_2 - C$, $ZrO_2 - C$, $HfO_2 - C$.
- Выбор и синтез прекурсоров оксидов металлов – алкоксидов и алкоксоацетилацетонатов.
- Подбор условий и получение металлсодержащих гелей.
- Подбор условий и получение металл-углеродсодержащих гелей с дисперсными формами углерода и фенолформальдегидной смолой.
- Исследование активности дисперсных форм углерода и продуктов деструкции фенолформальдегидной смолы в реакциях карботермического восстановления на примере оксида тантала. Выбор наиболее активной формы для дальнейших синтезов и исследований.
- Определение влияния скорости нагрева на выход целевого продукта.
- Синтез в «мягких» условиях и исследование высокодисперсных нанокристаллических индивидуальных карбидов титана, циркония, гафния и тантала.
- Подбор условий и получение гелей «оксид металла 1 – оксид металла 2 – углерод» с фенолформальдегидной смолой.
- Синтез в «мягких» условиях и исследование высокодисперсных нанокристаллических сверхтугоплавких сложных карбидов тантала-гафния и тантала-циркония.

При осуществлении поставленных задач использовались следующие основные экспериментальные методы исследования:

1. Химический анализ
2. Рентгенофазовый анализ
3. Лазерный масс-спектральный анализ¹
4. Просвечивающая электронная микроскопия²
5. Сканирующая электронная микроскопия
6. Сканирующая зондовая микроскопия (АСМ)
7. Термический анализ
8. Определение удельной площади поверхности по БЭТ³

¹ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, с.н.с. Стеблевский А.В.

² НИИЭИ, г. Электроугли, Варлаков В.П.

³ ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина

Термодинамические расчеты равновесий в системах $Ta_2O_5 - C$, $TiO_2 - C$, $ZrO_2 - C$, $HfO_2 - C$

Для выявления и анализа потенциально возможных температур синтеза тугоплавких карбидов титана, циркония, гафния и тантала по реакции карботермического восстановления проведен комплексный многопараметрический термодинамический анализ взаимодействий в системе «оксид металла–углерод» (где оксид металла: TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 или Ta_2O_5) в широком диапазоне температур и давлений.

Расчеты производились с использованием программного комплекса ИВТАНТЕРМО. База данных дополнена отсутствовавшими данными для исследуемых карбидов, главным образом, термодинамическими характеристиками для карбидов в газовой фазе. Использованные термодинамические функции и постоянные взяты из литературы и определены по известным закономерностям.

Расчеты выполнены в изобарном приближении при стехиометрическом соотношении компонентов в интервале температур от 298,15 К до 2773,15 К, при $P = 10^{-1} - 10^{-6}$ МПа.

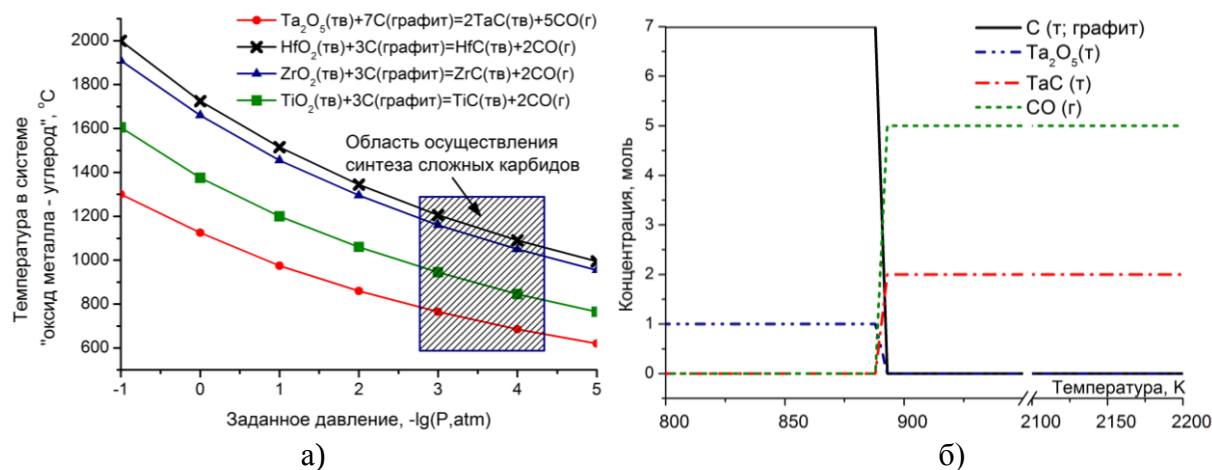


Рис. 1. Температуры в системе «оксид металла – углерод», при которых давление газообразных компонентов в системе достигает заданных величин (а) и равновесные составы в системе $Ta_2O_5 - C$, рассчитанные при $P=10^{-5}$ атм (б)

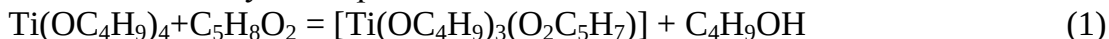
Результаты расчетов (рис. 1) не противоречат возможности снижения температуры синтеза тугоплавких карбидов IV и VB групп вплоть до 850°C (для TaC). Такой режим может быть реализован за счет использования высокореакционноспособных дисперсных стартовых смесей «оксид металла – углерод» и проведения карботермического восстановления в вакууме.

Выбор и синтез прекурсоров оксидов металлов – алкоксидов и алкоксоацетилацетонатов

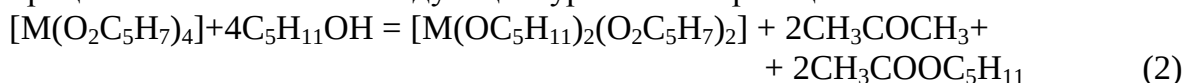
Традиционно в золь-гель технике получения оксидов металлов используются в основном алкоксиды, главным образом этокси́ды. Однако, этокси́ды обладают высокой гидролитической активностью, поэтому проведение их гидролиза для получения гелей требует особой осторожности; этоксид тантала не является исключением. Для снижения гидролитической активности прекурсора оксида тантала решено использовать алкоксид тантала, где в качестве заместителей выступают алкосо-группы с большей длиной углеводородной цепи, а именно пентоксо-группы.

Синтез алкоксида тантала $Ta(OC_5H_{11})_5$ проводился в н-пентаноле под аргоном по реакции между пентахлоридом тантала и н-пентанолом при пропускании газообразного аммиака.

В качестве исходного реагента для синтеза титансодержащего прекурсора использовали тетрабутоксид титана $Ti(n-OC_4H_9)_4$. Для снижения гидролитической активности и повышения удобства препаративной работы одну алкокси-группу замещали на $(O_2C_5H_7)$ -группу. Титансодержащий прекурсор синтезирован в результате взаимодействия тетрабутоксид титана с ацетилацетоном в соответствии со следующей реакцией:



Получение растворов алкоксацетилацетонатов циркония и гафния проведено путём термической обработки растворов соответствующих ацетилацетонатов в избытке изоамилового спирта при его температуре кипения. Получены растворы алкоксацетилацетонатов с 50%-й степенью замещения $O_2C_5H_7$ -лигандов. Данные процессы описываются следующим уравнением реакции:



Степень замещения контролировалась спектрофотометрически по поглощению $C_5H_7O_2$ -групп в УФ-области спектра при 250-320 нм.

Полученные таким образом металлсодержащие растворы использовали для отработки процессов гелеобразования при наличии и отсутствии полимерного источника углерода (смолы ЛБС-1).

Подбор условий и получение металлсодержащих гелей

На основе синтезированных прекурсоров подобраны условия получения устойчивых прозрачных металлсодержащих гелей (путем изменения соотношения вода:спирт в гидролизующей смеси), позволяющие получать прозрачные гели без осаждения в результате неконтролируемого гидролиза и управлять временем гелеобразования.

Основные этапы на пути достижения контролируемого гидролиза синтезированных алкоксидов/алкоксацетилацетонатов металлов $[Me(OR)_x(O_2C_5H_7)_y]$:

- подбор растворителя для алкоксида металла;
- подбор состава гидролизующей смеси;
- подбор соотношения $[Me(OR)_x(O_2C_5H_7)_y]$: растворитель : вода.

Отработка методики получения металлсодержащих гелей проводилась на примере гидролиза алкоксида тантала. В результате варьирования содержания растворителя и воды удалось добиться образования металлосодержащих гелей во временном интервале от 5 минут до 7 суток.

Гели, полученные в результате гидролиза прекурсоров, применялись для изучения процессов кристаллизации соответствующих оксидов металлов при прокаливании ксерогелей. Это позволило обосновать температуру термической обработки гелей, синтезированных в присутствии источника углерода, которая необходима для его предварительной карбонизации, но не приводит к кристаллизации оксидов металлов, их укрупнению и снижению химической активности в последующей реакции карботермического синтеза карбидов тантала, титана, циркония и гафния.

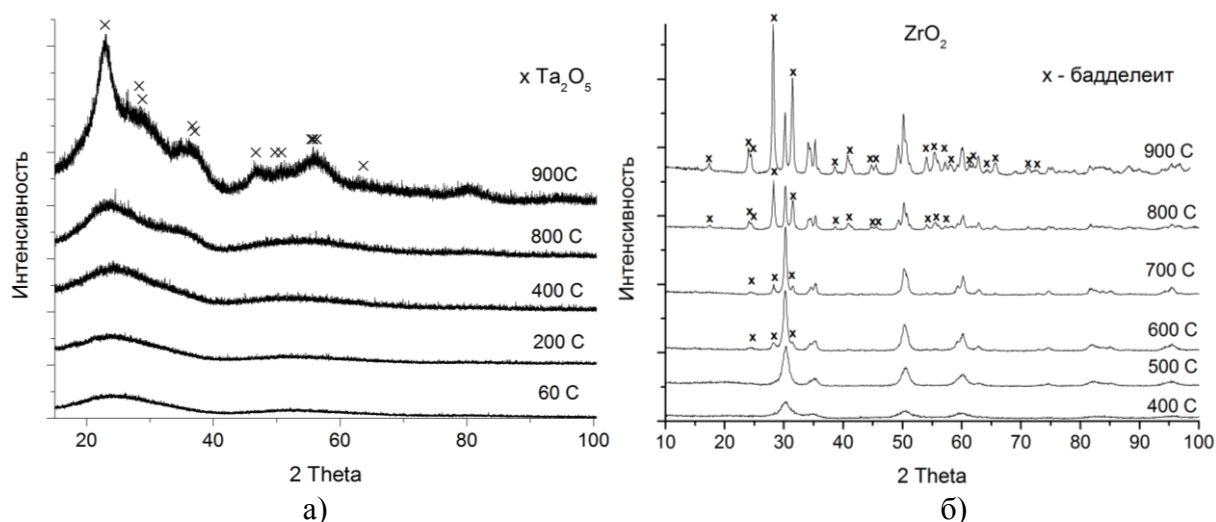


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов термообработки танталсодержащих (а) и цирконийсодержащих (б) ксерогелей при различных температурах, выдержка 1 час.

Полученные в результате сушки ксерогели прокаливались при различных температурах, продукты исследовались методом рентгенофазового анализа. Оксид тантала начинает кристаллизоваться из его геля лишь при температуре 900°C (рис. 2а), что почти на 300° выше данных, приведенных в литературе.

Оксид циркония начинает кристаллизоваться в виде метастабильной высокотемпературной кубической модификации (рис. 2б).

Подбор условий и получение металлсодержащих гелей с дисперсными формами углерода и фенолформальдегидной смолой на примере танталсодержащей системы

В рамках работы изучено влияние типа используемой формы углерода на степень ее конверсии в карбид на примере синтеза карбида тантала, как наиболее тугоплавкого из индивидуальных карбидов.

Среди широкого ряда углеродных прекурсоров для получения карбида тантала выбраны наиболее дисперсные и доступные: сажа – остаток после синтеза и экстракции фуллеренов, многослойные углеродные нанотрубки, активированный уголь (аптечный), активированный уголь марки БАУ, фуллерены C₆₀, сажа ПМ-75, синтетический алмазный порошок (фракция 0-250 нм).

Активность дисперсных форм углерода и продуктов деструкции фенолформальдегидной смолы в реакциях карботермического восстановления на примере оксида тантала. Выбор наиболее активной формы для дальнейших синтезов и исследований.

Исследование проводилось двумя способами:

- синтез при температурах 850°C и 950°C в трубчатой печи, совмещенной с откачной системой (форвакуумный насос) при $P=10^{-3}$ - 10^{-4} атм с выдержкой при максимальной температуре в течение 6 часов;
- синтез в токе аргона при температуре до 1500°C в процессе проведения термического анализа.

Активность дисперсной формы углерода оценивалась на основе процентного выхода, рассчитанного из данных РФА. Рентгенофазовый анализ продуктов карботермического синтеза в вакууме (рис. 3) показал бóльшую активность многослойных углеродных нанотрубок в реакции карботермического восстановления оксида тантала по сравнению с другими формами углерода. Тем не

менее, степень превращения оксида тантала в карбид в случае использования нанотрубок не превышает 15% даже при температуре синтеза 950°C (рис. 3 б).

В случае проведения синтеза в среде аргона ситуация другая: наибольшую активность по данным ДТА показывает высокодисперсная сажа после синтеза фуллеренов (рис. 4). Температура начала изменения массы для нее на 300°C ниже, чем для остальных форм углерода.

РФА продуктов синтеза при 1500°C в ходе ДТА эксперимента (рис.5) указывает на бóльшую активность фуллереновой сажи – степень ее конверсии в карбид тантала составляет 90%. Выход карбида тантала по реакции с другими формами углерода примерно в 2 раза ниже (30-40%).

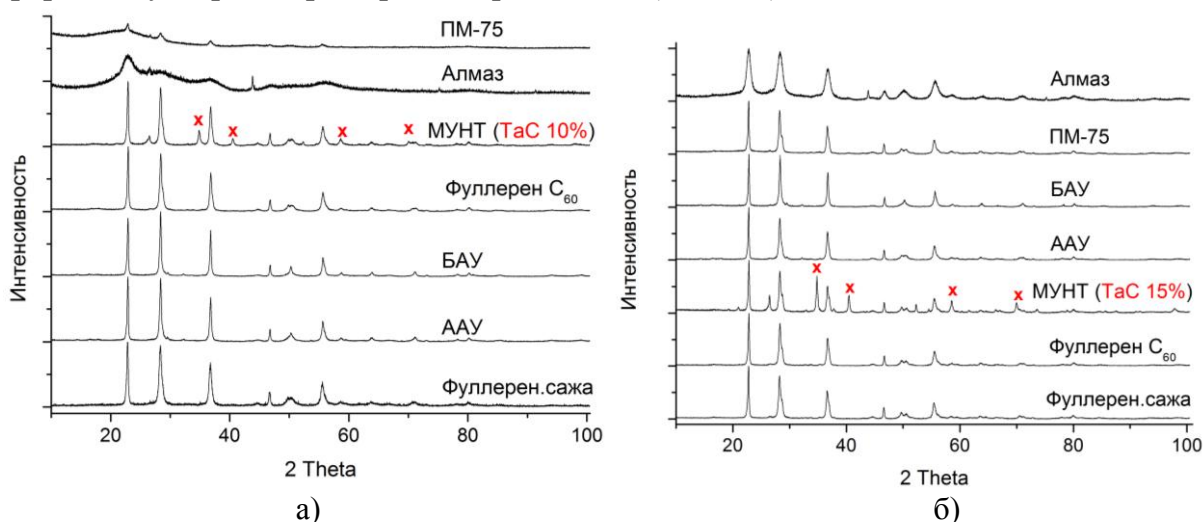


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов карботермического синтеза при давлении $P=10^{-3}-10^{-4}$ атм, полученных в результате термообработки стартовых смесей « Ta_2O_5 – С» с дисперсными формами углерода при температуре 850°C (а) и 950°C (б), выдержка - 6 часов.

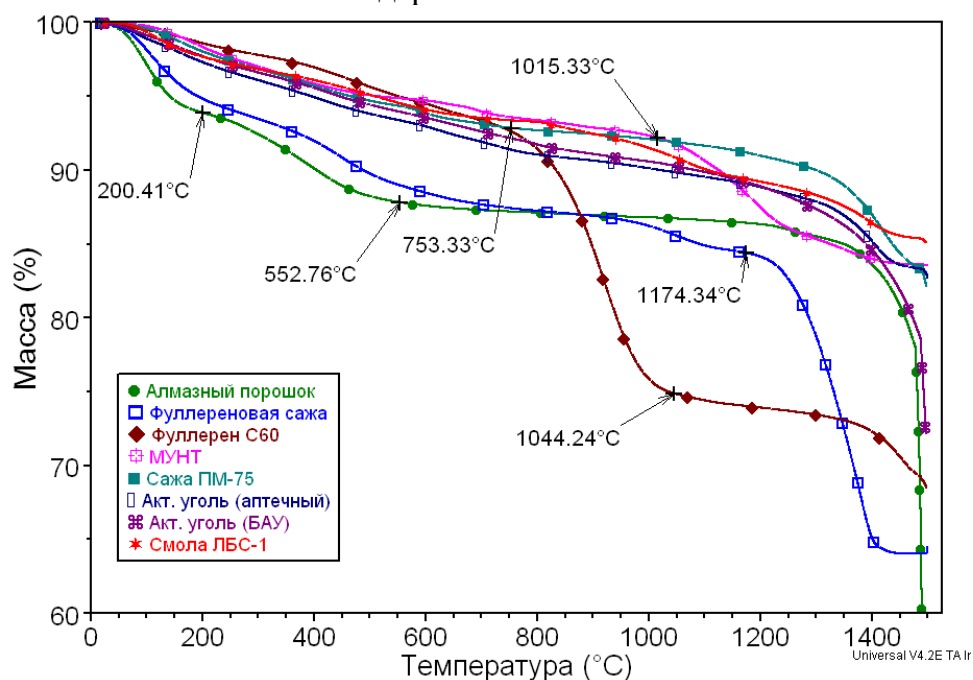


Рис. 4. Термограммы танталсодержащих гелей с дисперсными формами углерода после сушки при 250°C (ток Ar - 100 мл/мин, скорость нагрева - 20°/мин, выдержка при температуре 1500°C – 15 мин).

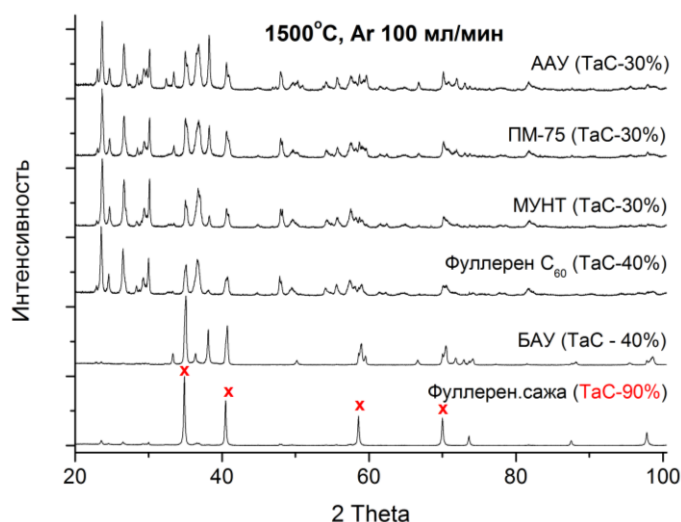


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов карботермического синтеза при 1500°C в токе аргона 100 мл/мин, полученных в результате термического анализа танталсодержащих гелей с дисперсными формами углерода, выдержка при 1500°C - 15 мин.

Исходя из невысокой активности дисперсных форм углерода, предложено исследовать активность полимерного прекурсора углерода, хорошо растворимого в органических растворителях. С этой целью выбран спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы - лак бакелитовый марки ЛБС-1. Выбранная смола апробирована на примере экспериментов по получению танталсодержащих гелей.

Проведенные эксперименты позволили подобрать условия и получить высокодисперсную стартовую смесь «оксид металла – углерод» путем низкотемпературной обработки ксерогелей при атмосферном (многоступенчатая сушка) и пониженном давлении (предварительная карбонизация) без образования каких-либо кристаллических продуктов. После этого проводилась финишная термообработка - карботермическое восстановление при температурах 850 и 950°C (аналогично экспериментам с дисперсными формами углерода) и давлении $P=10^{-3}$ - 10^{-4} атм.

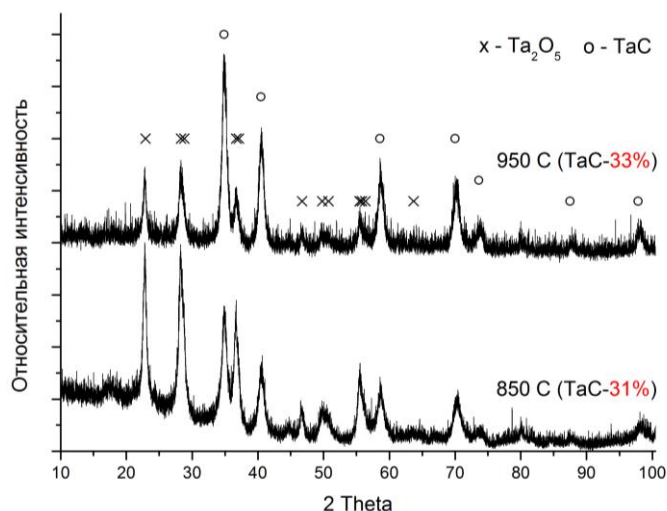


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов карботермического восстановления оксида тантала, полученных на основе высокодисперсной стартовой смеси «оксид тантала – углерод» (эксперимент с фенолформальдегидной смолой): давление $P=10^{-3}$ - 10^{-4} атм, скорость нагрева - 20°/мин, выдержка – 6 часов.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза (рис. 6) показал большую активность продуктов деструкции фенолформальдегидной смолы ЛБС-1 в реакции

карботермического восстановления оксида тантала по сравнению с дисперсными формами углерода. Степень превращения оксида тантала в карбид в эксперименте с использованием фенолформальдегидной смолы составляет 31% (850°C), что в 2 раза выше, чем степень конверсии при использовании для карботермии многослойных углеродных нанотрубок – наиболее активной из исследованных дисперсных форм углерода.

Образование фазы монокарбида тантала при 850°C и давлении $P=10^{-3}-10^{-4}$ атм коррелирует с данными термодинамических расчетов ($T_{\text{расч.}}=685-765^\circ\text{C}$), что говорит о высокой дисперсности стартовой смеси, ее активности и, в целом, правильности выбранного подхода к синтезу тугоплавких карбидов.

Исследование влияния скорости нагрева на выход целевого продукта при карботермическом восстановлении оксидов металлов

Одно из главных условий образования карбидов по реакции карботермии – это подавление кристаллизации оксидов из ксерогелей, т.е. использование аморфных оксидов металлов в процессе синтеза. Добиться этого возможно за счет увеличения скорости нагрева, что приведет к «совмещению» во времени процессов кристаллизации и карботермического восстановления, причем равновесие второго процесса будет дополнительно смещаться в сторону образования продуктов – тугоплавких карбидов – за счет постоянного удаления газообразных продуктов реакции, в первую очередь монооксида углерода.

Для оценки влияния скорости нагрева на выход конечного продукта проведена серия экспериментов по синтезу карбида тантала путем термообработки высокодисперсной стартовой смеси «оксид тантала – углерод», полученной на основе ксерогеля со смолой ЛБС-1, со скоростями нагрева 20°/мин (рис. 7 а) и 100°/мин (рис. 7 б) и остаточном давлении $P=10^{-3}-10^{-4}$ атм.

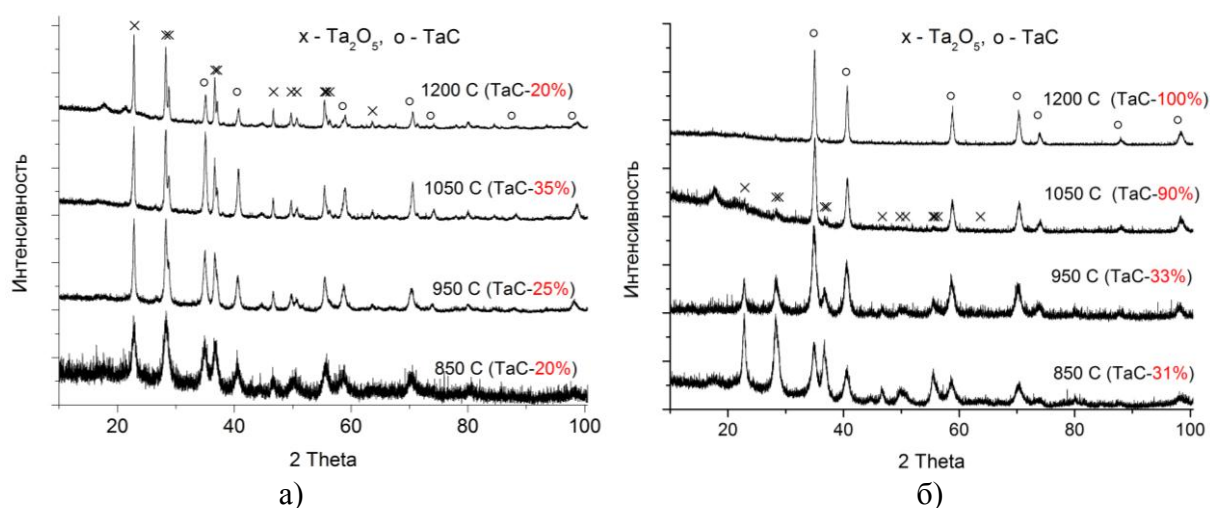


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов карботермического синтеза при давлении $P=10^{-3}-10^{-4}$ атм, полученных в результате термообработки высокодисперсной стартовой смеси « $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{C}$ » при скоростях нагрева 20°/мин (а) и 100°/мин (б), выдержка – 6 часов.

В результате проведения рентгенофазового анализа продуктов синтеза при различных скоростях нагрева установлено значимое влияние скорости нагрева на выход целевого продукта: чем выше скорость нагрева, тем выше выход карбида тантала.

Таким образом, подтверждается необходимость соблюдения требований к процессу получения наноразмерных карбидов в максимально «мягких» условиях при карботермическом синтезе:

- высокая дисперсность, следовательно, и химическая активность стартовой смеси,
- однородность распределения и максимальный «контакт» частиц оксидов металлов и углерода,
- нежелательность кристаллизации исходных компонентов до температур начала карботермического восстановления, т.е. использование в процессе синтеза аморфизованных оксидов и углерода.

Синтез высокодисперсных нанокристаллических карбидов титана, циркония, гафния и тантала

Гибридная методика синтеза тугоплавких карбидов, апробированная на примере карбида тантала, расширена на другие изоструктурные карбиды: карбиды титана, циркония и гафния.

На основе синтезированных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов металлов – получены устойчивые металл-углеродсодержащие гели в присутствии фенолформальдегидной смолы (рис. 8).

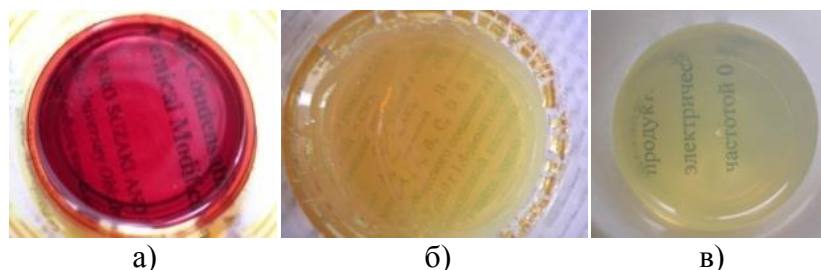


Рис. 8. Металл-углеродсодержащие органогеи: титан-углеродсодержащий (а), цирконий-углеродсодержащий (б) и гафний-углеродсодержащий (в)

Геи использованы для получения высокодисперсных активных стартовых смесей «оксид металла – углерод», на основе которых синтезированы высокодисперсные тугоплавкие карбиды титана (температура синтеза ниже 1000°C), циркония и гафния (температура синтеза ниже 1400°C) при давлении $P=10^{-3}$ - 10^{-4} атм. Синтезированные карбиды исследованы методом РФА и ПЭМ (табл. 1).

Таблица 1. Фазовый состав, размер кристаллитов, определенный по формуле Шеррера, и размер частиц из данных ПЭМ для продуктов карботермического синтеза индивидуальных карбидов

	TaC			TiC			ZrC			HfC		
T _{синтеза} , °C	η, %	L, nm	d, nm	η, %	L, nm	d, nm	η, %	L, nm	d, nm	η, %	L, nm	d, nm
850	32	4±1	-	аморф.	-	-	-	-	-	-	-	-
950	64	4±1	-	100	3±1	-	-	-	-	-	-	-
1050	100	5±2	20±5	100	7±2	12	30	4±1	-	15	7±2	-
1200	100	6±2	30±10	100	8±2	13	100	5±2	17±3	100	8±3	16±4
1400	100	8±3	60±20	100	9±2	17	100	8±2	22±5	100	11±3	26±8

Полученные данные согласуются с результатами термодинамических расчетов (таблица 2) и показывают возможность осуществления реакции

карботермического восстановления оксидов металлов IVБ группы и тантала в «мягких» условиях.

Таблица 2. Сравнение расчетных температур и температур реального синтеза.

Давление, -lg (P, атм)	Расчетная температура, °C			
	TiC	ZrC	HfC	TaC
	845-945	1050-1160	1090-1205	685-765
	Реальная температура синтеза, отвечающая появлению в продуктах фазы карбида, °C			
	TiC	ZrC	HfC	TaC
3-4	950 (850)	1050	1050	850

Синтез смешанных карбидов тантала-циркония и тантала-гафния

На основе синтезированных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов металлов – получены устойчивые тантал-гафний- и тантал-цирконий-углеродсодержащие гели с фенолформальдегидной смолой.

Для получения высокодисперсных стартовых смесей "оксид тантала - оксид циркония (или гафния) - углерод" через металл-углеродсодержащие гели с фенолформальдегидной смолой необходимо решить следующие проблемы:

- предотвращение расслаивания системы и неконтролируемого гидролиза синтезированных алкоксида тантала и алкоксоацетилацетоната циркония (гафния),
- предотвращение "высаливания" смолы после смешивания прекурсоров,
- обеспечение согидролиза алкоксида тантала и алкоксоацетилацетоната гафния или циркония в присутствии смолы.

Для их решения предложены следующие пути:

- подбор концентрации металлсодержащих прекурсоров,
- подбор состава гидролизующей смеси,
- ввод растворителей, улучшающих взаимную диффузию растворяемых компонентов
- подбор соотношения металлсодержащий прекурсор:растворитель:вода.

В результате проведенных экспериментов получены тантал-гафний- и тантал-цирконий-углеродсодержащие гели, которые использованы для получения высокодисперсных активных стартовых смесей «оксид металла 1 – оксид металла 2 – углерод». Предварительно проведен ряд экспериментов по выявлению зависимости содержания кристаллических продуктов от температуры термообработки высокодисперсной стартовой смеси, который выявил необходимость быстрого нагрева при температурах выше 850°C для предотвращения раздельного синтеза и кристаллизации индивидуальных карбидов. Иначе наблюдается преимущественно образование фазы монокарбида тантала.

Как пример, можно рассмотреть фазовый состав стартовой смеси «Ta₂O₅-HfO₂-C», термообработанной в вакууме при 1050°C со скоростью нагрева 20°/мин: Ta₂O₅ -22%, HfO₂ – 27%, TaC – 51%. Как видно, и в процессах образования сложных карбидов скорость нагрева стартовых смесей играет важную роль.

На основе полученных стартовых химически активных смесей синтезированы высокодисперсные сверхтугоплавкие карбиды тантала-циркония и тантала-гафния (рис. 9) при температурах ниже 1400°C и давлении P=10⁻³-10⁻⁴ атм, что более чем на 1000°C ниже температур для классической промышленной карботермии. Выдержка при максимальной температуре составляла 6 часов (для

образцов, термообработанных при 1500°C, выдержка составляла 3 часа), охлаждение осуществлялось с печью.

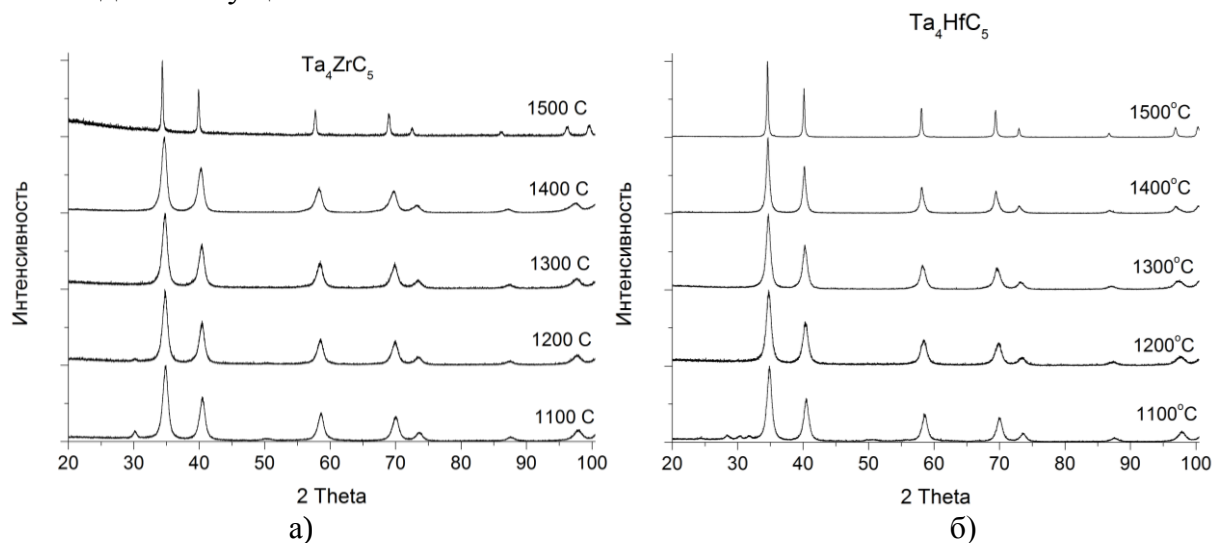


Рис. 9. Рентгенограммы и параметры продуктов синтеза сложных карбидов тантала-гафния (а) и тантала-циркония (б) при различных температурах, давление $P=10^{-3}-10^{-4}$ атм, скорость нагрева - 100°/мин, выдержка – 6 часов.

Соотношение Ta:Zr(Hf), подтверждено данными лазерного масс-спектрального анализа и соответствует заданному Ta:Hf=4:1 и Ta:Zr=4:1 (отклонение менее 0,5%).

На основе данных об изменении размера частиц карбида тантала-гафния и тантала-циркония (таблица 3) и их морфологии с ростом температуры синтеза сделан вывод о повышенной термической стабильности синтезированных двойных карбидов по сравнению с бинарными карбидами, которые в отличие от сложных карбидов показывают заметный рост размера частиц с ростом температуры обработки (таблица 1). Данный факт также косвенно свидетельствует об аномальном характере свойств двойных карбидов.

Таблица 3. РФА и ПЭМ синтезированных сложных карбидов

	Ta₄HfC₅			Ta₄ZrC₅		
T _{синтеза} , °C	η, %	L, nm	d, nm	η, %	L, nm	d, nm
1200	100	10±2	14±3	<100	9±3	11±4
1400	100	18±6	13±3	100	10±2	15±3

Выполнен эксперимент по исследованию термического поведения на воздухе синтезированных индивидуальных и сложных карбидов, результаты и их сравнение с литературными данными приведены в таблице 4. Повышенная окислительная стойкость смешанных карбидов также может указывать на аномалию свойств карбидов тантала-циркония и тантала-гафния.

По методу БЭТ определена удельная площадь поверхности синтезированных индивидуальных и сложных карбидов, результаты приведены в таблице 5. Высокая удельная площадь поверхности синтезированных карбидов подтверждает их высокую дисперсность и поверхностную активность.

Таблица 4. Результаты исследование термического поведения синтезированных карбидов на воздухе

В-во	Температура начала окисления (эксп.), °С	Температура начала окисления ⁴ , °С	Температура начала окисления ⁵ , °С
TiC	120 (10 nm)	275	Медленно при 800
ZrC	150 (17 nm)	287 (40 nm)	800
HfC	260 (25 nm)	-	500
TaC	200 (29 nm)	-	Быстро при 800
Ta ₄ ZrC ₅	350 (15 nm)	-	-
Ta ₄ HfC ₅	400 (13 nm)	-	-

Таблица 5. Удельная площадь поверхности синтезированных карбидов

В-во	Удельная площадь поверхности, м ² /г	
	Температура синтеза 1200°С	Температура синтеза 1400°С
TiC	518	-
ZrC	289	-
HfC	155	-
TaC	209	162
Ta ₄ ZrC ₅	-	95
Ta ₄ HfC ₅	-	91

Стоит отметить, что отличительной особенностью разработанной методики, является возможность получения твердых растворов сверхтугоплавких карбидов с температурой плавления по литературным данным почти 4000°С, не прибегая к плавлению системы или горячему прессованию. Синтезированные карбиды получены в условиях, близких к выявленным в результате термодинамических расчетов, в наноразмерном состоянии с высокой удельной площадью поверхности 91-95 м²/г (табл. 5).

Используя разработанную методику, с помощью золь-гель техники показана возможность синтеза карбида тантала на поверхности полированного кремния при температуре 1100°С, P=10⁻³-10⁻⁵ атм (рис. 10).

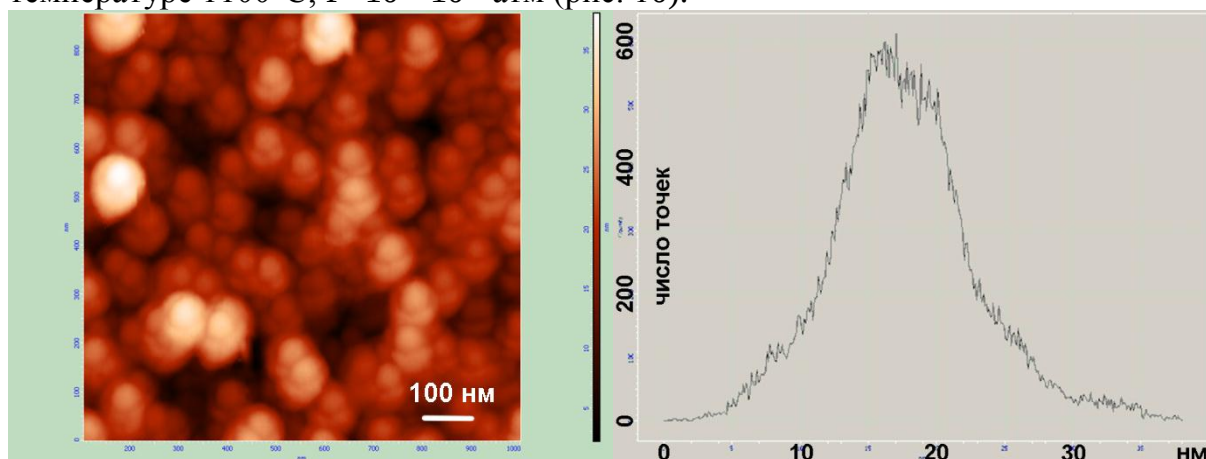


Рис. 10. АСМ изображение (слева) и профиль поверхности (справа) покрытия карбида тантала, синтезированного на поверхности полированной кремниевой пластинки при 1100°С, давление P=10⁻³-10⁻⁴ атм, скорость нагрева - 100°/мин, выдержка – 6 часов.

⁴Rudneva V.V., Galevskii G.V. Investigation of Thermal Oxidation Resistance of Nanopowders of Refractory Carbides and Borides //Russian Journal of Non-Ferrous Metals.2007. Vol. 48.pp. 143–147.

⁵Pierson H.O.Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps. – Park Ridge, N.J : Noyes Publications. 1996. Vol. 5. pp. 55-80.

Полученные покрытия обладают низкой шероховатостью и состоят из высокодисперсных частиц $d_{\text{ср.}}=30-50$ нм. Толщина покрытия составляет ~ 100 нм. Условия синтеза позволяют синтезировать тугоплавкие карбиды на относительно легкоплавких поверхностях, например, таких как кварц.

Предложенная методика позволяет заполнять объем композиционного материала, изменяя его прочностные, термические и другие характеристики. Разработан и продемонстрирован способ заполнения объема композиционного C/C-материала высокодисперсным карбидом титана.

Результаты и их обсуждение

В рамках поставленной задачи разработки новой методики синтеза проведен анализ литературных данных по методам получения тугоплавких наноразмерных карбидов, выбрано направление синтеза наноразмерных карбидов с использованием реакции карботермического восстановления оксидов металлов.

Выполнен комплексный многопараметрический термодинамический анализ взаимодействий в системе «оксид металла–углерод» (где оксид металла: TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 или Ta_2O_5) в широком диапазоне температур и давлений, в результате которого выявлены и проанализированы потенциально возможные температуры синтеза тугоплавких карбидов титана, циркония, гафния и тантала по реакции карботермического восстановления. В расчетах для каждого карбида учитывалось более 20 веществ, способных существовать в системе «оксид металла – углерод». Результаты термодинамических расчетов позволяют говорить о возможности снижения температуры синтеза тугоплавких карбидов IV и VB групп до 850°C (для TaC). Такой режим может быть реализован за счет использования высокореакционноспособных максимально однородных дисперсных стартовых смесей «оксид металла – углерод» и проведения карботермического восстановления при пониженном давлении.

Для получения высокодисперсных оксидов металлов предложено использовать гибридную методику: золь-гель техника с последующим карботермическим восстановлением оксидов металлов при пониженном давлении. В качестве источника углерода использованы различные дисперсные формы углерода.

Прекурсорами оксидов тантала и металлов IVB группы выбраны и синтезированы соответствующие алкоксиды/алкоксоацетилацетонаты металлов. Решающую роль в выборе дизайна прекурсоров оксидов металлов играла возможность получения контролируемой гидролитической активности, чего удалось достичь путем использования различных методик препаративной химии, в том числе и разработанных в коллективе лаборатории. На основе синтезированных соединений подобраны условия получения и получены устойчивые металлсодержащие органогели. Исследованы процессы кристаллизации оксидов металлов в результате термической обработки ксерогелей. Отмечены особенности кристаллизации из ксерогелей оксидов тантала и циркония. С помощью методов РФА и ПЭМ доказана высокая дисперсность оксидов, полученных в результате термообработки ксерогелей.

Проведено исследование реакционной способности и термического поведения выбранных форм углерода в реакции карботермического восстановления оксидов металлов, на примере оксида тантала, с использованием методов РФА, элементного анализа, ПЭМ, совмещенного ТГА/ДТА/ДСК-анализа. Установлена повышенная реакционная способность многослойных углеродных

нанотрубок по сравнению с другими формами углерода в случае проведения карботермического восстановления в вакууме при $P=10^{-3}$ - 10^{-4} атм и скорости нагрева $20^{\circ}/\text{мин}$. В данном случае выход целевого продукта составляет не более 15% при температуре синтеза 950°C . В случае проведения синтеза в токе аргона при 1500°C наибольшая степень превращения оксида тантала в монокарбид достигалась в случае использования сажи после синтеза фуллеренов – 90%. Таким образом, установлена недостаточная активность и ограниченная применимость дисперсных форм углерода для синтеза сверхтугоплавких карбидов в условиях, близких к установленным из термодинамических расчетов.

Предложено использовать хорошо растворимый в органических растворителях прекурсор углерода, что способствовало бы его равномерному смешению на молекулярном уровне с прекурсором оксида металла. Для этой цели выбрана выпускаемая в промышленном масштабе фенолформальдегидная смола – лак бакелитовый марки ЛБС-1. В результате проведенных экспериментов подобраны условия получения устойчивых металл-углеродсодержащих гелей с фенолформальдегидной смолой, позволяющие контролировать скорость и время гелеобразования. Формирование геля происходит за счет гидролиза металлсодержащего прекурсора, а не полимеризации смолы, что является важным условием контроля соотношения металл:углерод и последующего синтеза карбидов на поверхностях сложной формы и в объеме материала.

Установлена повышенная реакционная способность продуктов деструкции фенолформальдегидной смолы по сравнению с дисперсными формами углерода в случае проведения карботермического восстановления в вакууме при $P=10^{-3}$ - 10^{-4} атм. Выход целевого продукта (TaC) при температуре синтеза 850°C в 2 раза выше, чем в случае использования многослойных углеродных нанотрубок. Для последующих синтезов и исследований выбрана наиболее активная из исследованных форм углерода – активный углерод, образующийся в результате пиролиза фенолформальдегидной смолы.

Проведено исследование влияния скорости нагрева на выход конечного продукта на примере карботермического восстановления оксида тантала. Установлено, что чем выше скорость нагрева, тем выше выход конечного продукта, что связано с «совмещением» во времени процессов кристаллизации оксидов металлов и начала их карботермического восстановления.

В рамках предложенной методики синтезированы тугоплавкие наноразмерные карбиды тантала и металлов IVB группы в виде порошков, тонких пленок и в объеме материала в максимально мягких условиях, близких к данным термодинамических расчетов.

На основе синтезированных прекурсоров – алкоксида тантала и алкокс-ацетилацетонатов циркония или гафния – получены устойчивые тантал-гафний- и тантал-цирконий-углеродсодержащие гели с фенолформальдегидной смолой. Синтезированы высокодисперсные сверхтугоплавкие карбиды тантала-циркония и тантала-гафния при температуре ниже 1400°C и давлении $P=10^{-3}$ - 10^{-4} атм, что более чем на 1000°C ниже температур для классических промышленных способов карботермии.

Все синтезированные карбиды являются нанокристаллическими, обладают высокой дисперсностью, большой удельной площадью поверхности и повышенной степенью чистоты. Этого удалось добиться за счет проведения синтеза в «мягких»

условиях, максимально близких к термодинамическим расчетам, что говорит о высокой степени дисперсности и однородности стартовой смеси.

Предложенная методика может быть адаптирована и расширена на карбиды переходных металлов, что в частности, отмечено в патенте, полученном в процессе выполнения диссертационной работы.

Основные результаты работы и выводы:

- Исследованы процессы синтеза высокодисперсных нанокристаллических карбидов титана, циркония, гафния, тантала, тантала-циркония и тантала-гафния как компонентов функциональной и конструкционной керамики. Предложена унифицированная методика гибридного многостадийного синтеза тугоплавких наноразмерных карбидов металлов через золь-гель стадию получения высокодисперсной стартовой смеси "оксид металла - углерод" с последующим карботермическим восстановлением оксида металла при пониженном давлении, позволяющая получать карбиды металлов в виде порошков, тонких пленок, в том числе в объеме материала в максимально мягких условиях, коррелирующих с данными термодинамических расчетов, а также позволяющая предложить методики к практической реализации предложенных подходов.
- Проведен термодинамический анализ взаимодействий в системе "оксид металла - углерод" в широком диапазоне температур и давлений, в результате которого определены оптимальные температуры синтеза тугоплавких карбидов по реакциям карботермического восстановления.
- Подобраны условия образования металл-углеродсодержащих гелей с последующим формированием высокодисперсной стартовой смеси "оксид металла - углерод".
- Проведены исследования активности различных форм углерода в реакции карботермического восстановления оксидов металлов на примере оксида тантала с применением методов РФА, элементного анализа, ПЭМ, совмещенного ТГА/ДТА/ДСК-анализа.
- Синтезированы индивидуальные высокодисперсные нанокристаллические карбиды титана, циркония, гафния и тантала. Проведено исследование реакций образования и получены сложные карбиды тантала-гафния и тантала-циркония в реакциях карботермического восстановления при пониженном давлении в максимально «мягких» условиях ($1200-1400^{\circ}\text{C}$, $P=10^{-3}-10^{-4}$ атм).
- Для всех синтезированных веществ определены фазовый и элементный состав, параметры решетки, исследована морфология, гранулометрический состав продукта и их изменение при различных режимах термообработки. На основе полученных данных сделан вывод о возможной аномалии свойств смешанных карбидов состава Ta_4HfC_5 и Ta_4ZrC_5 по сравнению с бинарными карбидами. Установлена аномалия ряда свойств синтезированных сложных карбидов состава Ta_4HfC_5 и Ta_4ZrC_5 (изменение морфологии с ростом температуры синтеза, окислительная стойкость, параметры решетки).
- Предложены способы практической реализации разработанных методик для создания высокотемпературных композиционных материалов и покрытий.

Автор выражает благодарность д.х.н. Севастьянову В.Г. и к.х.н. Симоненко Е.П. за руководство и наставления в ходе выполнения работы, д.х.н. Ежову Ю.С. за помощь в выполнении термодинамических расчетов, Варлакову В.П. и к.т.н. Перепечёных В.И. за помощь в выполнении исследований с использованием ПЭМ, к.х.н. Стеблевскому А.В. за выполнение лазерного масс-спектрального анализа.

Публикации, отражающие основное содержание работы:

1. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Н.Т. Кузнецов. Низкотемпературный синтез карбида тантала через транспарентный тантал-углеродсодержащий гель. Неорганические материалы, 2010, том 46, №5, с. 563-569.
2. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния. Журнал неорганической химии, 2011, том 56, № 5, с. 707-719.
3. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, «Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов, покрытий и композитов на их основе», патент № 2333888 от 20.09.2008
4. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, «Способ получения нанодисперсных оксидов металлов», патент № 2407705 от 27.12.2010
5. Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, В.П. Мешалкин, Н.Т. Кузнецов. Карботермическое получение порошка высокодисперсного монокарбида тантала. Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. С.П. Королева, 2011, №1, с. 93-100.
6. Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, Низкотемпературный синтез карбида тантала через транспарентный тантал- и углеродсодержащий органогель, В книге «Космический вызов XXI века. Т.3. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники». – М.: Торус Пресс. – 2007 – с. 96-102
7. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, Н.Т. Кузнецов. Получение нанокристаллических карбидов титана, циркония и гафния с использованием золь-гель техники. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. (V Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “УССТ-2009-МКХТ”, Москва, 10-15 ноября 2009 года), -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009, Том XXIII, № 8(101), с. 100-104
8. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.A. Ignatov, Yu.S. Ezhov, N.T. Kuznetsov. Synthesis of Nanocrystalline Titanium, Zirconium and Hafnium Carbides via Sol-Gel Technique. High Temperature Ceramic Materials and Composites. Proceedings of 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 7), Bayreuth, September 20 - 22, 2010, p. 869-874
9. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов. Нанокристаллические карбиды тантала-циркония и тантала-гафния. Сборник трудов ежегодной научной конференции-конкурса ИОНХ РАН, Москва, 2010, с. 60-63

10. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.A. Ignatov, Yu.S. Ezhov, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. Ultra-high-temperature nanocrystalline tantalum-hafnium and tantalum - zirconium mixed carbides. 14th European Conference on Composite Materials ECCM 14, Budapest (Hungary), June 7-10, 2010, 8 страниц
11. Е.П. Симоненко, В.Г.Севастьянов, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Н.П.Симоненко, Н.Т. Кузнецов. Карботермический синтез высокодисперсных порошков тугоплавких карбидов через золь-гель технологию. Международный форум по нанотехнологиям RUSNANOTECH, Москва, 2010, 1-3 ноября, 3 страницы
12. Севастьянов В.Г., Е.П., Симоненко, Игнатов Н.А., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Получение прозрачных гелей на основе алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и тантала. Тезисы докладов XXIII Международной конференции по координационной химии. Одесса, Украина, 4-7 сентября 2007, с. 646-647
13. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.A. Ignatov, Yu.S. Ezhov. Synthesis of Tantalum Carbide through Transparent Gel. 2-nd International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry HTMC06, Vienna, Austria, September 18-22, 2006, p.100
14. Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.А. Игнатов, Н.Т. Кузнецов. Морфология тонких пленок высокодисперсного карбида тантала/ Сборник тезисов докладов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО-2007), Новосибирск, 13-16 марта 2007, с.79
15. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.A. Ignatov, Yu.S. Ezhov. Morphology of Thin Solid Films of Nano-Size Tantalum Carbide. Abstracts of 6th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-6). Advanced Ceramic Materials and Technologies for 21st Century (ACMT-2007), New Delhi, India, 4-7 September 2007, p. 108
16. Игнатов Н.А., Е.П. Симоненко, Ежов Ю.С., В.Г.Севастьянов. Анализ возможности карботермического восстановления тугоплавких оксидов металлов. Тезисы докладов II Молодежной научно-практической конференции «Наукоемкие химические технологии», Москва, 16-18 сентября 2007, с. 68
17. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов. Высокодисперсные тугоплавкие карбиды. Труды 2 Всероссийского совещания ученых, инженеров, промышленников и производителей в области нанотехнологий. «Белая книга по нанотехнологиям», 2008, с. 18
18. N.A. Ignatov, E.P. Simonenko, Yu.S. Ezhov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. Fine-dispersed Tantalum and Hafnium-Tantalum Carbide. Book of Abstract, International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, N. Novgorod, Russia, 2-8 September 2008, p. 18
19. Игнатов Н.А., Е.П. Симоненко, Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г. Синтез высокодисперсного порошка карбида титана. III Молодежная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии – 2009", Москва, 13 – 14 ноября 2009, с. 64
20. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Н.Т. Кузнецов. Синтез сверхтугоплавкого состава в системе TaC – HfC с использованием золь-гель техники. IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов, Пермь, 5 -9 июля 2010, с. 304
21. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Н.Т. Кузнецов. Получение нанокристаллических порошков тугоплавких карбидов. Первая

Всероссийская Конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем, «Золь-гель-2010», Тезисы доклада, Санкт-Петербург, 22 – 24 ноября 2010, с. 80