

На правах рукописи



Беляев Илья Михайлович

**ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МОНООКСИДОМ КРЕМНИЯ**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в лаборатории керамического материаловедения Института химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: **Истомин Павел Валентинович**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Симоненко Елизавета Петровна**
доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

Лемешев Дмитрий Олегович
кандидат технических наук, декан факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Ведущая организация: Научно-технический центр «Бакор»

Защита диссертации состоится « » _____ 2024 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета 24.1.078.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН <https://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на официальных сайтах ИМЕТ РАН <https://www.imet.ac.ru> и ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 202_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.078.04,
кандидат геолого-минералогических наук

Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Бескислородные тугоплавкие материалы, способные работать при температурах свыше 2000°C и обладающие способностью сохранять на высоком уровне свои эксплуатационные характеристики, используются в современных высокотехнологичных отраслях науки и техники, таких как авиационная промышленность, ракетостроение, атомная энергетика, металлургия и металлообработка. В связи с этим, актуальным направлением исследований современного материаловедения становится создание материалов для экстремальных и жестких условий эксплуатации. Такие материалы должны длительно противостоять комбинированному действию высоких температур, агрессивных сред, динамических и статических нагрузок. Среди веществ-кандидатов, способных обеспечить требуемый уровень эксплуатационных характеристик, особое место занимают монокарбиды и составные карбиды переходных металлов 4 – 5 групп, такие как TiC , ZrC , HfC , TaC , Ta_4HfC_5 , Ta_4ZrC_5 . Эти соединения характеризуются предельно высокими температурами плавления (более 3000°C), и поэтому рассматриваются как основа для жаропрочной керамики. Однако в силу своей крайне высокой тугоплавкости такие соединения трудно спечь до беспористого состояния. Для этих целей используют различные варианты спекания под давлением, такие как горячее прессование, изостатическое горячее прессование или искровое плазменное спекание. При этом параметры термобарического воздействия, как правило, составляют $2000 - 2500^{\circ}\text{C}$ и $30 - 40$ МПа, соответственно.

Поэтому, актуальной научной проблемой является поиск и разработка новых химических и технологических подходов, направленных на снижение уровня термобарического воздействия при спекании порошков на основе карбидов переходных металлов 4 – 5 групп до состояния беспористой керамики.

Степень разработанности темы исследования. В научной литературе представлено множество исследований, посвященных проблеме спекания порошков тугоплавких карбидов. Одним из подходов к решению этой проблемы является введение в карбидные порошковые смеси спекающих добавок различной химической природы. В частности, известно, что кремнийсодержащие спекающие добавки, такие как Si , SiC , TaSi_2 , MoSi_2 , Si_3N_4 позволяют существенно улучшить процесс спекания порошков TiC , ZrC , TaC .

Альтернативным подходом к решению проблемы спекания тугоплавких карбидов является силицирование карбидных порошков монооксидом кремния, находящимся в газообразном состоянии. В частности, этот подход был успешно реализован при высокотемпературном силицировании порошков карбида титана газом SiO , что приводило к образованию МАХ-фазы Ti_3SiC_2 на зернах TiC . В этом случае происходило химическое модифицирование порошков TiC , которое способствовало их спеканию при более низких параметрах термобарического воздействия (1600°C , 20 МПа) и улучшению прочностных характеристик полученной керамики, таких как трещиностойкость и прочность.

В связи с этим представляет научный и практический интерес распространить идею силицирования газом SiO на другие карбидные порошки, в частности ZrC и TaC, и исследовать влияние силицирующей обработки на процессы их спекания и уплотнения.

Цель диссертационного исследования заключается в изучении химического взаимодействия газа SiO с карбидами переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC), приводящего к их силицированию, и в изучении влияния силицирующей обработки карбидных порошков на процессы их спекания и уплотнения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка лабораторного реактора и методики высокотемпературного силицирования карбидных порошковых материалов в газовой атмосфере SiO.
2. Изучение основных закономерностей микроструктурных изменений и фазовых превращений, происходящих при силицировании карбидов переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC) и их твёрдых растворов газом SiO.
3. Изучение динамики уплотнения химически модифицированных порошков в ходе их спекания методом горячего прессования.
4. Исследование микроструктуры и прочностных свойств полученных керамических материалов.

Научная новизна работы

1. Изучены закономерности протекания химических реакций высокотемпературного силицирования порошков карбидов TiC, ZrC, TaC газом SiO, сопровождающихся образованием бескислородных кремнийсодержащих соединений – MAX фазы Ti_3SiC_2 в случае силицирования TiC, ZrSi в случае силицирования ZrC, Ta_5Si_3 и $TaSi_2$ в случае силицирования TaC.
2. Выявлен селективный характер силицирования газом SiO твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ta,Ti)C, проявляющийся в преимущественном силицировании, соответственно, либо циркония, либо тантала, с образованием соответствующих силицидов; при этом силицирование титана не происходит, и его кремнийсодержащих соединений в продуктах не обнаруживается.
3. Установлено, что химическое модифицирование порошков карбидов TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов путем силицирования газом SiO улучшает термомеханические характеристики этих порошков, что обеспечивает их спекание методом горячего прессования до беспористого состояния при относительно низком уровне термобарического воздействия (1600 – 1900°C, 25-30 МПа).
4. Исследовано высокотемпературное силицирование металлического титана в газовой атмосфере SiO. Силицирование приводит к формированию на поверхности титана слоя силицида титана $Ti_5Si_3O_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$). Одновременно с этим происходит внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку α -титана с образованием твердого раствора α -Ti(O_y) ($0.1 \leq y \leq 0.5$).

Практическая значимость работы

1. Спроектирован специализированный лабораторный химический реактор для высокотемпературной силицирующей обработки порошковых материалов в газовой атмосфере SiO. Конструкция реактора обеспечивает равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции. Разработана методика и оптимизированы режимы проведения высокотемпературного силицирования карбидных порошковых материалов газом SiO в лабораторном реакторе.

2. Предложен способ получения плотноспеченной керамики на основе карбидов переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC) путем горячего прессования карбидных порошков, предварительно подвергнутых химическому модифицированию, состоящему в силицировании газом SiO.

3. Разработан способ использования металлического титана в качестве химического поглотителя (геттера) газа SiO при проведении высокотемпературных химических процессов с участием SiO в лабораторных условиях. Установлено, что титан способен химически связать газ SiO в количестве до 30-31% от своей массы.

4. На основе реакции силицирования металлического титана газом SiO предложен способ формирования на титановых изделиях функциональных покрытий $Ti_5Si_3O_x$, характеризующихся хорошей адгезией к субстрату.

Положения, выносимые на защиту

1. Обоснование методики высокотемпературного силицирования порошков тугоплавких карбидов газом SiO, включая обоснование конструкции и компоновки лабораторного реактора, режимов и условий проведения процесса, обеспечивающих равномерное распределение продуктов силицирующей обработки в карбидных порошках.

2. Основные закономерности фазовых превращений и микроструктурных изменений, происходящих при силицирующей обработке газом SiO порошков TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов, приводящей к формированию бескислородных кремнийсодержащих соединений – карбидосилицида титана, силицидов циркония и тантала.

3. Влияние химического модифицирования карбидных порошков на динамику их уплотнения в ходе спекания, микроструктуру и механические свойства полученной спеченной керамики.

Степень достоверности результатов. Достоверность экспериментальных результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается согласующимися между собой данными, полученными комплексом современных физико-химических методов анализа и воспроизводимостью результатов. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным химическим представлениям.

Личный вклад автора. Автором лично получены все экспериментальные данные, проводилась подготовка образцов к исследованиям, проведен анализ литературных данных по заявленной тематике,

обобщены результаты исследований. При непосредственном участии разработана и освоена методика силицирования порошковых материалов газом SiO. Постановка эксперимента, получение опытных горячепрессованных образцов и интерпретация результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, включенных в планы Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья».

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на следующих научных конференциях: Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, 2015, 2016, 2017); XIV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов» (Звенигород, 2015); 24 научная конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» (Сыктывкар, 2015); XI Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2016, 2017); VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2017); VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2017); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); 10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites – HT-CMC 10 (Бордо, Франция, 2019); 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2020).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 14 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок и 22 таблицы. Список цитируемой литературы включает 178 наименования. Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, двух приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации представлен аналитический обзор литературы по теме исследования, рассмотрены структура, свойства и применение карбидов титана, циркония, тантала, отражены проблемы, связанные с получением беспористой керамики из этих карбидных порошков. Представлен обзор по кремнийсодержащим соединениям титана, циркония, тантала – силицидам металлов, карбидосилициду титана Ti_3SiC_2 , новым

соединениям в группе МАХ-фаз. Рассмотрены особенности химии монооксида кремния SiO, способы получения SiO, проблемы, связанные с его использованием.

Во второй главе диссертации представлен список используемых материалов и реактивов, приведены методики подготовки реакционного источника газа SiO, химических поглотителей, карбидных порошков, керамических материалов; описано проведение экспериментов по силицированию и перечислены используемые методы анализа.

В работе использовали: карбид тантала TaC (порошок, дисперсность 5-10 мкм, содержание основного вещества более 99.5%, ТУ 6-09-03-33-75); карбид циркония ZrC (порошок, дисперсность 5-10 мкм, ч., содержание основного вещества более 99%, ТУ 6-09-03-408-75); карбид титана TiC (порошок, х.ч., ТУ-6-09-5050-82); кремний Si (порошок, х.ч.); Диоксид кремния SiO₂ (порошок, ч.д.а., ГОСТ 9428-73); диоксид титана TiO₂ (порошок, «Merck», содержание основного вещества более 99%); спирт поливиниловый (порошок, марка 16/1, сорт высший, ГОСТ 10779-78); титан ТПП-8 (порошок, фракция 0.16 мм, «Ависма», ТУ 1791-449-05785388-99); титановая проволока ВТ 1-00; титановая фольга ВТ 1-00; уголь активированный древесный (марка БАУ-А, содержание углерода в минеральной части не менее 99%, ГОСТ 6217-74).

При выполнении работы применяли следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ (РФА) – дифрактометр Shimadzu XRD-6000 (CuK_α – излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega-3 SBU в режиме упруго-отражённых электронов (BSE) и в режиме вторичных электронов (SE); просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – просвечивающий электронный микроскоп Tescan Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ совместно с высокоугловым кольцевым детектором темного поля (High-Angle Annular Dark-Field detector) (Fischione, США); рентгеноспектральный микроанализ (EDX-анализ) – энергодисперсионный спектрометр Oxford Instruments X-act; рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) – волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр LabCenter XRF-1800 (Shimadzu).

Спекание карбидных порошков проводили методом одноосевого горячего прессования (ГП) в графитовой пресс-форме при температурах 1600-1900°C. В ходе горячего прессования велась запись перемещения подвижного пуансона для контроля линейной усадки образцов. Кривые уплотнения порошков определяли по разности между кривыми перемещения подвижного пуансона, полученными в экспериментах с образцом и без образца.

Пределы прочности на изгиб ($\sigma_{\text{изг.}}$) керамических образцов измеряли на балках 2x2x20 мм по трехточечной схеме нагружения на разрывной машине Instron 5581. Расстояние между неподвижными опорами составляло 15 мм. Микротвердость (H_v) керамики измеряли на приборе Micro-hardness Tester 401/402 MVD по методу Виккерса.

Третья глава посвящена экспериментальной разработке лабораторного реактора и методики силицирования карбидных порошков газом SiO. Обоснован выбор реакционного источника газа SiO и эффективного химического газопоглотителя SiO. Приведены разработанные конструкции лабораторных реакторов открытого и полузакрытого типов, показаны результаты реализации этих реакторов для высокотемпературного силицирования карбидных порошковых материалов с участием газа SiO.

В качестве реакционного источника газа SiO в исследованиях по силицированию карбидных порошков использовалась эквимольная смесь Si и SiO₂ в виде порошка и компактированных таблеток и смесь Si и SiO₂ с избытком элементарного кремния (9Si+SiO₂) в виде гранул.

Парциальное давление газа SiO над смесью Si+SiO₂ описывают логарифмическим уравнением:

$$\lg P(\text{SiO}, \text{Па}) = 13.613 - 17850/T \quad (1)$$

В соответствии с этой зависимостью, при температуре 1350°C парциальное давление газа SiO над смесью Si+SiO₂ составляет 400-500 Па. При 1400°C оно возрастает до 800-900 Па, при 1500°C достигает порядка 4000 Па. В этих условиях концентрация SiO в газовой фазе близка к 100%. Из этого следует, что в ходе термообработки реакционная смесь Si+SiO₂ нацело расходуется на образование газа SiO согласно реакции:



Использование газа SiO в качестве высокотемпературного силицирующего агента имеет одно важное техническое ограничение, которое связано с тем, что при температурах ниже 1250°C газ SiO конденсируется в виде плотного трудноудаляемого налёта, который может оказывать негативное и вредное воздействие на внутренние элементы печного оборудования. В связи с этим необходимо предпринимать дополнительные меры для улавливания газа SiO, покидающего зону реакции, и необходимо предусматривать отдельные секции для улавливателей в конструкции химических реакторов, предназначенных для проведения процессов высокотемпературного силицирования с участием газа SiO.

В качестве эффективного газопоглотителя SiO использовали титан в металлической форме (титановые полоски). Титановые полоски улавливают газ SiO с образованием кристаллической фазы Ti₅Si₃ без образования побочных газообразных продуктов, а форма и размеры такого газопоглотителя позволяют химически связывать газ SiO достаточно продолжительное время. Максимальное поглощение SiO титаном в условиях нашего эксперимента составило 26-27 % от исходной массы титана.

Лабораторные реакторы для проведения процессов силицирования карбидных порошков в газовой атмосфере SiO.

Для проведения процессов силицирования карбидных порошков с участием газа SiO были спроектированы лабораторные тарельчатые реакторы (рисунок 1), в которых проводили эксперименты по силицированию карбидных порошков. Схемы этих реакторов предусматривают непосредственно зону

реакции, в которой будут происходить процессы силицирования, и зону размещения химического поглотителя газа SiO. В зоне реакции размещали последовательно поставленные друг на друга корундовые тигли тарельчатой формы марки КВПТ, в которые помещали исследуемые карбидные порошки. Реакционный источник газа SiO помещали в такие же корундовые тарельчатые тигли (реакторы «А» – «Г») или корундовые тигли меньшего размера и диаметра (реактор «Д»). Всю конструкцию из тиглей размещали на корундовом поддоне. Тигельную сборку накрывали корундовым колпаком для удерживания над исследуемыми порошками газовой атмосферы с высоким содержанием SiO. Газовые продукты силицирования (газ CO) и непрореагировавший SiO через технологические зазоры попадали в секцию с химическим поглотителем SiO. В качестве химического поглотителя газа SiO использовали металлический титан.

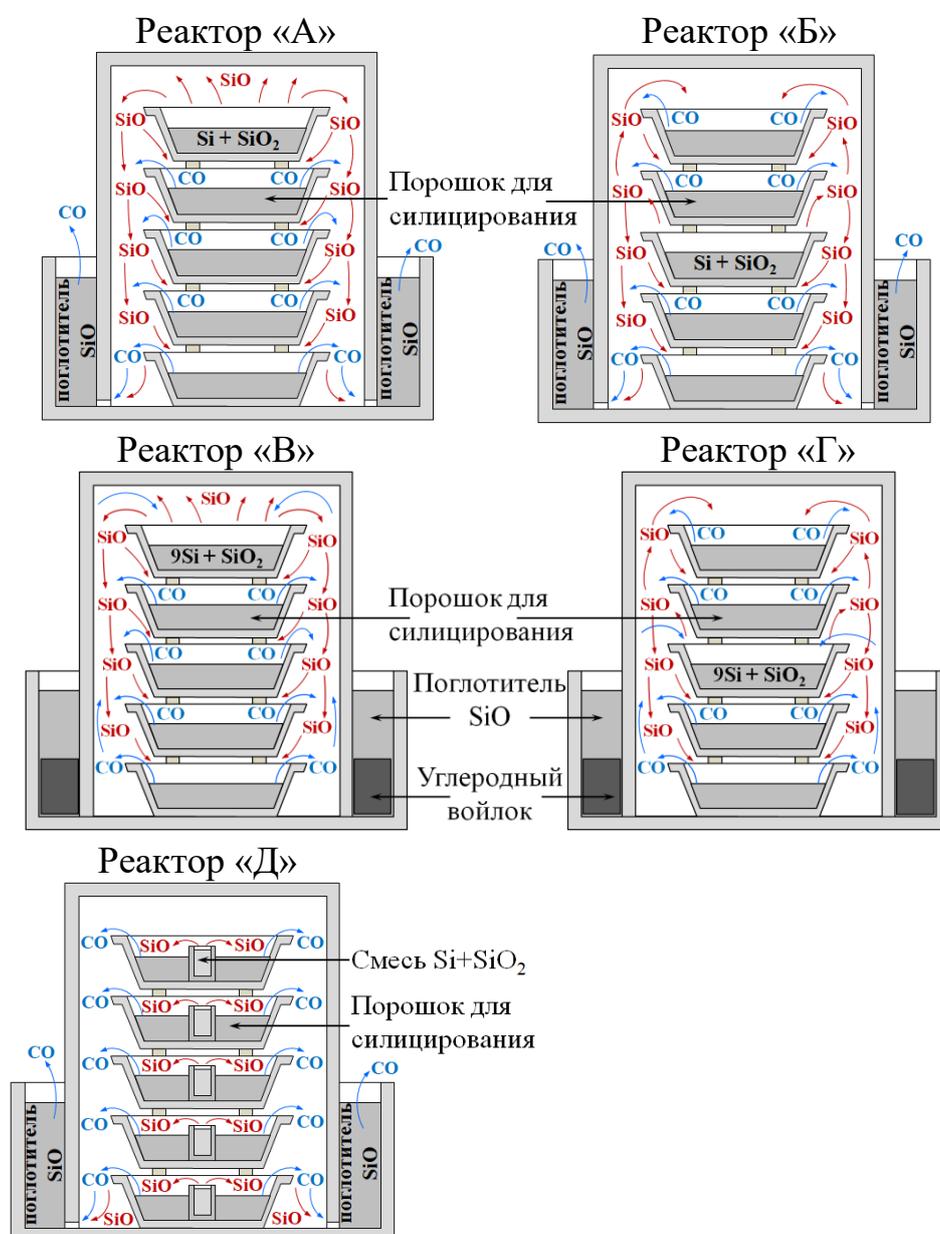
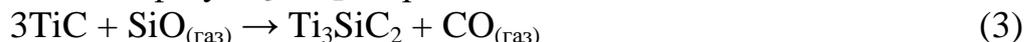


Рисунок 1 – Схемы реакторов для силицирования карбидных порошков газом SiO.

В качестве модельного объекта для апробации лабораторных реакторов использовали порошок карбида титана TiC, который при взаимодействии с газом SiO образует МАХ-фазу Ti₃SiC₂ по реакции 3:



Реакторы «А» и «Б».

В качестве источника газа SiO использовали эквимольную смесь порошков Si и SiO₂ в виде компактированных таблеток массой 1 г. Тигель с источником SiO размещали либо сверху реактора – реактор «А», либо посередине реактора – реактор «Б». В остальные тигли помещали исследуемые карбидные порошки – порошки TiC. Оптимизированный режим термообработки в условиях вакуума: нагрев со скоростью 500°C/час, изотермическая выдержка при температуре 1350°C в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 500 °C/час до 700°C и далее охлаждение с выключенной печью.

Реакторы «В» и «Г».

В реакторах «В» и «Г» в рамках процесса силицирования карбидных порошков была реализована ситуация, при которой образующийся газ СО не просто утилизируется, а расходуется на генерирование газа SiO. Это достигается за счет использования избытка элементарного кремния в реакционной паре Si+SiO₂. В частности, для силицирования карбидных порошков TiC в качестве материала, генерирующего при нагревании газ SiO, мы использовали гранулированную механическую смесь состава x·Si + SiO₂, где x = 9 (т.е. 9Si+SiO₂). Использование в реакторе гранулированной смеси 9Si+SiO₂ с избыточным содержанием элементарного кремния в условиях затрудненного удаления газов способствует тому, что газ СО взаимодействует с элементарным кремнием с образованием SiC и газа SiO в соответствии с уравнением реакции:



Это способствует тому, что газ SiO генерируется непрерывно на протяжении всего процесса термообработки, пока не израсходуется весь кремний из приготовленной гранулированной смеси 9Si+SiO₂. Т.е. кремний взаимодействует и с диоксидом кремния в указанной реакционной смеси, и с газом СО, образующимся при силицировании карбидных порошков. Чтобы газ СО оставался в зоне реакции, технологические зазоры в конструкции реактора были плотно закрыты углеродным войлоком.

В качестве источника газа SiO использовали гранулированную механическую смесь состава 9Si + SiO₂, массой 0.8 – 1.6 г. Тигель с источником SiO размещали либо сверху реактора – реактор «В», либо посередине реактора – реактор «Г». В остальные тигли помещали исследуемые карбидные порошки. Оптимизированный режим термообработки в условиях вакуума: нагрев со скоростью 500°C/ч до 1200°C, 200°C/ч до 1300°C, 100°C/ч до 1350°C, изотермическая выдержка при 1350°C в течение 3 часов, охлаждение со скоростью 500°C/ч до 500°C и далее охлаждение с выключенной печью.

Реактор «Д».

Проведение силицирующей обработки карбидных порошков газом SiO в реакторе «Д» показало наиболее эффективный и продуктивный результат. В качестве источника газа SiO использовали эквимольную смесь порошков Si и SiO₂ массой. Эту смесь помещали в маленькие круглые тигли, которые размещали в тиглях с исследуемым карбидным порошком.

С целью оптимизации технологии проведения силицирующей обработки карбидных порошков газом SiO в реакторе «Д» была проведена серия экспериментов, в которых варьировали загрузку TiC, загрузку реакционного источника газа SiO (эквимольная смесь порошков Si и SiO₂) и температурный режим процесса. После каждого обжига порошки исследуемых образцов из пяти тиглей смешивали между собой, т.е. проводили усреднение по реактору. Далее анализ проводили с этим усредненным порошком. В таблице 1 приведены массы реакционной смеси Si+SiO₂ и порошков карбида титана до и после термической обработки, относительное увеличение массы порошков TiC после силицирования (Δm , %), фазовый состав образцов после силицирования.

Таблица 1 – Данные весового и рентгенофазового анализов порошков TiC после силицирования газом SiO в реакторе «Д».

Т, °С	Время обжига, мин	Масса TiC, г			Масса Si+SiO ₂ , г		Фазовый состав (по данным РФА), об.%	
		До силицирования	После силицирования	Δm , %	До силицирования	После силицирования	TiC	Ti ₃ SiC ₂
Реактор «Д»								
1350	30	25.000	25.523	2.1	1.000	0.160	98	2
1350	30	25.000	25.780	3.1	2.000	0.650	98	2
1350	60	25.000	26.050	4.1	2.000	0.180	97	3
1350	60	10.000	10.477	4.8	2.000	0.330	86	14
1350	60	20.000	20.626	3.1	2.500	0.640	90	10
1400	60	20.000	20.639	3.2	2.500	0.150	92	8
1500	60	25.000	25.538	2.2	2.000	0.060	75	25

Во всех экспериментах наблюдается увеличение массы порошков TiC, уменьшение массы реакционной смеси Si+SiO₂, образование МАХ-фазы Ti₃SiC₂ в качестве продукта реакции силицирования, согласно реакции 3. Минимальные потери массы смеси Si+SiO₂ наблюдались в экспериментах с продолжительностью изотермической выдержки в 30 минут, тогда как при выдержке в 60 минут потери массы составляли более 85%. Отсюда следует, что оптимальным и обоснованным технологическим режимом силицирующей обработки карбидных порошков газом SiO является температурный интервал 1350 – 1400°С в течение 1 часа. В этих условиях происходит генерация газа SiO из реакционной смеси Si+SiO₂ согласно реакции 2, а потери массы смеси достигают 90 %. Конструкция лабораторного химического реактора «Д» является наиболее эффективной для проведения в нем технологических

процессов с участием газа SiO. Разработанная конструкция и компоновка реактора обеспечивают равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции и равномерность силицирования карбидных порошков.

В четвертой главе представлены результаты по изучению основных закономерностей микроструктурных изменений и фазовых превращений, происходящих при силицировании порошков карбидов TiC, ZrC, TaC и твердых растворов газом SiO.

Высокотемпературная термообработка порошков карбидов TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов в газовой атмосфере SiO приводит к их силицированию. В результате силицирующей обработки газом SiO наблюдалось увеличение массы карбидных порошков. По результатам взвешивания образцов после силицирования было рассчитано относительное увеличение массы – δm , %. По результатам протекания реакции силицирования была рассчитана степень силицирования карбидных порошков – α , %.

Таблица 2. Данные весового и рентгенофазового анализов ZrC после силицирования газом SiO.

Масса ZrC, г				Масса Si+SiO ₂ , г		Фазовый состав (по данным РФА), об.%		№
До силицирования	После силицирования	δm , %	α , %	До силицирования	После силицирования	ZrC	ZrSi	
						Реактор «Д»		
25.000	25.200	0.8	5.2	2.0	0.1	97	3	КЦ1
25.000	25.291	1.2	7.5	3.5	0.3	94	6	КЦ2
25.000	25.601	2.4	15.5	7.0	0.4	80	20	КЦ3

Таблица 3. Данные весового и рентгенофазового анализов TaC после силицирования газом SiO.

Масса TaC, г				Масса Si+SiO ₂ , г		Фазовый состав (по данным РФА), об.%			№
До силицирования	После силицирования	δm , %	α , %	До силицирования	После силицирования	TaC	TaSi ₂	Ta ₅ Si ₃	
						Реактор «Д»			
25.000	25.104	0.4	5.1	2.0	0.1	91	4	5	КТ1
25.000	25.187	0.8	9.0	3.5	0.5	78	7	15	КТ2
25.000	25.405	1.6	19.5	8.0	1.4	70	10	20	КТ3

В результате высокотемпературного силицирования газом SiO порошков карбидов TiC, ZrC и TaC происходит образование бескислородных кремнийсодержащих соединений – карбосилицида титана Ti₃SiC₂, силицида циркония ZrSi, силицидов тантала Ta₅Si₃ и TaSi₂, соответственно. Количественное содержание кремнийсодержащих соединений напрямую зависит от исходной загрузки реакционной смеси Si+SiO₂, т.е. от количества газа SiO, поступившего в реакционную зону в ходе силицирования, и закономерно возрастает с увеличением загрузки реакционной смеси Si+SiO₂. При силицировании порошков TiC получены образцы с содержанием Ti₃SiC₂ в

интервале 2 – 25 об.%, при силицировании порошков ZrC получены образцы с содержанием ZrSi в интервале 3 – 20 об.%, при силицировании порошков TaC получены образцы с суммарным содержанием Ta_5Si_3 и $TaSi_2$ до 30 об.%.

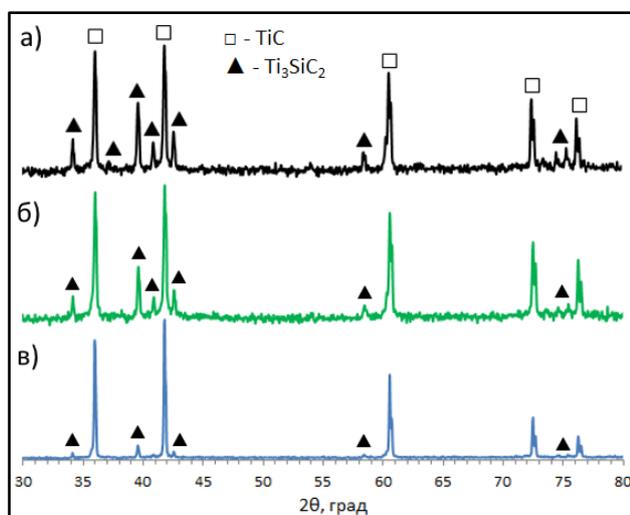


Рисунок 2 – Рентгенограммы порошков TiC после силицирования газом SiO: а – состав 75 об.% TiC/25 об.% Ti_3SiC_2 ; б – состав 86 об.% TiC/14 об.% Ti_3SiC_2 ; в – состав 97 об.% TiC/3 об.% Ti_3SiC_2 .

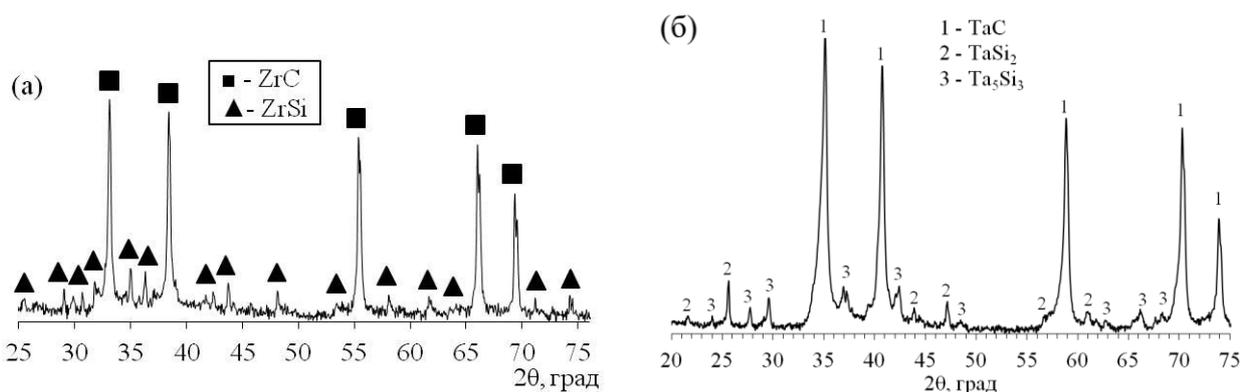


Рисунок 3 – Рентгенограммы порошков ZrC (а) и TaC (б) после силицирования газом SiO.

Таблица 4. Данные весового и рентгенофазового анализов твердых растворов TiC-ZrC после силицирования газом SiO.

Состав	Масса, г		δm , %	Фазовый состав после силицирования (по данным РФА), об.%		
	Карбида	Смеси Si+SiO ₂		(Zr,Ti)C	(Ti,Zr)C	ZrSi
85 об.% (Zr,Ti)C – 15 об.% (Ti,Zr)C	15.000	3.500	3.0	75	13	12
	25.000	7.000	4.3	67	13	20
50 об.% (Zr,Ti)C – 50 об.% (Ti,Zr)C	20.000	3.500	3.8	47	48	5

Таблица 5. Данные весового и рентгенофазового анализов твердых растворов TiC-TaC после силицирования газом SiO.

Состав	Масса, г		δm , %	Фазовый состав после силицирования (по данным РФА), об.%				
	Карбида	Смеси Si+SiO ₂		(Ta,Ti)C	(Ti,Ta)C	Ti ₃ SiC ₂	TaSi ₂	Ta ₅ Si ₃
100 об.% (Ta,Ti)C	15.000	3.500	0.5	82	-	-	7	11
	25.000	7.000	1.3	70	-	-	10	20
94 об.% (Ta,Ti)C –	25.000	3.500	0.7	90	6	-	2	2
6 об.% (Ti,Ta)C	25.000	7.000	1.2	83	6	-	6	5
20 об.% (Ta,Ti)C –	10.000	2.500	2.6	20	60	20	-	-
80 об.% (Ti,Ta)C	10.000	5.000	3.4	18	57	25	-	-
	10.000	7.000	3.9	17	55	28	-	-

Фазовый состав твердых растворов TiC-ZrC, TiC-TaC после силицирования газом SiO зависит от исходного состава карбидных смесей. Так, для образцов, содержащих до 90 – 100 об.% TaC, характерно образование силицидов тантала Ta₅Si₃ и TaSi₂, а для образца, содержащего 80 об.% TiC и 20 об.% TaC, характерно образование МАХ фазы Ti₃SiC₂. В случае силицирования смеси твердых растворов (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C основным продуктом является силицид циркония ZrSi

В ходе протекания процессов силицирования порошков TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов газом SiO на кривых изменения давления в вакуумной камере наблюдался характерный рост давления в интервале температур 1000-1200°C, который связан с процессами газообразования (рисунок 4). По мере повышения температуры процессы газообразования постепенно усиливаются, приводя к увеличению давления. Рост давления продолжается вплоть до достижения температуры изотермической выдержки, которая обычно составляет 1350-1400°C. Далее, в течение периода изотермической выдержки происходит постепенное замедление процессов газообразования вплоть до полного их прекращения и восстановления вакуума в рабочей камере печи. В холостом эксперименте (без загрузки карбидных порошков) рост давления был минимальным и составлял около 0.01 Па. Аналогичный рост давления, измеренный в ходе экспериментов по силицированию порошков карбидов, был существенно выше и достигал величины 0.025-0.035 Па. Представленные данные позволяют сделать вывод, что в указанном интервале температур в результате химического взаимодействия газа SiO с карбидами TiC, TaC, ZrC происходило образование газообразного продукта. Поскольку силицирование образцов проводилось в условиях вакуумной откачки газов, с высокой степенью уверенности можно считать, что газообразным продуктом взаимодействия был СО. Возможность образования при этих условиях газа СО₂ следует исключить, т.к. согласно термодинамическим данным о фазовых равновесиях газ – твёрдое тело в системах Ti-C-O, Zr-C-O, Ta-C-O в условиях

вакуума парциальное давление CO_2 над карбидами на несколько порядков ниже, чем парциально давление CO .

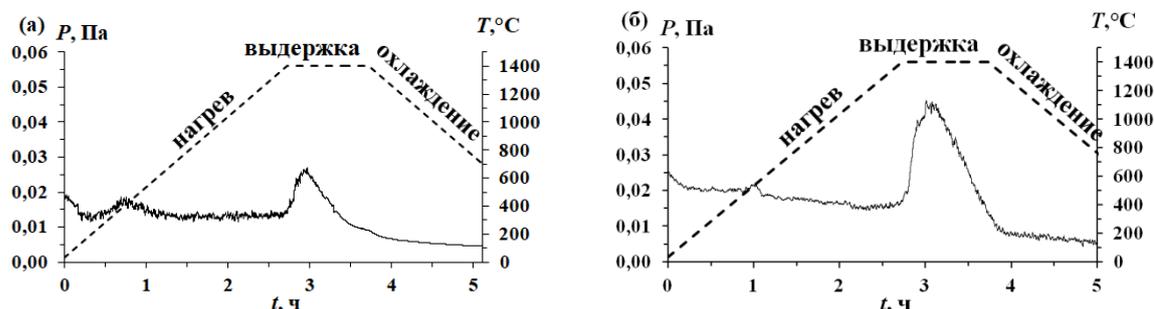


Рисунок 4 – Кривые изменения давления в вакуумной камере в ходе силицирования: а – холостой эксперимент без загрузки порошков ZrC , б – эксперимент с порошком ZrC .

В ходе исследования микроструктуры карбидных порошков TiC , ZrC , TaC и твердых растворов TiC-ZrC , TiC-TaC после силицирования газом SiO было установлено, что зёрна порошков карбидов становятся существенно более округлыми и спёкшимися между собой по сравнению с зёрнами несилицированных порошков, которые, напротив, имеют чётко выраженные грани и слабо агломерированы друг с другом. EDX-анализ в локальных точках и EDX-картирование показали наличие обширных областей с высоким содержанием кремния в порошках карбидов, прошедших силицирующую обработку, что подтверждает образование силицидных фаз в этих образцах. Силицидные фазы достаточно равномерно распределены по всему исследуемому материалу, при этом рост частиц силицидных фаз в ходе силицирования происходил непосредственно на поверхности частиц карбидов.

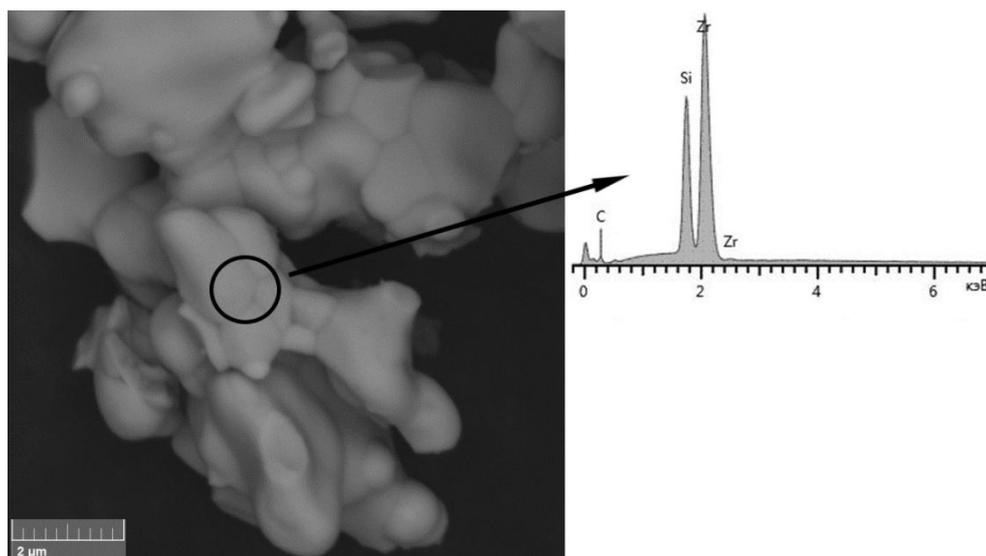


Рисунок 5 – Микроструктура и EDX-спектр порошка ZrC после силицирования газом SiO (образец КЦ1).

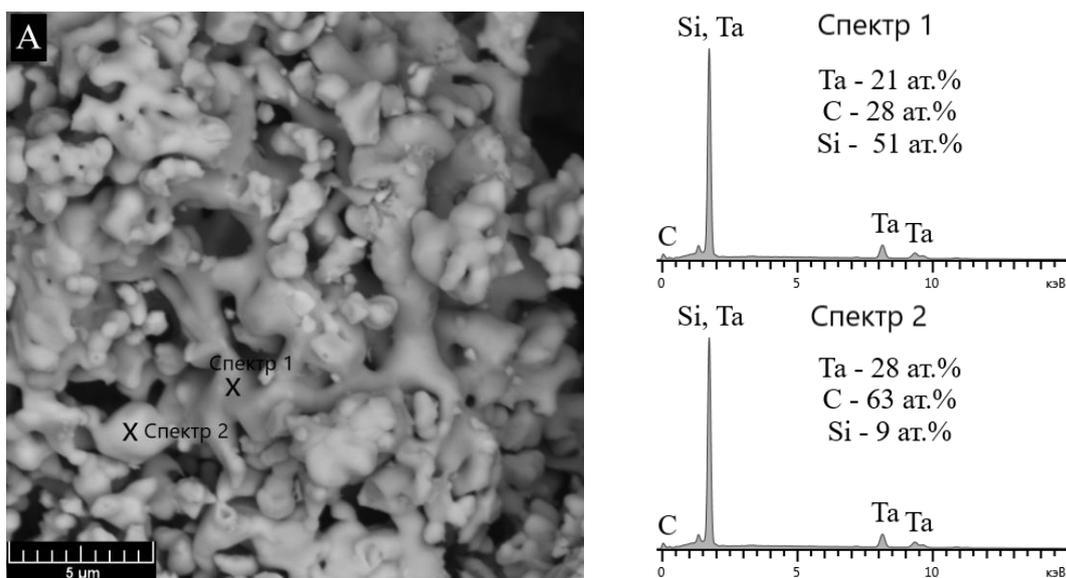


Рисунок 6 – Микроструктура и EDX-спектры порошка TaC после силицирования газом SiO (образец КТЗ).

Пятая глава посвящена изучению динамики уплотнения химически модифицированных порошков в ходе их спекания методом горячего прессования. Приведены результаты исследования микроструктуры и прочностных свойств полученных керамических материалов.

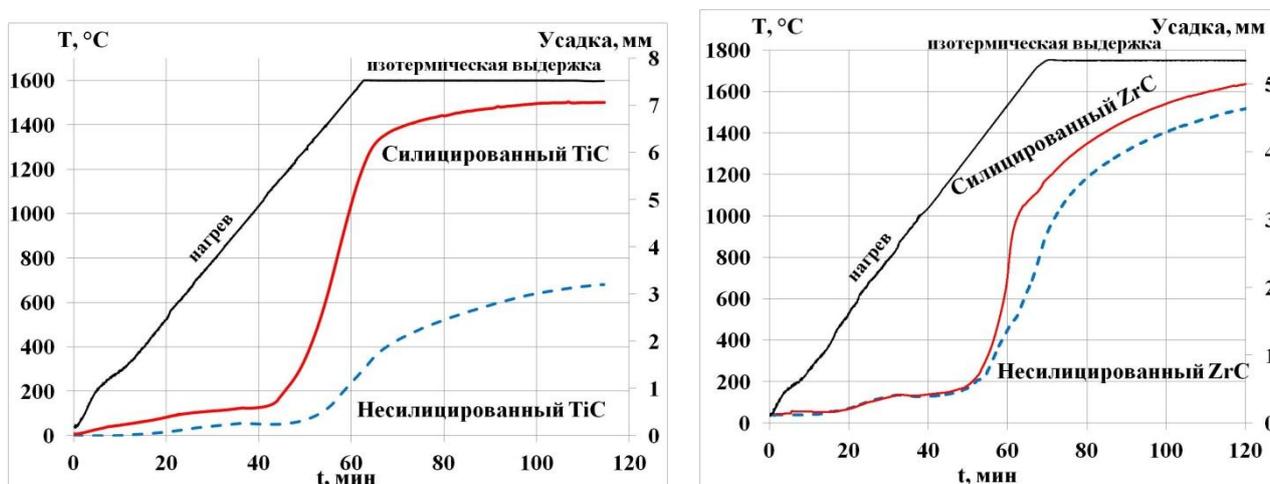


Рисунок 7 – График уплотнения несилицированных и химически модифицированных (силицированных) порошков TiC и ZrC.

Химически модифицированные (силицированные) порошки TiC начинают уплотняться в интервале температур 1100-1200°C, несилицированный порошок TiC начинает уплотняться при температурах на 200°C выше. Усадка несилицированного порошка TiC составляет всего 3 мм по сравнению с 7 мм усадки химически модифицированного порошка TiC. Такой разный характер спекания и уплотнения образцов связан с наличием Ti_3SiC_2 в порошке карбида титана после силицирования газом SiO.

Химически модифицированные (силицированные) порошки ZrC начинают уплотняться в интервале температур 1200-1300°C,

несилицированный порошок ZrC начинает уплотняться при температурах на 50-100°C выше. Несилицированный порошок ZrC уплотняется немного хуже по сравнению с химически модифицированным порошком ZrC. Усадка несилицированного порошка ZrC составляет 4.5 мм, усадка химически модифицированного порошка ZrC – 5 мм. Наличием фазы ZrSi в порошке ZrC после силицирования газом SiO позволяет немного улучшить процесс спекания в ходе горячего прессования.

Химически модифицированные (силицированные) порошки TaC начинают уплотняться в интервале температур 1200-1400°C, несилицированный порошок TaC начинает уплотняться при температурах на 100°C выше. Спекание порошка карбида тантала, в котором не содержится фаза Ta₅Si₃ (образец КТС 4) протекает лучше по сравнению с другими образцами. Образец КТС 4 начинает уплотняться раньше остальных образцов и при более низких температурах (~1200°C). Образцы КТС 1 – КТС 3 имеют однотипный характер уплотнения и спекания, и эти образцы начинают уплотняться позже по сравнению с образцом КТС 4. Для образца КТС 4 значение фактора уплотнения составляет больше 0.9, тогда как для остальных образцов величина фактора уплотнения находится в интервале 0.8 – 0.9. Очевидно, содержание фазы TaSi₂ оказывает явный положительный эффект на процесс спекания химически модифицированного порошка TaC по сравнению с фазой Ta₅Si₃.

Таблица 6. Прочностные характеристики керамики, полученной из химически модифицированных порошков ZrC.

Образец	Пределы прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$), МПа	Трещиностойкость (K_{IC}), МПа·м ^{0.5}
97 об.% ZrC /3 об.% ZrSi	273±30	3.0±0.4
94 об.% ZrC /6 об.% ZrSi	246±15	2.8±0.2
80 об.% ZrC /20 об.% ZrSi	315±34	2.5±0.4

Таблица 7 – Составы порошков TaC спеченные методом горячего прессования и прочностные характеристики полученной керамики.

Состав	Содержание компонентов, об.%			H_v , ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{IC} , МПа·м ^{0.5}
	TaC	TaSi ₂	Ta ₅ Si ₃			
КТС 1	91	4	5	21.7 ± 4.9	346 ± 43	4.6 ± 0.6
КТС 2	78	7	15	17.2 ± 3.9	328 ± 49	3.5 ± 0.1
КТС 3	70	10	20	17.1 ± 1.5	314 ± 32	-
КТС 4	70	30		16.8 ± 1.9	530 ± 36	4.6 ± 0.6

H_v , ГПа – микротвердость
 $\sigma_{изг}$, МПа – пределы прочности на изгиб
 K_{IC} , МПа·м^{0.5} – трещиностойкость

Керамика, полученная из химически модифицированных порошков TiC, ZrC и TaC, имеет однотипную плотную микроструктуру с единичными изолированными порами размером около 1-2 мкм. Микроструктура этих керамических образцов образована двумя фазами: фазой карбида (TiC, ZrC, TaC соответственно) и фазой силицида (Ti₃SiC₂, ZrSi, Ta₅Si₃+TaSi₂ соответственно).

В целом, во всех образцах силицидная фаза равномерно распределена в структуре карбидной фазы (рисунки 8-9).

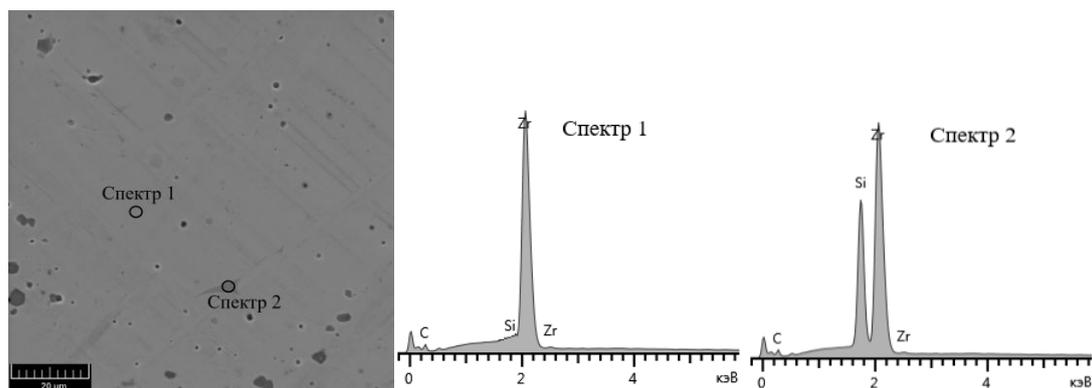


Рисунок 8 – Микроструктура и EDX-спектры в локальных точках керамического образца состава 97 об.% ZrC/3 об. ZrSi.

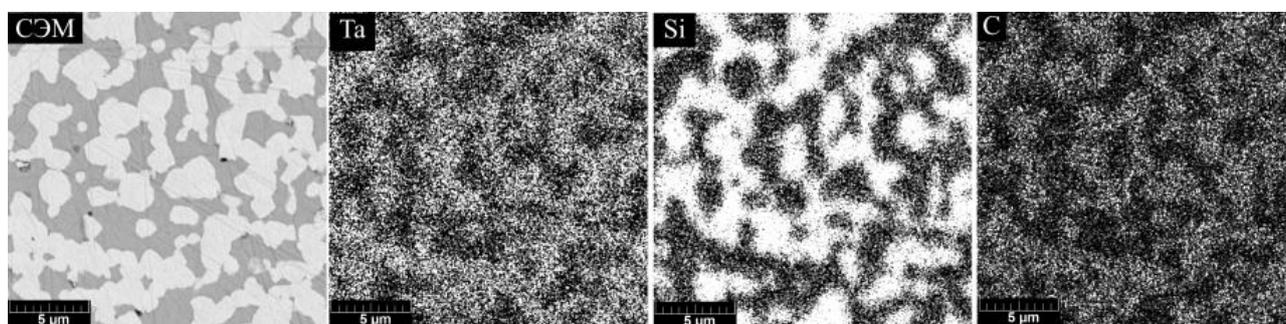


Рисунок 9 – Микроструктура и EDX-карты по элементам керамического образца состава 70 об.% TaC/30 об.% TaSi₂.

В шестой главе представлены результаты по исследованию взаимодействия титана с газом SiO.

В процессе взаимодействия титана с газом SiO происходит увеличение массы титановых образцов. По результатам взвешивания для них было рассчитано относительное увеличение массы (δm , %). Были получены образцы, для которых интервал прибавки массы составил 0.9 – 10%, 10 – 20 %, и более 20 %, а максимально возможная прибавка массы достигла 27 %. Сопоставляя изменения масс образцов, можно утверждать, что химическое связывание газа SiO с титаном уменьшается по мере его силицирования. При величине δm , равной 26-27 %, достигается насыщение, и дальнейшее взаимодействие газа SiO с титаном прекращается.

Анализ микроструктуры показал, что на поверхности титановых полосок формируется пористый слой разной толщины: от 10 до 30-40 мкм. Толщина слоя, сформировавшегося на титановых полосках, коррелирует с относительным увеличением массы образцов (δm), т.е. чем величина δm больше, тем толще слой. Исключением является образец с величиной $\delta m=0.9\%$, на поверхности которого слой не обнаружен (рисунок 10-б).

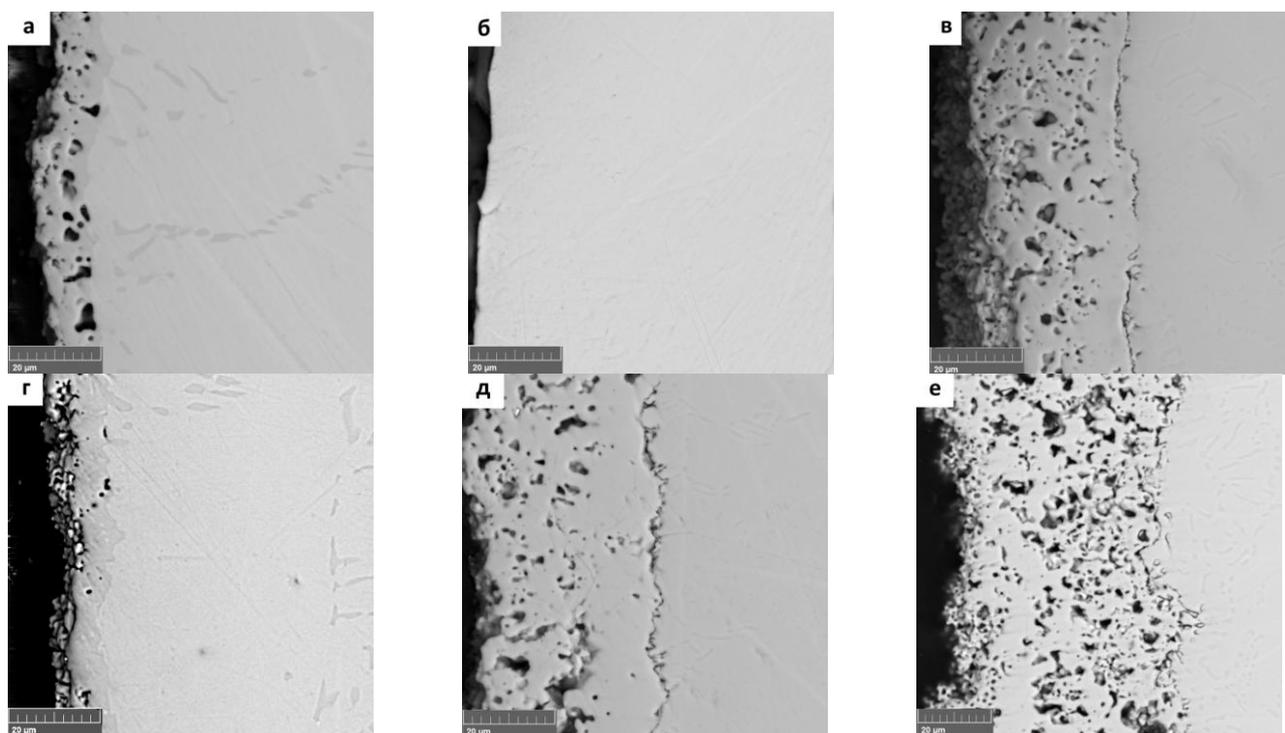


Рисунок 10 – Микроструктура титановых полосок после термообработки в газовой атмосфере SiO.

По данным локального EDX-анализа, проведенного на поперечном срезе образцов титана после силицирования, в состав слоя в качестве основных компонентов входят атомы титана, кремния и кислорода. Соотношение между кремнием и титаном Si/Ti (ат.%/ат.%) в слое варьируется в интервале 0.5-0.57, что соответствует силициду титана Ti_5Si_3 ; содержание кислорода в слое составляет 5-12 ат.%. EDX-картирование подтверждает, что слой, сформировавшийся на поверхности титановой полоски, характеризуется существенно более высоким содержанием кремния по сравнению с остальной частью материала. Это позволяет рассматривать взаимодействие между титаном и газом SiO как реакцию силицирования. Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование Ti_5Si_3 , но положения пиков на рентгенограммах несколько смещены в сторону больших углов 2θ по отношению к чистому силициду Ti_5Si_3 , что указывает на образование твердого раствора $Ti_5Si_3O_x$. Во внутренней части образца титановых полосок после силицирования газом SiO наблюдается высокое содержание кислорода. Атомы кислорода распределены равномерно по всему объему фазы $\alpha-Ti(O_y)$, и их содержание изменяется от 10 до 34 ат. % в зависимости от величины δm . В пересчете на химическую формулу концентрация кислорода в $\alpha-Ti(O_y)$ варьируется в интервале $y = 0.1 \div 0.5$.

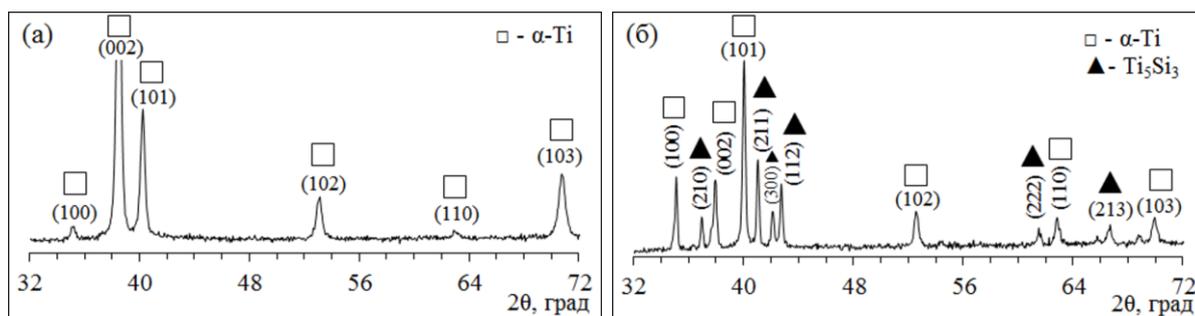


Рисунок 11 – Рентгенограммы титановых полосок: а – исходный образец титана (до термообработки газом SiO), б – после термообработки газом SiO.

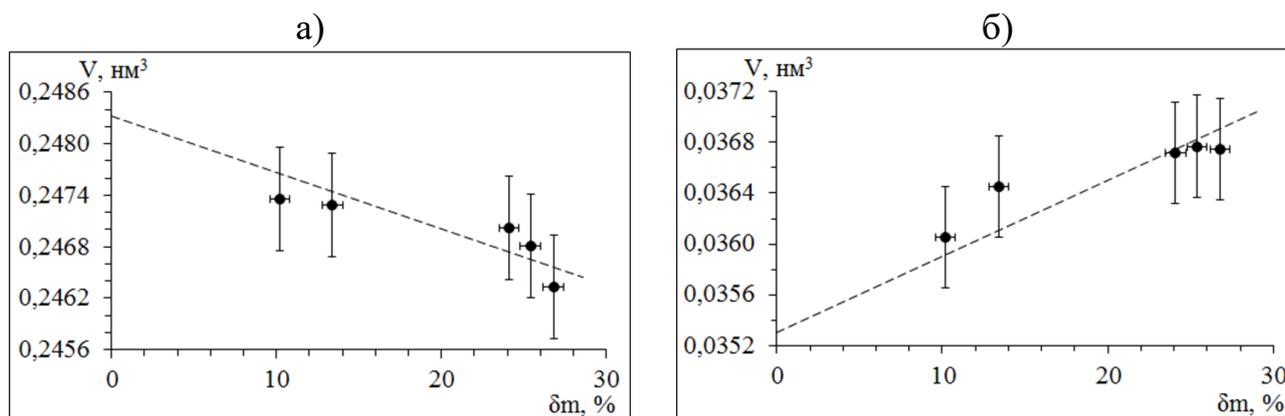


Рисунок 12 – График зависимости объема элементарной ячейки фазы $Ti_5Si_3O_x$ (а) и фазы $\alpha-Ti$ (б) от относительной прибавки массы образцов (δm).

На рисунке 12 представлены зависимости объема элементарной ячейки фазы $Ti_5Si_3O_x$ и фазы $\alpha-Ti$ от относительной прибавки массы образцов в ходе силицирования (δm). С увеличением величины δm объем элементарной ячейки $Ti_5Si_3O_x$ уменьшается, а объем элементарной ячейки фазы $\alpha-Ti$ возрастает.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика высокотемпературного силицирования порошков тугоплавких карбидов газом SiO в специализированном лабораторном химическом реакторе, конструкция которого обеспечивает равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции и равномерность силицирования карбидных порошков.

2. Исследовано силицирование порошков карбидов тантала и циркония в газовой атмосфере SiO при температуре 1400°C. Установлено, что в результате силицирования образуются бескислородные кремнийсодержащие соединения – силициды тантала Ta_5Si_3 и $TaSi_2$ в случае силицирования карбида тантала и моносилицид циркония $ZrSi$ в случае силицирования карбида циркония.

3. Выявлен селективный характер силицирования газом SiO твердых растворов $(Zr,Ti)C$ и $(Ta,Ti)C$, проявляющийся в преимущественном силицировании, соответственно, либо циркония, либо тантала, с образованием

соответствующих силицидов; при этом силицирование титана не происходит, и его кремнийсодержащих соединений в продуктах не обнаруживается.

4. Установлено, что химическое модифицирование порошков карбидов TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов путем силицирования газом SiO позволяет улучшить термомеханические характеристики этих порошков, что обеспечивает их спекание методом горячего прессования при относительно низком уровне термобарического воздействия. Показано, что получаемая керамика является высокоплотной и характеризуется высокими прочностными характеристиками.

5. Исследовано силицирование металлического титана в газовой атмосфере SiO при температуре 1350°C. Установлено, что термическая обработка металлического титана в газовой атмосфере SiO при 1350°C приводит к формированию на его поверхности пористого слоя $Ti_5Si_3O_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$). Одновременно с этим происходит внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку α -титана с образованием твердого раствора α -Ti(O_y) ($0.1 \leq y \leq 0.5$).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Взаимодействие металлического титана с газом SiO // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 934-942.
2. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Силицирование порошков карбидов тантала и циркония в газовой атмосфере SiO // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 823-830.
3. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И., Лысенков А.С., Ким К.А. Получение и свойства керамики на основе карбида тантала, модифицированного газом SiO // Новые огнеупоры. 2020. № 11. С. 27-33.
4. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Силицирование карбидных фаз в системах Ti-Ta-C и Ti-Zr-C в газовой атмосфере SiO // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 5. С. 513-520.

Тезисы докладов

1. Беляев И.М. Синтез порошков карбида титана в режиме стабилизации давления газов в вакуумной камере // V Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»: тез. докл., Сыктывкар, 2015, С.14-16.
2. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Силицирование титана в газовой атмосфере монооксида кремния // XIV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»: тез. докл., Звенигород, 2015. С. 42-43.
3. Беляев И.М., Истомин П.В. Газопоглощение SiO титаном // 24 научная конференция: «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента»: тез. докл., Сыктывкар, 2015. С. 32-34.

4. Беляев И.М. Взаимодействие титана с газом SiO при высоких температурах // VI Всероссийская молодежная научная конференция: «Химия и технология новых веществ и материалов»: тез. докл., Сыктывкар, 24-26 мая 2016. С. 12.

5. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Силицирование титана газом SiO // XI Всероссийская научная конференция: «Керамика и композиционные материалы»: тез. докл., Сыктывкар, 2016. С. 250.

6. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Формирование силицидного слоя на поверхности титана при взаимодействии с газом SiO // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.2а. «Химия и технология материалов, включая наноматериалы»: тез. докл., Екатеринбург, 26 – 30 сентября 2016. С. 188.

7. Беляев И.М. Силицирование титана в газовой фазе SiO // XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сборник материалов, Москва, 18-21 октября 2016. С. 140-141.

8. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Силицирование TaC в газовой атмосфере SiO // VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тез. докл., Москва, 11-14 апреля 2017. С. 14.

9. Беляев И.М. Силицирование TaC газом SiO // VII Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»: тез. докл., Сыктывкар, 31 мая - 2 июня 2017. С. 12-13.

10. Беляев И.М. Высокотемпературное силицирование карбидов TaC газом SiO // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сборник трудов, Москва, 17-20 октября 2017. С. 176.

11. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Керамика на основе химически модифицированных порошков TaC // VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»: сборник материалов, Москва, 7-10 ноября 2017. С. 530-531.

12. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Силицирование карбидов переходных металлов 4-5 групп монооксидом кремния // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.2б. «Химия и технология материалов»: тез. докл., Санкт-Петербург, 9 – 13 сентября 2019. С. 92.

13. I. M. Belyaev, P. V. Istomin, E. I. Istomina. Chemical modification of refractory carbides in a gas atmosphere of SiO // 10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites – HT-CMC 10.

14. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И., Лысенков А.С. Плотная керамика из химически модифицированных порошков карбидов тугоплавких металлов и их твердых растворов // 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение»: тезисы докладов 13-го симпозиума с международным участием 26–30 октября 2020. С. 18.