

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр  
«Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»  
Институт химии ФИЦ «Коми научный центр  
Уральского отделения Российской академии наук»

*На правах рукописи*



**Беляев Илья Михайлович**

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

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

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

Москва – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1 Карбиды титана, циркония, тантала (TiC, ZrC, TaC).....	10
1.2 Кремнийсодержащие МАХ-фазы .....	20
1.3 Силициды титана, циркония, тантала .....	27
1.4 Монооксид кремния SiO.....	32
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	39
2.1 Химические материалы и реактивы.....	39
2.2 Подготовка реакционного источника газа SiO.....	39
2.3 Подготовка материалов к экспериментам по химическому улавливанию газа SiO .....	40
2.4 Методика проведения исследований по поиску химических поглотителей газа SiO.....	41
2.5 Подготовка карбидных порошков для экспериментов по силицированию газом SiO.....	42
2.6 Методика проведения экспериментов по силицированию порошков карбидов переходных металлов газом SiO.....	43
2.7 Спекание карбидных порошков.....	43
2.8 Пробоподготовка керамических образцов .....	45
2.9 Рентгенофазовый анализ.....	45
2.10 Электронная микроскопия.....	46
2.11 Прочностные испытания .....	46
2.12 Термодинамический расчет.....	48
2.13 Гидростатическое взвешивание керамических образцов.....	48
2.14 Рентгенофлуоресцентный анализ .....	48
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОГО РЕАКТОРА И МЕТОДИКИ СИЛИЦИРОВАНИЯ КАРБИДНЫХ ПОРОШКОВ ГАЗОМ SiO.....	49
3.1 Реакционный источник газа SiO.....	49

3.2 Химические поглотители газа SiO.....	50
3.3 Лабораторные реакторы для проведения процессов силицирования карбидных порошков.....	57
3.3.1 Реакторы «А» и «Б».....	60
3.3.2 Реакторы «В» и «Г».....	64
3.3.3 Реактор «Д».....	68
ГЛАВА 4. СИЛИЦИРОВАНИЕ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГАЗОМ SiO .....	72
4.1 Силицирование порошков TiC газом SiO.....	72
4.2 Силицирование порошков ZrC газом SiO.....	75
4.3 Силицирование порошков TaC газом SiO.....	83
4.4 Силицирование порошков твердых растворов газом SiO.....	93
4.4.1 Приготовление порошков твердых растворов .....	93
4.4.2 Силицирование приготовленных порошков твердых растворов.....	97
ГЛАВА 5. СПЕКАНИЕ КАРБИДНЫХ ПОРОШКОВ .....	104
5.1 Спекание порошков TiC.....	104
5.2 Спекание порошков ZrC .....	108
5.3 Спекание порошков TaC .....	113
ГЛАВА 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНА С ГАЗОМ SiO.....	118
ВЫВОДЫ.....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	151

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Бескислородные тугоплавкие материалы, способные работать при температурах свыше  $2000^{\circ}\text{C}$  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 жёстких 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  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ ,  $\text{Ta}_4\text{ZrC}_5$ . Эти соединения характеризуются предельно высокими температурами плавления (более  $3000^{\circ}\text{C}$ ), 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<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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 – МАХ 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  $\alpha$ -титана с образованием твердого раствора  $\alpha$ -Ti(O<sub>y</sub>) ( $0.1 \leq y \leq 0.5$ ).

### **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);



10<sup>th</sup> 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.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, к.х.н., доценту, Истомину П.В. за общее руководство работой, постановку эксперимента, интерпретацию и обсуждение результатов исследований. Автор благодарит к.х.н. Истомину Е.И. за помощь в проведении работы и обсуждении результатов, а также за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии; к.т.н. Надуткина А.В. за техническую постановку эксперимента, помощь в проведении работы на высокотемпературном печном оборудовании и на установке горячего прессования, а также за прецизионную подготовку керамических образцов для проведения механических испытаний; к.г.-м.н. Грасса В.Э. за исследование образцов методом рентгеновской порошковой дифракции; к.т.н. Лысенкова А.С. и Кима К.А. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН) за проведение исследований методом горячего прессования и проведение механических испытаний керамики; Каратеева И.А. за съемку образцов на просвечивающем электронном микроскопе совместно с методами SAED и HAADF.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Карбиды титана, циркония, тантала (TiC, ZrC, TaC)

Наиболее важными карбидами переходных металлов являются карбиды металлов 4-5 групп, обладающих уникальным комплексом физических и химических свойств. В представленной диссертационной работе внимание будет уделено трем основным карбидам: TiC, ZrC, TaC.

На рисунке 1.1 приведена диаграмма состояния системы Ti-C [1]. По обобщенным литературным сведениям [2-6], в системе Ti-C может существовать одно соединение – карбид титана  $TiC_x$ , который имеет широкую область гомогенности (17 – 50 ат.% содержания углерода). Карбид титана является тугоплавким соединением, и температура плавления карбида титана состава TiC составляет  $3250^{\circ}C$ . Из работы [7] известно, что с ростом содержания углерода в карбиде титана происходит увеличение величины микротвердости. Поэтому для получения порошков карбида титана без примеси свободного углерода с высокими значениями температуры плавления и микротвердости температура синтеза не должна превышать  $3200^{\circ}C$ , а состав шихты должен соответствовать получению карбида состава TiC [1, 3]. На нижней границе области гомогенности диаграммы состояния системы Ti-C карбид титана находится в равновесии с металлическим  $\alpha$ -Ti (при  $T < 920^{\circ}C$ ) или  $\beta$ -Ti (при  $T > 920^{\circ}C$ ).

Кристаллическая решетка карбида титана  $TiC_x$  представляет собой две гранецентрированные (металлическую и неметаллическую) подрешетки, смещенные одна относительно другой на половину периода (рисунок 1.2) [8]. Карбид титана имеет кристаллическую решетку типа NaCl, такую же структуру имеют рассматриваемые далее карбиды ZrC и TaC.

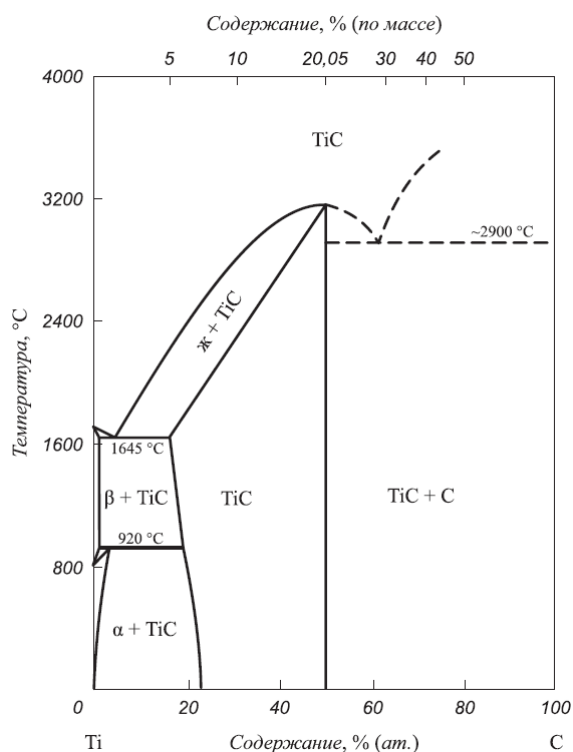


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Ti-C [1].

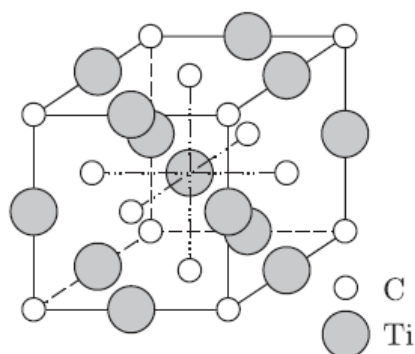


Рисунок 1.2. Кристаллическая решетка кубического карбида титана  $TiC_x$ .

В металлической подрешетке  $TiC_x$  все узлы заполнены атомами титана, узлы неметаллической подрешетки заполнены атомами углерода C с вероятностью, равной «х». В карбиде  $TiC_x$  как нестехиометрическом соединении число позиций в неметаллической (углеродной) подрешетке больше, чем число атомов внедрения (углерода). В неупорядоченном состоянии, которое термодинамически равноесно только при  $T > 800^\circ C$ , а при меньшей температуре сохраняется как закаленное метастабильное состояние, атомы углерода распределены по имеющимся позициям случайным образом и вероятности заполнения ими любого узла неметаллической подрешетки одинаковы и равны

«х», т. е. относительно содержанию углерода в карбиде. Именно это обеспечивает сохранение кубической симметрии неупорядоченной неметаллической подрешетки и означает, что в неупорядоченном карбиде  $TiC_x$  все узлы углеродной подрешетки кристаллографически эквивалентны [8].

Диаграмма состояния системы Zr-C приведена на рисунке 1.3 [5, 17]. По обобщенным данным [11-20] система Zr-C имеет только одно соединение – карбид циркония со структурой типа NaCl. Карбид циркония представляет собой фазу внедрения с широкой областью гомогенности, которая составляет 38.4-50 ат.% содержания углерода, что отвечает формулам  $ZrC_{0.62}$  и  $ZrC_{1.0}$  соответственно.

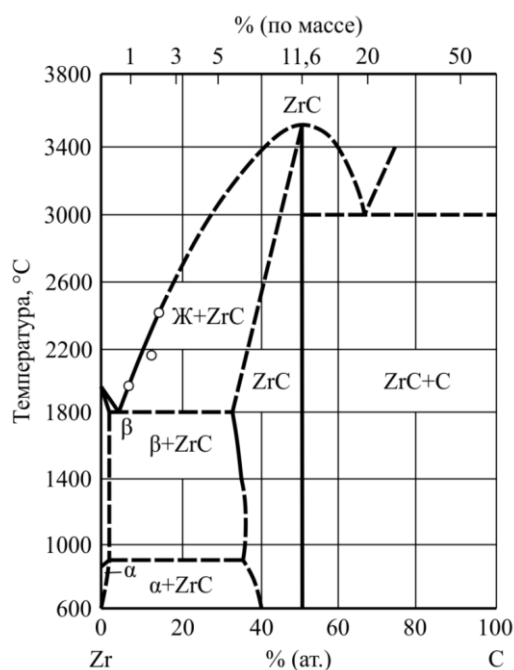


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Zr-C [5, 17].

Карбид циркония  $ZrC$  представляет собой твердый раствор внедрения углерода в цирконий. Имеет гранецентрированную решетку типа NaCl, в которой углерод занимает пустоты октаэдрической формы в пространстве между атомами циркония. Кристаллическая решетка кубического карбида циркония состоит из двух гранецентрированных подрешеток, сдвинутых на полпериода по диагонали ячейки (рисунок 1.4). При 25°C атомы Zr и C в кристаллической решетке чередуются по всем направлениям с периодом  $d \approx 0.4696$  нм. В рамках модели

жестких сфер атомы Zr размещаются с зазором  $\Delta_{Zr} = 0.0135$  нм, зазор между атомами Zr и C равен  $\Delta_{Zr-C} = 0.0445$  нм (орбитальные радиусы Zr и C равны 0.1593 и 0.062 нм соответственно) [19].

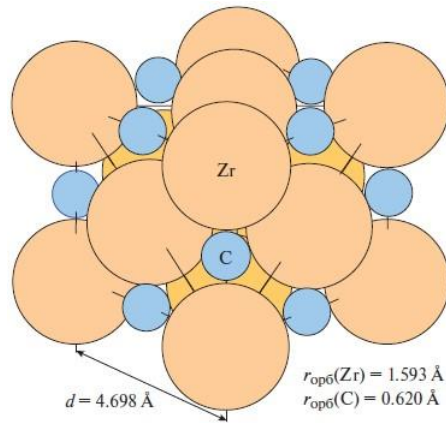


Рисунок 1.4 – Кристаллическая решетка карбида циркония [19].

Диаграмма состояния системы Ta-C представлена на рисунке 1.5 [18]. В системе Ta-C наряду с кубическим карбидом  $TaC_x$ , который является нестехиометрическим соединением, существует низший гексагональный карбид  $Ta_2C$  с узкой областью гомогенности. Карбид тантала  $TaC_x$  имеет широкую область гомогенности, которая составляет 41.5-49.5 ат.% содержания углерода, что соответствует формулам  $TaC_{0.73}$  и  $TaC_{0.96}$ . Карбид тантала имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решётку типа NaCl, пространственную группу  $Fm\bar{3}m$ , период кристаллической решётки составляет 0.4454 нм. Низший карбид  $Ta_2C$  существует в 2-х кристаллических формах: с  $\alpha$ - $\beta$ -превращением вблизи температуры  $2000^\circ\text{C}$  [5, 8, 10, 18]. По оценке разных исследователей, гексагональный карбид  $Ta_2C$  имеет температуру плавления около  $3400^\circ\text{C}$ , кубический карбид TaC имеет температуру плавления в интервале  $3800$ - $3990^\circ\text{C}$ . Температура плавления TaC по мере увеличения концентрации углерода снижается до  $3300$ - $3450^\circ\text{C}$  с образованием эвтектики [5, 8, 18, 21].

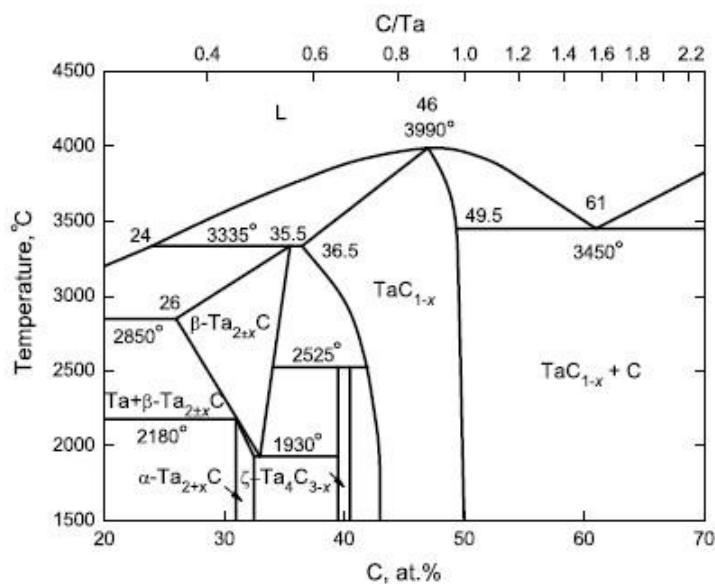


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния системы Та-С [18].

Важной особенностью карбидных соединений, к которым относятся карбиды титана, циркония и тантала, является образование ими твердых растворов путем взаимного замещения атомов металла, или неметалла, или тех и других одновременно. Степень взаимной растворимости нестехиометрических соединений меняется в широких пределах и зависит от особенностей их кристаллического и электронного строения и от внешних условий. Карбид титана образует с карбидами циркония и тантала ряд твердых растворов. Псевдобинарные фазовые диаграммы этих систем приведены на рисунке 1.6 [8].

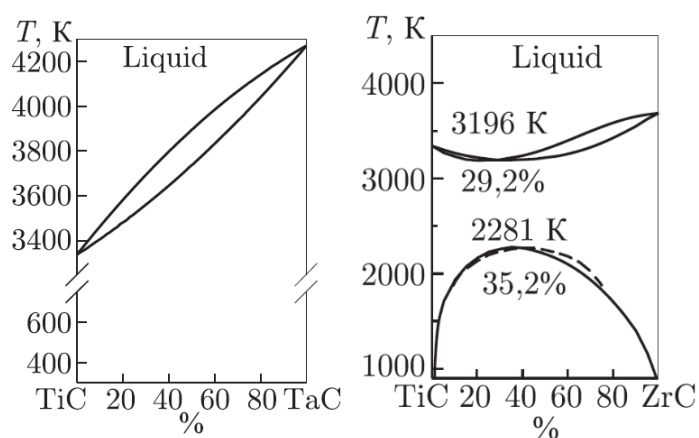


Рисунок 1.6 – Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем TiC-TaC и TiC-ZrC [8].

Анализ фазовой диаграммы псевдобинарной системы TiC-ZrC показывает, что в этом ряду существует скрытая область распада в твердом состоянии. Вершине купола распада в этой системе соответствует температура 2281 К [8]. Помимо этого имеется относительно большая разница в величине периода кристаллических решеток TiC и ZrC, достигающей 8 %. Несмотря на это, в работах [21-26] авторам удалось получить полностью гомогенные твердые растворы в ряду TiC-ZrC методом силового СВС-компактирования, искровым плазменным спеканием при температурах свыше 2000°C и карботермическим восстановлением TiZrO<sub>4</sub> при 2200°C. К тому же, в работах [25-26] показано, что в ходе изменения фазового состава твердых растворов изменяется и их микроструктура, вследствие чего могут улучшаться и их термомеханические характеристики. Однако при длительной термообработке твердых растворов TiC-ZrC при постоянной температуре они распадаются на две фазы, вследствие чего могут быть получены нанокомпозиты TiC-ZrC. Помимо этого, на распад твердого раствора (Ti,Zr)C может оказывать влияние высокая концентрация циркония (более 10 ат.%). Это приводит к практически полному разделению фаз на TiC с небольшим фиксированным содержанием циркония и ZrC с небольшим фиксированным содержанием титана, что указывает на фазовое расслоение, а не концентрационное [25]. В работе [27] с помощью термодинамических расчетов были определены границы несмешиваемости и область спинодального распада в тройной системе Ti-Zr-C при 1500°C (рисунок 1.7). Наиболее стабильной фазой является область концентраций, окрашенная синим цветом с обозначением Fcc.

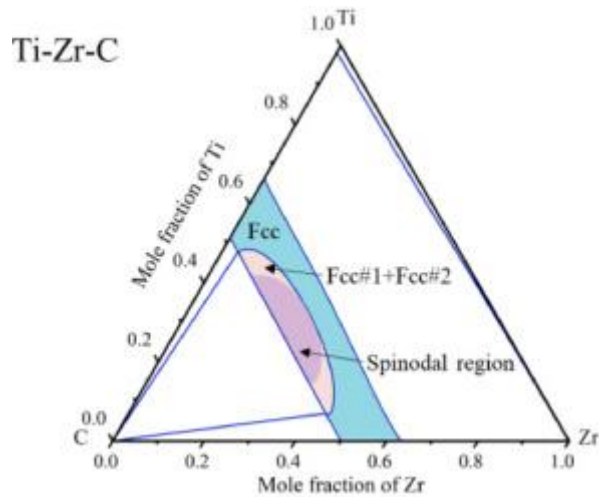


Рисунок 1.7 – Фазовая диаграмма тройной системы Ti-Zr-C с областью спинодального распада при 1500°C [27].

В псевдобинарной системе TiC-TaC карбиды титана и тантала образуют непрерывный ряд твердых растворов при температурах от 300 К и выше, и в этой бинарной системе отсутствуют области распада и твердые растворы TiC-TaC стабильны вплоть до температуры плавления [8]. В ряде работ [10, 25, 28-30] фазовые равновесия в тройной системе Ti-Ta-C были изучены экспериментально при различных температурах и подтверждены расчетными данными. Обобщенная фазовая диаграмма тройной системы Ti-Ta-C при 1500°C представлена на рисунке 1.8 [28].

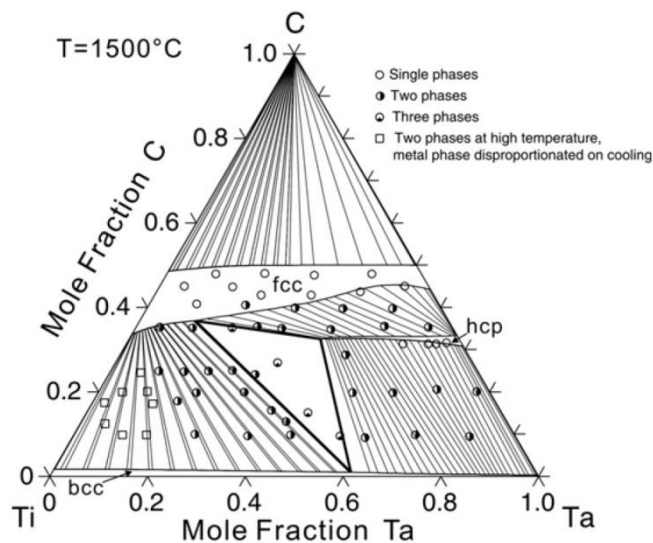


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма тройной системы Ti-Ta-C при 1500°C [28].



Таблица 1.1 – Свойства карбидов TiC, ZrC, TaC

Параметр	TiC	ZrC	TaC
Молекулярная масса, г/моль	60	103	193
Тип решетки	кубическая		
Параметр решетки, нм	0.4327	0.4696	0.4454
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4.93	6.73	14.4
Температура плавления, °С	3250	3530	3880
Температура кипения, °С	4820	5100	4780-5470
Твердость по шкале Мооса	8-9	8-9	9
Микротвердость, ГПа	26.4-31	28-30	18
Модуль упругости, ГПа	400	412-440	285-350
Средний ТКЛР в интервале 20-2700 °С, $\alpha \cdot 10^6$ , 1/К	7.95	6.74	6.6
Молярная теплоемкость при 20°С, кДж/(кмоль·К)	33.7	61.1	32.5
Коэффициент теплопроводности при 20°С, Вт/м·К	6.8	11.6	22.2

Некоторые из основных свойств карбидов титана, циркония и тантала, имеющих кубический тип решетки, приведены в Таблице 1.1 [18, 28-31]. Карбиды TiC, ZrC, TaC являются бескислородными тугоплавкими соединениями и характеризуются предельно высокими температурами плавления (3250°С, 3530°С и 3880°С, соответственно). Они имеют высокие значения твердости (до 30 ГПа) и модуля упругости (до 400 ГПа), проявляют хорошую коррозионную и химическую стойкость, жаропрочность и износостойкость.

Карбид титана характеризуется стойкостью к действию серной и хлороводородной кислот. Однако карбид титана растворим в «царской водке», а также в смесях плавиковой и азотной кислот и расплавах щелочей. Карбид циркония является химически стойким соединением при комнатной температуре

по отношению к фосфорной, хлороводородной, серной, хлорной, щавелевой кислотам и смесям серной и фосфорной, серной и щавелевой кислот. Карбид циркония не растворяется в 10% и 20% водных растворах гидроксида натрия. Сильно растворяется в «царской водке», смесях серной и азотной кислот, азотной и плавиковой кислот. Достаточно устойчив к окислению на воздухе, но при температурах свыше  $700^{\circ}\text{C}$ , карбид циркония взаимодействует с кислородом с образованием диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$ . При высоких температурах в присутствии азота, образуются карбонитриды циркония. Карбид тантала является химически стойким соединением при комнатной температуре по отношению к таким кислотам, как хлороводородная, серная, азотная, ортофосфорная, щавелевая. Карбид тантала не растворяется в 20% водном растворе гидроксида натрия. Растворение большей части соединения происходит в кипящей серной, ортофосфорной кислотах и в смесях гидроксида натрия и бромной воды, гидроксида натрия и пероксида водорода, серной и ортофосфорной кислотах при температурах от  $105^{\circ}\text{C}$  с образованием осадка солей. Карбид тантала полностью растворяется в смеси фтороводородной и азотной кислоты. При температурах выше  $800^{\circ}\text{C}$ , взаимодействует с кислородом, образуя оксид тантала  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [18].

Карбиды титана, циркония и тантала относятся к сверхтвердой высокотемпературной керамике, применяемой для работы в условиях экстремально высоких температур в таких высокотехнологичных областях, как ядерная энергетика, ракетостроение и авиастроение. Их применение возможно в качестве носовых обтекателей, передних кромок ракет и сверхзвуковых транспортных средств, в реактивных двигателях, компонентах для высокотемпературных ядерных реакторов, режущих инструментов, в качестве электродов, как материал для огнеупорных тиглей и для нитей накаливания, в производстве твердых сплавов в качестве вспомогательного материала. Карбид титана – незаменимый компонент жаропрочных, жаростойких и твёрдых сплавов, абразивный материал. Карбид титана используют для нанесения износостойких покрытий, для изготовления тиглей и чехлов термопар, стойких к расплавлению металлам, для футеровки вакуумных высокотемпературных печей. Карбид титана

наряду с другими тугоплавкими карбидами является важнейшим материалом в производстве металллокерамических твёрдых сплавов. Твёрдые сплавы для обработки стали и других материалов, образующих сливную стружку, а также сплавы высокой твердости и износостойкости, содержат до 60% карбида титана. В последнее время усиленно разрабатываются жаропрочные и жаростойкие твёрдые сплавы с матрицей на основе карбида титана с кобальтовой или хромоникелевой связкой. Карбид тантала входит в состав твёрдых сплавов марок ТТК, содержание которого может составлять от 3% до 17%. Добавка карбида тантала позволяет сохранять остроту режущей кромки резца и уменьшает склонность к привариванию стружки к резцу. Карбид тантала применяют как футеровку тиглей для плавки тугоплавких металлов, испарителей для алюминия и цинка, а также нагревательных элементов высокотемпературных электрических печей, покрытия из карбида тантала используются для защиты стальных форм при литье под давлением алюминия и его сплавов [34-47].

Консолидация систем на основе порошков карбидов  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $TaC$  и их твердых растворов напрямую зависит не только от приложенных давления прессования и температуры спекания, но и кинетических ограничений спекания: прочных ковалентных связей; примесей кислорода на поверхности частиц; низкой скорости диффузии. Множество работ посвящено различным методам спекания систем на основе карбидов  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $TaC$ . Основными методами спекания порошков этих карбидов в настоящее время являются: горячее прессование (HP – hot pressed) и искровое плазменное спекание (SPS – spark plasma sintering). Наряду с этим особое значение в получении высокоплотных керамических материалов с сохранением высоких механических и термических характеристик играют включения различных фаз, спекающие добавки, размеры и форма карбидных частиц [48-72]. Независимо от природы карбида, наиболее эффективными спекающими добавками являются кремнийсодержащие соединения, среди которых  $Si$ ,  $SiC$ ,  $TaSi_2$ ,  $MoSi_2$ . Введение этих добавок критически влияет на процессы спекания и уплотнения тугоплавких карбидов, что позволяет снижать температуру спекания до порядка 1600-1700°C вместо номинальных температур

2100-2200°C и уменьшать остаточное количество пор [53-55, 61, 62, 69-72]. Однако стоит при этом отметить, что введение спекающих добавок хоть и позволяет снизить параметры термобарического воздействия, но одновременно с этим происходит снижение термохимических свойств получаемой керамики, поскольку температуры плавления и твердость спекающих добавок заметно меньше по сравнению с таковыми для исходных карбидов TiC, ZrC, TaC. В связи с этим вопрос спекания карбидных порошков TiC, ZrC, TaC с пониженными параметрами термобарического воздействия до сих пор остается открытым.

## 1.2 Кремнийсодержащие МАХ-фазы

МАХ фазы – класс тройных карбидных и нитридных соединений с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$ . Символ М в формуле соответствует переходному *d*-металлу (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta); символ А – элементам 13 и 14 групп (Al, Ga, Si, Ge, Sn); символ X – атому углерода или азота; индекс «n» в формуле может принимать значения от 1 до 6. МАХ фазы состоят из чередующихся плотно упакованных слоев  $[M_{n+1}X_n]$  октаэдров, разделенных слоями атомов А (рисунок 1.7). Атомы  $[M_{n+1}X_n]$  октаэдров аналогичны тем, которые формируются в соответствующих бинарных МХ карбидах, которые соединены друг с другом с помощью общих ребер. Таким образом, МАХ-фазы имеют слоистое кристаллическое строение и могут быть названы трехкомпонентными карбидами или нитридами. Карбиды и нитриды представлены слоями нанометровых размеров, которые связаны между собой существенно более слабыми связями М–А. Основные различия в структурах  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  и  $M_4AX_3$  состоят в количестве М слоев между каждыми двумя слоями А. Всего к МАХ-фазам относится более 60 индивидуальных соединений, в частности,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ta_4AlC_3$ ,  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_4AlN_3$  и т.д. [73-78].

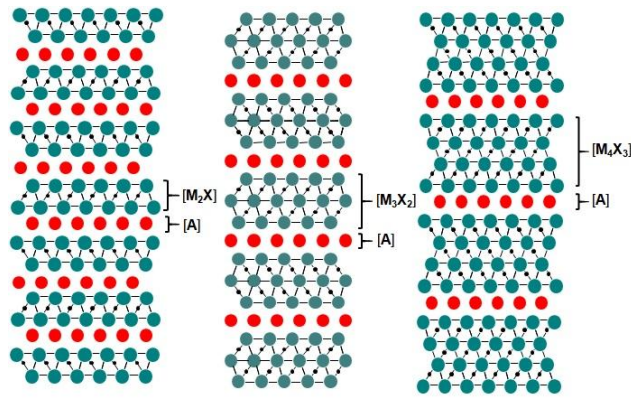


Рисунок 1.7 – Кристаллические структуры МАХ фаз.

Одним из представителей слоистых тройных кремнийсодержащих МАХ-фаз является  $Ti_3SiC_2$ . Известно, что карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  проявляет свойства, типичные как для металлов, так и для керамики. Фазовые равновесия в тройной системе Ti-Si-C исследовались неоднократно, причем как теоретически, так и экспериментально [79-84]. На рисунке 1.8 представлена фазовая диаграмма системы Ti-Si-C, составленная по актуальным обобщенным данным [84]. При нормальном давлении в системе имеются два тройных соединения  $Ti_5Si_3C_x$  и  $Ti_3SiC_2$ . Фаза  $Ti_5Si_3C_x$  характеризуется широкой областью гомогенности, примыкающей к области существования силицида титана  $Ti_5Si_3$ . Она относится к группе тройных карбосилицидов  $Me_5Si_3X$  с гексагональной структурой типа  $Mn_5Si_3$ , в которой атомы внедрения X заполняют междоузлия металлической подрешетки, образуя параллельные цепочки октаэдров  $[M_6C]$  [83]. Содержание углерода в  $Ti_5Si_3C_x$  может достигать 11 ат. %, что соответствует заполнению атомами углерода всех возможных октаэдрических позиций  $[Ti_6C]$ . С увеличением давления растворимость углерода в  $Ti_5Si_3$  снижается. При давлении 100 – 200 МПа и температуре 1470 – 1770 К фаза  $Ti_5Si_3C_x$  не образуется.

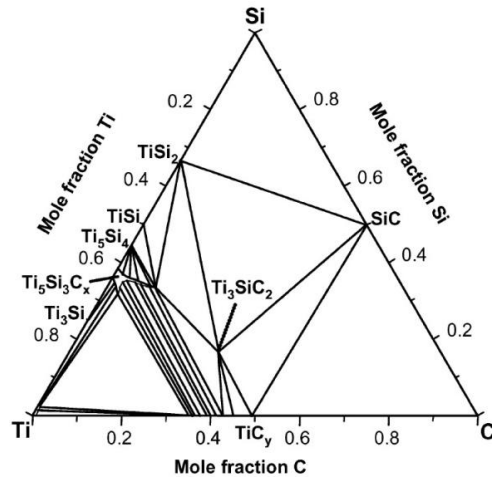


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма системы Ti-Si-C [84].

Тройное соединение  $Ti_3SiC_2$  равновесно существует с  $Ti_5Si_3C_x$ ,  $TiSi_2$ ,  $SiC$  и нестехиометрическим карбидом титана  $TiC_x$ . Карбосилицид  $Ti_3SiC_2$  имеет значительную область гомогенности. Нестехиометричность по кремнию может достигать 0.97 ат. % в сторону недостатка Si, а индекс при углероде в  $Ti_3SiC_2$  варьирует в интервале от 1.8 до 2.8. Недостаток углерода связан с образованием структурных вакансий, характерных для фаз внедрения, таких как  $TiC_x$ . Избыточное содержание углерода объясняется способностью его атомов встраиваться в незанятые октаэдрические пустоты, образованные атомами металла, что способствует стабилизации структуры. Карбосилицид титана с дефицитом по кремнию находится в равновесии с  $Ti_5Si_3C_x$ ;  $Ti_3SiC_2$ , с высоким содержанием углерода – в равновесии с  $TiC_x$ . В области равновесия с  $SiC$  и  $TiSi_2$  состав  $Ti_3SiC_2$  является стехиометричным по кремнию и переменным в пределах указанного интервала по углероду [83].

Элементарная ячейка  $Ti_3SiC_2$  имеет гексагональную симметрию (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ ) и содержит две формульные единицы. Параметры элементарной ячейки  $Ti_3SiC_2$ :  $a = 0.3066$  нм,  $c = 1.7630$  нм [86]. Атомы углерода занимают октаэдрические пустоты между слоями атомов титана, образуя октаэдрические группы  $[Ti_6C]$ . Октаэдры  $[Ti_6C]$  соединены друг с другом по ребрам в виде двухслойных пакетов, параллельных плоскости и разделенных между собой слоями атомов кремния. Многие авторы [86-88] отмечают

структурную близость карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$ , относящегося к типу сложных карбидов, с карбидом титана  $TiC$  (структурный тип  $NaCl$ ). Характер упаковки  $[Ti_6C]$ -октаэдров в последнем аналогичен упаковке  $[Ti_6C]$ -октаэдров в структуре  $Ti_3SiC_2$  в пределах одного двухслойного пакета. При этом  $[Ti_6C]$ -октаэдры в  $Ti_3SiC_2$  несколько искажены и расстояния  $Ti-C$  в нем заметно отличаются от соответствующих расстояний в двойной фазе (для  $TiC_{0.67}$  длина  $Ti-C$  равна 0.216 нм), тогда как расстояния между атомами титана внутри слоя остаются примерно одинаковыми (расстояния  $Ti-Ti$  в  $Ti_3SiC_2$  и  $TiC_{0.67}$  составляют 0.306 и 0.305 нм соответственно [88]).

Известные методы получения карбосилицида титана можно разделить на две группы: методы химического осаждения из газовой фазы (CVD) [89-91] и методы синтеза, основанные на взаимодействии различных компонентов системы  $Ti-Si-C$  [79, 93-95].

В методе CVD обычно используются газовые смеси хлоридов титана, кремния и углерода, а также водорода в качестве газа-носителя. Метод CVD позволяет получать поликристаллические пленки и тонкие пластины  $Ti_3SiC_2$ . При этом полной однофазности (как и при использовании других методов синтеза) обычно достигнуть не удастся, т.к. в материале присутствуют небольшие количества дополнительных фаз:  $TiC_x$ ,  $Ti_5Si_3C_x$ , реже –  $TiSi_2$  и  $SiC$ .

В основе второй группы методов синтеза  $Ti_3SiC_2$  лежат данные о фазовых равновесиях в тройной системе  $Ti - Si - C$ . Карбосилицид титана может быть получен в результате взаимодействия элементов ( $Ti$ ,  $Si$ ,  $C$ ), а также бинарных соединений, равновесно сосуществующих с  $Ti_3SiC_2$  ( $TiC_x$ ,  $TiSi_2$  и  $SiC$ ). При получении  $Ti_3SiC_2$  используются самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), горячее изостатическое прессование (ГИП), твердофазный синтез, синтез с участием жидкой фазы.

В ряде работ [96-99] авторы получали  $Ti_3SiC_2$  путем силицирования карбида титана газом  $SiO$ . При этом фаза  $Ti_3SiC_2$  образовывалась на зернах карбида, что впоследствии позволяло спекать химически модифицированный порошок  $TiC$  до

беспористого состояния при более низких параметрах термобарического воздействия.

Оценочная температура плавления  $Ti_3SiC_2$  лежит выше 3000 К. В работе показано, что карбосилицид титана термически устойчив как в атмосфере инертного газа, так и в вакууме, по крайней мере, до 2000 К [100, 101]. Стойкость к окислению на воздухе  $Ti_3SiC_2$  намного превосходит окисление  $TiC$  и  $Ti$ , но уступает  $SiC$  и силицидам титана. Окисление  $Ti_3SiC_2$  происходит преимущественно после 1100°C [102]. Карбосилицид титана является хорошим тепло- и электропроводником. При комнатной температуре теплопроводность  $Ti_3SiC_2$  составляет 37 Вт/м·К. Электропроводность  $Ti_3SiC_2$  значительно превышает электропроводность титана и карбида титана ( $4.5 \cdot 10^6$  См/м). Коэффициент линейного термического расширения в интервале температур 298-1370К составляет  $9.1 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Теплоемкость  $Ti_3SiC_2$  при комнатной температуре равна 110 Дж/моль·К [86].

Карбосилицид титана проявляет необычные для керамических материалов механические свойства: низкую твердость, пластичность при высоких температурах, в сочетании с высокими прочностными и упругими характеристиками. В этом отношении  $Ti_3SiC_2$  близок к металлам. Такое уникальное сочетание свойств керамики и металла является прямым следствием особого кристаллического строения карбосилицида титана, в котором карбидные слои [ $Ti_3C_2$ ] разделены атомными слоями кремния и слабо связаны друг с другом. Это обуславливает их высокую подвижность в базальной плоскости и позволяет локально деформировать зерна  $Ti_3SiC_2$  в зоне концентрации механических напряжений без макроскопического разрушения материала [73].

Микротвердость  $Ti_3SiC_2$  варьируется в интервале 4 – 13 ГПа при комнатной температуре [100]. После индентации на отпечатке не образуется диагональных микротрещин (даже при больших нагружениях), типичных для хрупких материалов, что указывает на микропластичный характер разрушения. В работах [103-107] исследовались прочностные характеристики  $Ti_3SiC_2$ . При комнатной



температуре значения предела прочности на сжатие, изгиб и растяжение для образцов  $Ti_3SiC_2$ , полученных методом горячего прессования, составляют 1050, 600 и 220 МПа соответственно. Помимо высокой прочности  $Ti_3SiC_2$  характеризуется превосходной трещиностойкостью. Критический коэффициент интенсивности напряжений в условиях плоской деформации  $K_{IC}$  принимает значения от 6 до  $9.4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  в зависимости от способа приготовления образца, среднего размера зерен  $Ti_3SiC_2$ , а также методики испытания [106]. Модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона для  $Ti_3SiC_2$  равны 322-326 ГПа, 133-135 ГПа и 0.19-0.20 соответственно [95]. Карбосилицид титана крайне нечувствителен к термоудару. Термостойкость  $Ti_3SiC_2$  при закалке в воде превышает 1670 К [95]. Тогда как наиболее термостойкая керамика на сегодня способна выдерживать без ухудшения прочностных характеристик термоудар около 900 К, а для обычных материалов термостойкость составляет 200 – 500 К.

В тройной системе Ti-Si-C существует также МАХ фаза  $Ti_4SiC_3$ , которая до недавнего времени считалась несуществующей в объемном виде, но была впервые экспериментально получена и доказана в работах [108, 109]. Соединение  $Ti_4SiC_3$  с выходом до 92 мас.% получено методом вакуумного карбосиликотермического восстановления  $TiO_2$  с использованием комбинированного восстановителя, состоящего из SiC и элементарного Si, при температурах 1550-1650°C в условиях изотермической выдержки в течение 6 часов. При этом реагенты помещались в специальный лабораторный химический реактор, вследствие чего удалось совместить процессы карбо- и силикотермического восстановления в пространстве и во времени. В работе [110] МАХ фаза  $Ti_4SiC_3$  была получена карбосиликотермическим восстановлением лейкоксенового концентрата – титансодержащего минерального природного сырья. Особенность лейкоксена в том, что это полиминеральный агрегат, образованный тонкими взаимными прорастаниями титановых минералов с кварцем  $SiO_2$ . В связи с этим, процессы карбосиликотермического восстановления здесь протекают также синхронно. Поэтому, очевидно, что для получения

соединения  $Ti_4SiC_3$  нужны необходимые условия, способствующие его образованию, в том числе определенный набор исходных реагентов и параметры термической обработки.

Среди кремнийсодержащих MAX фаз подобно соединению  $Ti_3SiC_2$  гипотетически может существовать фаза  $Zr_3SiC_2$ . В работе [111] рассматривается тройная система Zr-Si-C и фазовые превращения в ней при  $1200^\circ C$  с различным содержанием исходных элементов. Однако авторам не удалось получить соединение  $Zr_3SiC_2$  аналогично карбосилициду титана  $Ti_3SiC_2$ . Это объясняется довольно нестабильным состоянием фазы  $Zr_3SiC_2$ , вследствие чего авторы идентифицировали только соединение, состоящее из двух фаз:  $Zr_5Si_3C_x - ZrC_{1-x}$ . Авторы работы [112] подтверждают существование соединения  $Zr_3SiC_2$  теоретическими расчетами. Однако, варьируя исходный состав порошковых смесей и температурные режимы термической обработки методом SPS, авторы обнаруживали только бинарные фазы, в частности ZrC и силициды циркония в ряду Zr-Si. Соединение  $Zr_3SiC_2$  не было обнаружено. Однако структура MAX фаз открывает широкие возможности для допирования близкими по периодической таблице элементами. Замещение атомов в позициях М позволило синтезировать ряд твердых растворов кремнийсодержащих MAX фаз. Например, в этой же работе [112], авторы получают ряд твердых растворов  $(Ti_{1-x}Zr_x)_3SiC_2$  на основе карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$ , допированного Zr. При этом авторы отмечают, что есть предел растворимости Zr в  $Ti_3SiC_2$ , выше которого растворение не происходит. Оставшаяся нерастворенная часть Zr растворяется в фазе TiC и осаждается в виде интерметаллидов Ti-Si-Zr.

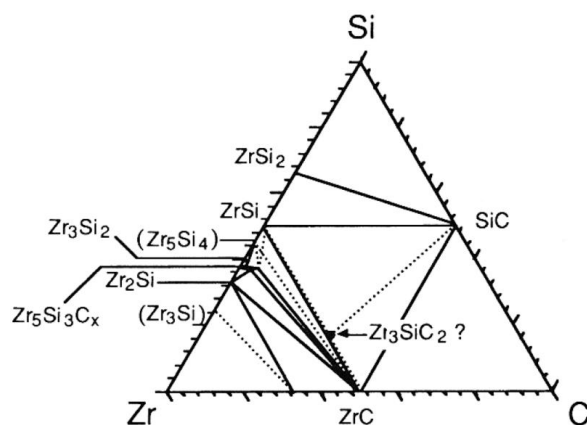


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма системы Zr-Si-C [111].

В работе [113] методом карбосиликотермического восстановления смеси порошков диоксида титана и диоксида циркония с добавлением элементарного кремния был синтезирован ряд твердых растворов  $(Zr,Ti)_3SiC_2$  и  $(Zr,Ti)_4SiC_3$  в системе Zr-Ti-Si-C. При этом авторы отмечают, что крайним членом нестехиометрического ряда  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ , в котором Ti замещен на Zr, может являться четвертичное соединение  $Zr_2TiSiC_2$ , также принадлежащее к кремнийсодержащим MAX фазам.

Другими представителями семейства кремнийсодержащих MAX фаз являются соединения  $Ta_3SiC_2$  и  $Ta_4SiC_3$ , которые экспериментально ещё не получены, но теоретически могут существовать, и с помощью теоретических расчетов и компьютерного моделирования для них рассчитаны свойства [114, 115]. Как и в предыдущих случаях, атом Ti в карбосилициде титана  $Ti_3SiC_2$  можно заменить танталом Ta, получая таким способом твердые растворы в ряду  $(Ti,Ta)_3SiC_2$ . Например, в работе [116] авторы успешно допируют карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  танталом (содержание до 5 ат.%). Это позволяет повысить окисляемость материала и электропроводность по сравнению с чистым  $Ti_3SiC_2$ .

### 1.3 Силициды титана, циркония, тантала

Силицирование – это процесс высокотемпературного насыщения поверхности кремнием при использовании кремнийсодержащих твердых, жидких или газообразных материалов. Основное назначение процессов силицирования

заключается в пассивации и защите от коррозии при воздействии агрессивных сред, нанесении функциональных покрытий на тугоплавкие металлы [117]. Тугоплавкие металлы и их сплавы обладают целым комплексом свойств: высокой тугоплавкостью, прочностью и жесткостью при температурах выше 1200°C, отличными тепловыми и электрическими свойствами, низким коэффициентом температурного расширения, сравнительно высокой коррозионной стойкостью при комнатной температуре в различных агрессивных средах. Но при этом комплексе свойств, тугоплавкие металлы нуждаются в создании износостойких защитных покрытий на их поверхностях [118].

При силицировании тугоплавких металлов в порошкообразных смесях основным компонентом смеси является порошок чистого кремния. При этом, силицирование без активирующих добавок приводит к тому, что насыщение идет недостаточно активно, а доставка кремния к насыщаемой поверхности осуществляется преимущественно через паровую фазу. При достаточно высоких температурах процесса и длительности насыщения в активной насыщающей среде преобладающими фазами в диффузионных покрытиях являются дисилициды металлов, например  $TiSi_2$ ,  $TaSi_2$ . Низкокремнистые силициды расположены между дисилицидами и основным металлом в виде тонких прослоек. Силицирование тугоплавких металлов в порошке кремния проводят и в условиях вакуума, при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст., вплоть до температур 1350°C. Здесь процессы силицирования идут аналогичным образом: на начальной стадии на металлах образуются сначала низшие силициды, на следующих – высшие силициды в последовательности, соответствующей увеличению содержания в них кремния. С образованием дисилицида дальнейший рост слоя происходит в основном за счет увеличения его толщины. Так, к примеру, происходит на тантале, вольфраме, молибдене [117].

Силициды тугоплавких металлов имеют сложную зависимость физико-механических свойств от температуры. Например, в области температур 700-1000°C они обладают повышенной прочностью, низкой жаростойкостью и хрупкостью. При более высоких температурах они становятся достаточно

пластичными и жаростойкими. Например, силицирование резко повышает жаростойкость титанового сплава ВТ1, причем в интервале температур 1000-1100°C эффективность влияния силицирования на жаростойкость выше, по сравнению с испытаниями при 900°C [118-120].

Силициды переходных металлов характеризуются и другими свойствами: сверхпроводимостью при низких температурах, высокой электропроводностью и теплопроводностью, поскольку относятся к классу металлоподобных соединений, как и карбиды переходных металлов. В бинарной паре «переходный металл-кремний» правило Хэгга не выполняется и простые по структуре фазы внедрения в силицидах не образуются [119]. В этом состоит основное отличие силицидов от других соединений. В переходных металлах растворимость кремния происходит по типу фаз замещения (25-30 ат.%) с образованием высококремнистых силицидов, сложных по структуре и стехиометрическим соотношениям, т.к. атом кремния обладает высоким эффективным радиусом. Для переходных металлов, обладающих большими эффективными атомными радиусами (Ti, Zr, Ta), свойственно образование силицидных фаз, в которых значительный вклад вносит ковалентная связь между атомами кремния (Si-Si) [121-123].

В двойной системе Ti-Si известно существование следующих силицидов:  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$ ,  $TiSi_2$  (рисунок 1.10). Соединение  $Ti_3Si$  образуется при 1700°C, имеет небольшую область гомогенности и кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Силицид  $Ti_5Si_3$  кристаллизуется в тетрагональной решетке. Конгруэнтное плавление  $Ti_5Si_3$  происходит при температуре 2130°C. Силицид  $Ti_5Si_4$  существует в двух модификациях – гексагональной и орторомбической. Ромбическую структуру имеет силицид титана  $TiSi$ . Дисилицид титана  $TiSi_2$  имеет ромбическую кристаллическую решетку [122].

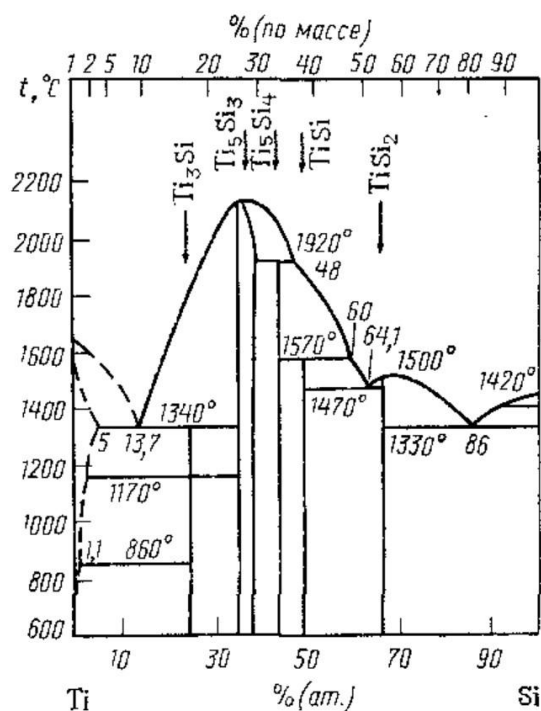


Рисунок 1.10 – Диаграмма состояния системы Ti-Si [122].

Силициды титана с меньшим содержанием кремния окисляются больше при взаимодействии с кислородом в интервале температур 200-1200°С. Силицид  $\text{TiSi}$  заметно окисляется при 600°С, и степень окисления при переходе к 1100°С изменяется мало. Силицид  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  начинает окисляться при 500°С, и с увеличением температуры и времени взаимодействия с кислородом, степень окисления увеличивается. Дисилицид титана  $\text{TiSi}_2$  на воздухе не окисляется до 700°С. Силициды титана полностью растворяются в плавиковой кислоте, смеси плавиковой и азотной кислот, а также в растворах фтористого аммония и других смесях, содержащих ионы фтора [122].

Фазовая диаграмма двойной системы Zr-Si, представленная на рисунке 1.11, показывает только одно конгруэнтно плавящееся соединение –  $\text{Zr}_5\text{Si}_4$  и несколько перитектически плавящихся соединений:  $\text{Zr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Si}$ ,  $\text{Zr}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{ZrSi}$  и  $\text{ZrSi}_2$ . Спорным вопросом является существование силицида  $\text{Zr}_3\text{Si}$  при низкой температуре. Силицид циркония  $\text{Zr}_5\text{Si}_3$  существует только в интервале температур 1745-2180°С. Присутствие таких примесей, как С, N, O, стабилизируют фазу  $\text{Zr}_5\text{Si}_3$ . Соединение  $\text{Zr}_5\text{Si}_3$  обладает наибольшей температурой плавления среди

силицидов циркония – 2250°C. Моносилицид циркония  $ZrSi$  представляет собой полиморфный переход между низкотемпературной структурой (прототип FeB) и высокотемпературной структурой (прототип CrB). Соединение  $Zr_5Si_4$  представляет собой соединение с полиморфным переходом, и определена только низкотемпературная его структура (прототип  $Zr_5Si_4$ ) [5, 122, 124, 125].

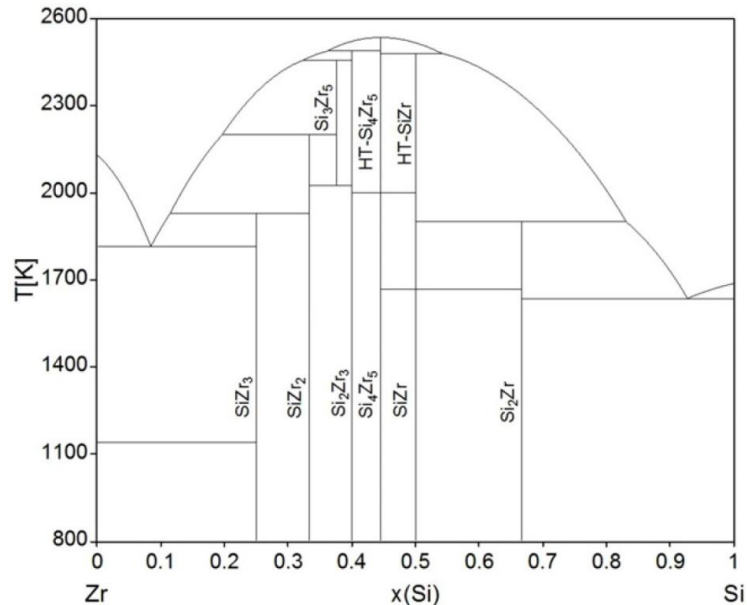


Рисунок 1.11 – Диаграмма состояния системы Zr-Si [124].

В двойной системе Ta-Si существуют следующие основные стехиометрические фазы:  $Ta_3Si$ ,  $Ta_2Si$ ,  $TaSi_2$ ,  $Ta_5Si_3$  (рисунок 1.12). Силициды тантала  $Ta_2Si$  и  $Ta_3Si$  образуются из расплава в результате перитектических реакций при температурах 2440°C и 2340°C соответственно. Силицид  $Ta_2Si$  имеет узкую область гомогенности, обладает тетрагональной решеткой. Соединения  $TaSi_2$  и  $Ta_5Si_3$  образуются в результате конгруэнтных превращений при температурах 2040°C и 2550°C соответственно. Фаза  $Ta_5Si_3$  существует в двух структурах: низкотемпературная тетрагональная –  $\alpha$ - $Ta_5Si_3$  и высокотемпературная гексагональная –  $\beta$ - $Ta_5Si_3$ . Дисилицид тантала  $TaSi_2$  плавится при 2200°C, имеет гексагональную кристаллическую решетку [126, 127].

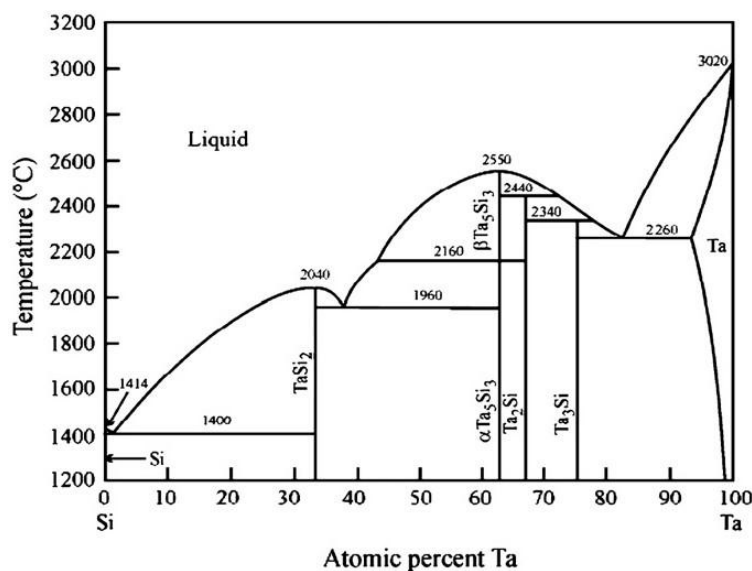
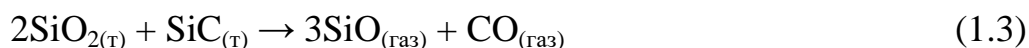


Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния системы Ta-Si [126].

#### 1.4 Монооксид кремния SiO

Монооксид кремния SiO является нижшим оксидом кремния. Общим способом получения монооксида кремния является нагревание смесей диоксида кремния SiO<sub>2</sub> с кремнием, углеродом или карбидом кремния при температурах выше 1000°C по реакциям:



Наиболее распространенным способом получения твердого монооксида кремния является термическая обработка смеси Si и SiO<sub>2</sub> (в соотношении 1:1) в вакууме при 1350°C, что соответствует реакции (1.1) с быстрой конденсацией газообразного SiO [128]. В некоторых работах [129] авторы предлагают использовать избыток кремния по отношению к диоксиду кремния (в соотношении 1.4:1). Однако, в некоторых случаях, это может приводить к замедлению процесса синтеза SiO [128]. Чтобы повысить скорость реакции синтеза SiO, авторы работы [128] предлагают добавить вращение кварцевого контейнера в процессе синтеза с использованием метода индукционного нагрева.



В газообразном состоянии при высоких температурах монооксид кремния является термодинамически устойчивым. В литературном справочнике [130] приводятся значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при 25°C для газа SiO. Также приведены графики изменения значений теплоемкости, энергии Гиббса и энтальпии газа SiO при высоких температурах (рисунок 1.13).

SiO<g> (Silicon Monoxide gas)

$T$	$S^\circ$	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f S^\circ$	$\Delta_f G^\circ$
298.15	211.597	8715.0	-98842.0	90.214	-125739.0

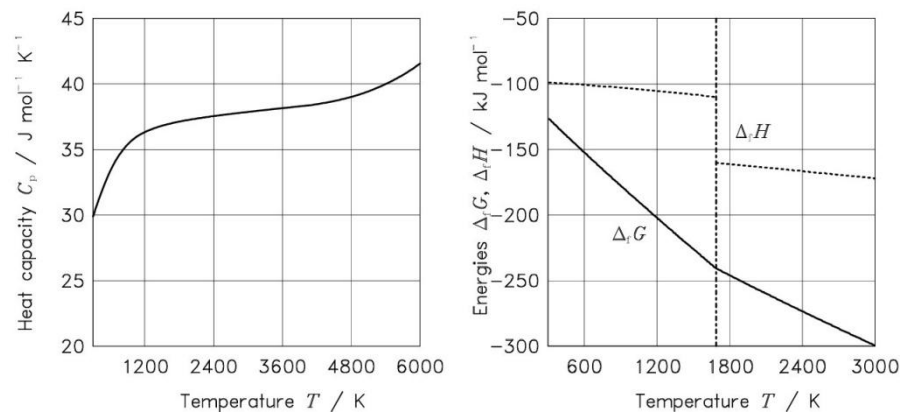


Рисунок 1.13 – Термодинамические свойства для газа SiO [130].

В работе [131] авторы приводят обобщенные результаты по термической обработке и испарению смеси Si+SiO<sub>2</sub>. При нагревании реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub> в интервале температур 1200 – 1600K основным компонентом газовой фазы является монооксид кремния SiO. Анализ термодинамических данных по исследованию химии газа SiO в интервале температур 1200 – 1600 K показал, что парциальное давление газа SiO над смесью Si+SiO<sub>2</sub> можно описать логарифмическим уравнением (1.4) [131-135]:

$$\lg P(\text{SiO}, \text{Па}) = 13.613 - 17850/T \quad (1.4)$$

Согласно этим данным, при температуре 1350°C парциальное давление газа SiO над смесью Si+SiO<sub>2</sub> составляет 400 – 500 Па. С повышением температуры давление SiO увеличивается. 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%.

В работе [136] авторы исследовали кинетику реакций (1.1) и (1.3) в атмосфере аргона в интервале температур 1550 – 1820°C. Скорость этих реакций при 1550°C является постоянной, при 1730°C и 1820°C скорость реакций увеличивается по экспоненциальному закону, до тех пор, пока не израсходуются реагенты. При температурах ниже 1550°C обе реакции протекают очень медленно. При температурах 1550 – 1730°C скорость взаимодействия Si+SiO<sub>2</sub> в 1.5 раза быстрее, чем взаимодействие смеси SiC+SiO<sub>2</sub>. При этом взаимодействие SiC с SiO<sub>2</sub> по реакции (1.3) значительно увеличивается при температурах выше 1800°C. Для взаимодействия Si с SiO<sub>2</sub> по реакции (1.1) характерно увеличение скорости реакции в интервале 1550 – 1730°C, при более высоких температурах скорость реакции значительно снижается.

В газообразном состоянии монооксид кремния SiO существует только при высоких температурах, поэтому при температурах ниже 1250°C происходит конденсация газа SiO на рабочих частях печного оборудования. В зависимости от температуры конденсации и температуры поверхности возможно образование нескольких форм твердого монооксида кремния. Наиболее распространенным и коммерциализованным из них является монооксид кремния с коксоподобным внешним видом черного цвета. Другими конденсированными формами SiO являются: стеклоподобные формы черного и желтого цветов, порошковая форма желтого цвета, форма черного цвета с волокнистой структурой [137]. Конденсированный монооксид кремния в работах [128, 138, 139.] рассматривается авторами как кристаллическая фаза, которая имеет кубическую кристаллическую модификацию с параметром решетки от 0.516 нм до 0.709 нм. В работе [137] авторы на основе экспериментальных данных сообщают о наличии двух типов связи в монооксиде кремния: Si – Si и Si – O – Si. Эти две связи образуют нерегулярную структуру, в которой кластеры атомов кремния соединяются друг с другом посредством кислородных связей (рисунок 1.14).

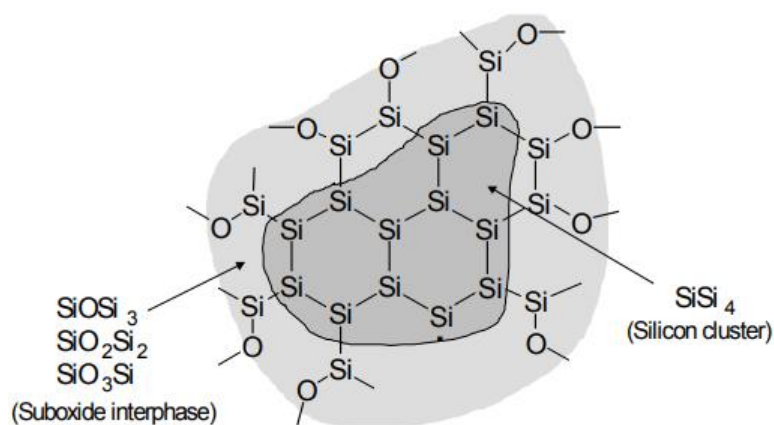
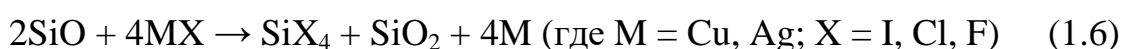
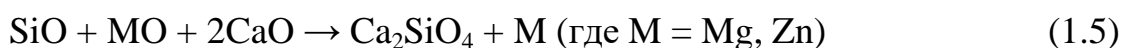


Рисунок 1.14 – Структурная модель твердого монооксида кремния [137].

Некоторые исследователи полагают, что твердый монооксид кремния представляет собой высокодисперсную смесь  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}$  [140] или  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$  [141]. В работе [142] с помощью широкого спектра экспериментальных методик показано, что твердый  $\text{SiO}$  представляет собой исключительно аморфное вещество со сложной структурой, напоминающее застывшую неравновесную систему, диспропорционированную уже в исходном состоянии. Как отмечают авторы, это не простая двухфазная смесь  $\text{Si} + \text{SiO}_2$ , а смесь межфазных кластеров. Шульмейстер и Мадер в работе [143] использовали метод ПЭМ, который позволяет отображать распределение химических элементов с субнанометровым разрешением. Они обнаружили, что коммерческий  $\text{SiO}$  представляет собой нанометровую (3–4 нм) смесь аморфного диоксида кремния и аморфного элементарного кремния. В работе [128] авторы синтезируют монооксид кремния двумя способами: с добавлением вращения кварцевого контейнера в процессе синтеза и без кварцевого контейнера. Авторы исследуют полученные образцы  $\text{SiO}$  с помощью ИК-спектроскопии. Так, ИК-спектры монооксида кремния, полученного в режиме вращения кварцевого контейнера, содержат полосы поглощения валентных колебаний  $\text{Si} - \text{O}$  в области  $1100$ ,  $1030 \text{ см}^{-1}$  и деформационных колебаний  $\text{Si} - \text{O}$  в области  $870 \text{ см}^{-1}$ . Это указывает на кубическую модификацию  $\text{SiO}$ . Помимо этого, наблюдается полоса поглощения валентных колебаний  $\text{Si} - \text{O}$  в области  $1060 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на наличие аморфной фазы монооксида кремния. ИК-спектры монооксида кремния,

полученного без вращения контейнера, содержат широкую полосу поглощения валентных колебаний Si – O в области  $1060\text{ см}^{-1}$  и деформационных колебаний в области  $800, 430\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует об аморфной фазе SiO и примеси аморфной SiO<sub>2</sub>. В этих образцах обнаружены полосы поглощения аморфного кремния Si – Si в области  $510\text{ см}^{-1}$ . Исследование синтезированных образцов SiO методом рентгеновской дифрактометрии показало наличие фаз кристаллического кремния,  $\alpha$ -кварца, фазы монооксида кремния. При этом на всех исследованных образцах зафиксировано рассеяние рентгеновского излучения в области углов до  $40^\circ (2\theta)$ , что указывает на наличие аморфной фазы монооксида кремния.

Термогравиметрический анализ реакций окисления порошков SiO на воздухе показал, что даже при температурах свыше  $1000^\circ\text{C}$  наблюдается медленный прирост массы на образцах. И даже при  $1500^\circ\text{C}$  реакция окисления твердого монооксида кремния не была завершена [137]. Исследователи объясняют это тем, что в ходе окисления SiO образуется пассивирующий защитный кремнеземный слой. Авторы работы [137] сообщают, что при термообработке порошков монооксида кремния на воздухе при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 48 часов, происходит диспропорционирование SiO на Si и SiO<sub>2</sub>. Следовательно, скорость реакции диспропорционирования твердого SiO быстрее скорости окисления при высоких температурах. При взаимодействии порошков SiO с водными растворами HF и с газовыми парами HCl образуются фтор- или хлорзамещенные моно- и олигосиланы. Твердый монооксид кремния взаимодействует с водяным паром с образованием SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> при  $600^\circ\text{C}$ , с хлором с образованием SiO<sub>2</sub> и SiCl<sub>4</sub> при  $800^\circ\text{C}$ , с диоксидом серы с образованием SiO<sub>2</sub> и S при  $800^\circ\text{C}$ . Порошок монооксида кремния используют для получения некоторых металлов, например Mg, Zn, Cu, Ag, по реакциям (1.5) и (1.6) при  $1300^\circ\text{C}$  [137]:



В работе [144] авторы исследовали взаимодействие порошка монооксида кремния с магнием при  $300^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$ :





В работе [145] авторы исследовали взаимодействие порошка монооксида кремния с Ti, Ca, Sr, Al. Взаимодействие титана с SiO при 900°C в течение 24 – 48 часов приводит к образованию силицида титана  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Взаимодействие с кальцием при тех же условиях приводит к образованию в продуктах реакции смеси CaO, CaSi и  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$ . Взаимодействие монооксида кремния со стронцием приводит к образованию силицидов стронция SrSi и SrSi<sub>2</sub>. С алюминием, галлием, индием, бором порошок монооксида кремния не реагирует.

Монооксид кремния широко используется в напылительной технике в качестве вещества-напылителя, поскольку он легко испаряется при нагревании выше 1200°C и при конденсации на охлаждаемые подложки образует пленки с хорошей адгезионной прочностью и высокой химической стойкостью. Пленки монооксида кремния это соединения неопределенного состава  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x < 2$ ). Тонкие пленки SiO, допированные металлами, применяются в производстве светодиодов высокой яркости и других оптических устройств [146, 147]. Монооксид кремния применяют в качестве анодных материалов при создании ионных аккумуляторов [148-150]. Монооксид кремния используется как наполнитель для изготовления различных изделий (резины, керамики), а также защитных и изоляционных пленок в электронной промышленности [128]. В последние годы монооксид кремния нашел новые применения в технологии получения поликристаллического кремния для солнечной энергетики [151, 152] и в нанoeлектронике [153].

Перспективным подходом к созданию защитных покрытий различного назначения на основе кремния может служить силицирование материалов с участием газа SiO. В работах [96, 97] показано о высокотемпературной обработке порошков TiC в газовой атмосфере SiO, что приводило к образованию слоя  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  на поверхности карбида титана. Известны другие химико-технологические процессы, в которых участвует газ SiO, например, синтез SiC из углеродных материалов [154, 155], создание микро- и наноструктурированных материалов на основе кремния [156], силикотермическое восстановление диоксида титана  $\text{TiO}_2$

карбидом кремния [157], карботермическое восстановление лейкоксенового концентрата в условиях вакуума [158]. Благодаря хорошей реакционной способности SiO при температурах выше 1200°C, его можно применять в качестве химического силицирующего реагента для модификации карбидных порошков с целью улучшения их термомеханических характеристик, и снижения параметров термобарического воздействия в ходе дальнейшего спекания карбидов методом горячего прессования. Такой способ выглядит наиболее предпочтительным по сравнению с добавлением кремнийсодержащих спекающих добавок в карбидные порошки.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Химические материалы и реактивы

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 SiO<sub>2</sub> (порошок, ч.д.а., ГОСТ 9428-73);

Диоксид титана TiO<sub>2</sub> (порошок, «Мерск», 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).

### 2.2 Подготовка реакционного источника газа SiO

В работе были использованы следующие реакционные источники газа SiO:

1) Эквимольная смесь порошков Si и SiO<sub>2</sub> (Si+SiO<sub>2</sub>) в виде порошка и компактированных таблеток.

Приготовление включало в себя механическое смешивание и перетирание исходных компонентов, и, в зависимости от условий и целей эксперимента – компактирование порошковой смеси. Компакты в виде таблеток получали с добавлением 2%-ного водного раствора поливинилового спирта в качестве временной технологической связки в стальной пресс-форме на прессовой

установке ИП-100. Давление формования составляло 60 МПа. Полученные таблетки высушивали при температуре 130°C на воздухе в течение 10 часов до полного удаления влаги.

2) Смесь порошков Si и SiO<sub>2</sub> с избытком элементарного кремния (9Si+SiO<sub>2</sub>) в виде гранул.

Приготовление включало в себя механическое смешивание и перетирание исходных компонентов, и гранулирование порошковой смеси. Гранулы смеси 9Si+SiO<sub>2</sub> получали с добавлением 2.4%-ного водного раствора поливинилового спирта в качестве временной технологической связки путем перетирания через сито с размером ячейки 3 мм. Полученные гранулы высушивали при температуре 130°C на воздухе в течение 10 часов до полного удаления влаги.

### **2.3 Подготовка материалов к экспериментам по химическому улавливанию газа SiO**

В работе в качестве материалов для химического улавливания газа SiO были использованы следующие материалы:

1) Диоксид титана TiO<sub>2</sub>.

Порошок диоксида титана TiO<sub>2</sub> смешивали с водой в качестве временной технологической связки, компактировали и затем гранулировали путём перетирания через сито с размером ячеек 2.5 мм. Полученные гранулы высушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C на воздухе в течение 10 часов до полного удаления влаги. Для проведения экспериментов использовали фракцию с размером гранул 1.6 – 2.5 мм.

2) Титановая проволока.

Титановую проволоку марки ВТ 1-00 раскатывали на стальных вальцах до состояния полосок. Затем полученные титановые полоски разрезали вдоль и снова прокатывали на вальцах. В конечном итоге получали титановые полоски длиной 10 см, шириной 2-3 мм и толщиной 80-100 мкм. Полученные полоски из титана скручивали в виде спиралек и далее использовали в работе.



### 3) Титановая фольга.

Титановую фольгу марки ВТ 1-00 разрезали на куски размером 5×20 см, раскатывали на стальных вальцах и далее использовали в работе.

### 4) Активированный уголь.

Активированный уголь марки БАУ-А фракции 1.6-2.5 мм предварительно прокачивали в вакуумной электропечи при 1500°С для завершения в нем процессов остаточного пиролиза.

## **2.4 Методика проведения исследований по поиску химических поглотителей газа SiO**

Лабораторные эксперименты по поиску эффективных химических поглотителей газа SiO проводили с использованием диоксида титана TiO<sub>2</sub>, титанового порошка ТПП-8 и титановых полосок, полученных из титановой проволоки ВТ 1-00. Термическую обработку проводили в вакуумной камерной электропечи СНВЭ-13.1/16-ИЗ при непрерывной откачке газообразных продуктов и остаточном давлении в вакуумной камере 10<sup>-3</sup>-10<sup>-1</sup> Па.

В случае экспериментов с гранулами TiO<sub>2</sub> и титановым порошком ТПП-8 реакцию смесь Si+SiO<sub>2</sub> в виде компактированных таблеток брали массой 5-6г. Масса TiO<sub>2</sub> составляла 20 г, масса ТПП-8 составляла 30 г. Режим термообработки: нагрев со скоростью 2000 °С/час, изотермическая выдержка при 1350°С в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 4000 °С/час до 100°С и далее охлаждение с выключенной печью.

В случае экспериментов с титановыми полосками реакцию смесь Si+SiO<sub>2</sub> в виде компактированных таблеток брали массой 0.2-2 г. Титановые полоски массой 0.9-1.6 г. Режим термообработки: нагрев со скоростью 1000 °С/час, изотермическая выдержка при 1350°С в течение 15 и 60 минут, охлаждение со скоростью 2000 °С/час до 100°С и далее охлаждение с выключенной печью.

## 2.5 Подготовка карбидных порошков для экспериментов по силицированию газом SiO

Порошки карбидов титана, тантала, циркония (TiC, TaC, ZrC) предварительно прокаливали в вакуумной электропечи при температурах 1500-1600°C в течение 1 часа в условиях вакуума.

Для исследований по силицированию карбида тантала было использовано два вида порошка: прокаленный порошок TaC (обозначение КТ-I) и порошок TaC, предварительно подшихтованный углеродом (обозначение КТ-II). Образец КТ-II получали следующим образом: порошки карбида тантала и активированного угля смешивали, перетирали и компактировали с добавлением 2% водного раствора поливинилового спирта в качестве временной технологической связки. Компактирование в виде таблетки проводилось в стальной пресс-форме на прессовой установке ИП-100. Давление формования составляло 60 МПа. Приготовленную компактированную таблетку высушивали на воздухе при температуре 200°C в течение 5 часов до полного удаления влаги. Затем полученный компакт прокаливали в вакуумной электропечи при температуре 1550°C в течение 1 часа в условиях вакуума. После прокаливания полученный образец КТ-II измельчали и перетирали до состояния порошка для дальнейшего использования.

Карбидные смеси, содержащие твёрдые растворы (Ti,Ta)C, (Ta,Ti)C, (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C, были приготовлены путём многократного спекания порошковых смесей состава  $x\text{TiC} + (1-x)\text{TaC}$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8$ );  $x\text{TiC} + (1-x)\text{ZrC}$  ( $x = 0.2, 0.5$ ) в условиях вакуума при температуре 1700°C. Смешивание исходных компонентов проводили в лабораторной шаровой мельнице КМ-1 в течение 7 часов. Из приготовленной шихты компактировали таблетки, которые затем обжигали в вакуумной электропечи при температуре 1700°C в условиях вакуума в течение 6 часов. После этого спеченные образцы дезинтегрировали, перетирали, снова компактировали и обжигали при тех же условиях. Указанную процедуру повторяли несколько раз, так, чтобы общая продолжительность обжига при 1700°C составила не менее 24 часов для каждого образца. Для дальнейшего

использования полученные образцы измельчали и перетирали до состояния порошка.

## **2.6 Методика проведения экспериментов по силицированию порошков карбидов переходных металлов газом SiO**

Для проведения химико-технологических процессов с участием газа SiO и карбидных порошков было спроектировано, разработано и использовано 5 лабораторных реакторов (глава 3). В общем случае силицирование порошков карбидов TiC, TaC, ZrC и их твёрдых растворов проводили в лабораторных реакторах, обеспечивающих равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции и защиту печного оборудования от нежелательного воздействия паров SiO. Реакторы состоят из последовательно поставленных друг на друга корундовых тиглей тарельчатой формы марки КВПТ, в которые помещают исследуемый порошок или источник газа SiO. Тигельную сборку накрывают корундовым колпаком для удерживания над исследуемыми порошками газовой атмосферы с высоким содержанием SiO. Газовые продукты силицирования и непрореагировавший SiO через технологические зазоры попадают в секцию с химическим поглотителем SiO. В качестве химического поглотителя газа SiO используют металлический титан или активированный уголь марки БАУ-А.

## **2.7 Спекание карбидных порошков**

Спекание силицированных и несилицированных порошков TiC проводили методом одноосевого горячего прессования (ГП) в графитовой пресс-форме при температуре 1600°C в течение 1 часа при механической нагрузке 25 МПа в условиях динамического вакуума. Режим горячего прессования: механическое нагружение образца до 25 МПа, нагрев со скоростью 1500°C/час до 1600°C, изотермическая выдержка в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 3600°C/час, снятие с образца механической нагрузки. 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 (холостой эксперимент).

Спекание силицированных и несилицированных порошков TaC проводили методом одноосевого горячего прессования (ГП) в графитовой пресс-форме при температуре 1700°C в течение 1 часа при механической нагрузке 25 МПа в условиях динамического вакуума. Режим горячего прессования: механическое нагружение образца до 25 МПа, нагрев со скоростью 2000°C/час до 1600°C, нагрев со скоростью 1500°C/час до 1700°C, изотермическая выдержка в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 4000°C/час, снятие с образца механической нагрузки. 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 (холостой эксперимент). Плотность образцов  $\rho(t)$  и фактор уплотнения  $DF(t)$  вычисляли как функцию времени по следующим формулам:

$$\rho(t) = \frac{\rho_f \cdot h_f}{h_f + s_f - s(t)} \quad (2.1)$$

$$DF(t) = \frac{\rho(t) - \rho(0)}{\rho_{th} - \rho(0)} \quad (2.2)$$

где  $s(t)$  – линейная усадка при горячем прессовании,  $s_f$  – конечная линейная усадка образца,  $h_f$  – конечная высота образца,  $\rho_f$  – конечная объемная плотность,  $\rho_{th}$  – теоретическая плотность образца,  $\rho(0)$  – плотность образцов в начальный момент времени.

Спекание силицированных и несилицированных порошков ZrC проводили методом одноосевого горячего прессования (ГП) на лабораторном прессе горячего прессования НР20-3560-20 в графитовой пресс-форме при температуре 1900°C при механической нагрузке 30 МПа. Скорость нагрева и охлаждения составляла 600 °C/час.

## 2.8 Пробоподготовка керамических образцов

После спекания порошков методом горячего прессования, полученные образцы керамики извлекались из пресс-формы и очищались от остатков графитовой оснастки механическим способом. Поверхность керамики шлифовалась и полировалась с применением порошков карбида кремния SiC и алмазной пасты. Шлифовку образцов проводили на стекле с постепенным уменьшением размеров зерна абразивного материала: начиная с крупнозернистого порошка SiC – 20 мкм, заканчивая мелким порошком с размером зерен 10 и 5 мкм. Для уменьшения трения в процессе обработки поверхности образцов к порошкам SiC добавлялась вода. Окончательная полировка образцов производилась на бумаге с применением алмазной пасты с размером зерен 10, 7, 5, 3, 2, 1, 0.5 мкм. Для удаления остатков абразива, после смены с крупного зерна на меньшее, поверхность образцов обрабатывалась этанолом. В конце, для удаления остатков пасты и других посторонних примесей применялась ультразвуковая очистка поверхности керамических образцов.

## 2.9 Рентгенофазовый анализ

Методом рентгенофазового анализа (РФА) изучали фазовый состав всех исследуемых образцов, включая полученную керамику, с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , угловой интервал  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $90^\circ$ ). Идентификацию кристаллических фаз на дифрактограммах проводили с помощью кристаллографической и кристаллохимической базы данных для минералов и их структурных аналогов WWW-МИНКРИСТ, а также по данным картотеки ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Оценку количественного содержания кристаллических фаз проводили по рентгенодифракционным данным методом Ритвельда с помощью программы Powder Cell 2.4 [161].

Параметры кристаллических решеток продуктов силицирования титана оценивали по методу внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали кристаллический кремний с параметром решетки  $a = 0.5431 \text{ нм}$ . В

расчете использовались дифракционные пики, соответствующие плоскостям (101) и (110) фазы  $\alpha$ -Ti; (300) и (211) фазы  $Ti_5Si_3$ ; (220) и (311) кремния. Примеры расчета параметров кристаллической решетки приведены в приложении 2.

### **2.10 Электронная микроскопия**

Микроструктуру и локальный элементный состав порошков и полученной керамики исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). СЭМ проводили с использованием микроскопа Tescan Vega-3 SBU в режиме упруго-отражённых электронов (BSE) и в режиме вторичных электронов (SE) совместно с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-act (EDX). ПЭМ проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа 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) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа SuperX (Bruker, США). Для исследования структуры образцов методом ПЭМ были подготовлены тонкие ламели с помощью методики сфокусированного ионного пучка на растровом электронно/ионном микроскопе Versa 3D (Thermo Fisher Scientific, США).

### **2.11 Прочностные испытания**

Пределы прочности при изгибе ( $\sigma_{изг.}$ ) керамических образцов измеряли на балках 2x2x20 мм по трехточечной схеме нагружения на разрывной машине Instron 5581. Расстояние между неподвижными опорами составляло 15 мм. Схема трехточечного изгиба представлена на рисунке 2.1.

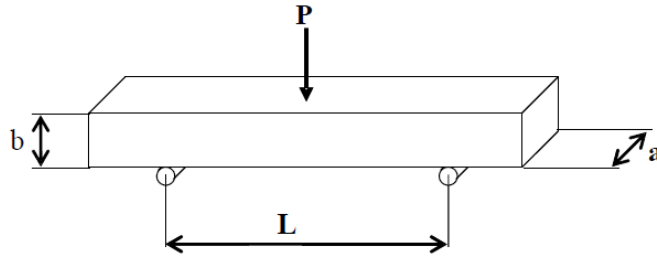


Рисунок 2.1 – Схема испытаний балок на трехточечном изгибе.

Обработку результатов испытаний проводили по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3 \times P \times L}{2 \times a \times b^2} \quad (2.3)$$

где,  $P$  – максимальная нагрузка на образец, Н;  $L$  – расстояние между опорами, м;  $a$  – ширина балки, м;  $b$  – толщина балки, м.

Трещиностойкость ( $K_{1C}$ ) керамических образцов измеряли на балках 2x2x20 мм с надрезом, по трехточечной схеме нагружения на разрывной машине Instron 5581. Трещиностойкость рассчитывали по формуле:

$$K_{1C} = f\left(\frac{a_0}{W}\right) \times \frac{\left(\frac{P}{1000}\right) \times \left(\frac{L}{10}\right)}{\left(\frac{a}{10}\right) \times \left(\frac{W}{10}\right)^{1.5}} \quad (2.4)$$

где  $f\left(\frac{a_0}{W}\right)$  задается выражением

$$f\left(\frac{a_0}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a_0}{W}\right)^{0.5} \left[ 1,99 - \left(\frac{a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right) \left( 2,15 - \frac{3,93a_0}{W} + \frac{2,7a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2\left(1 + \frac{2a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right)^{1,5}} \quad (2.5)$$

где,  $a_0$  – глубина надреза, мм;  $W$  – высота балки, мм;  $P$  – максимальная нагрузка на образец, Н;  $L$  – расстояние между опорами, мм;  $a$  – ширина балки, мм.

Микротвердость ( $H_v$ ) керамики измеряли на приборе Micro-hardness Tester 401/402 MVD по методу Виккерса. В качестве индентора использовалась алмазная четырехгранная пирамидка с углом между противоположными гранями  $136^\circ$ . Индентор прижимался к полированной поверхности керамического образца с заранее установленным значением нагрузки: 245, 490.6, 981.2 мН. Для каждой

нагрузки производилось 5 измерений. Время действия статической нагрузки на индентор составляло 10 секунд.

### **2.12 Термодинамический расчет**

В качестве исходных данных для термодинамического расчёта реакций силицирования карбидов тантала и циркония газом SiO были использованы температурные зависимости  $\Delta G^\circ(T)$  индивидуальных соединений, взятые из работ [162-167]. Расчет проводился с помощью программы Maxima, листинг расчетов приведен в приложении 1.

### **2.13 Гидростатическое взвешивание керамических образцов**

Определение кажущейся плотности, открытой, закрытой и общей пористости керамики выполнено согласно ГОСТ 2409-2014 [168] методом гидростатического взвешивания. Рабочей жидкостью являлась вода.

### **2.14 Рентгенофлуоресцентный анализ**

Химический состав карбидов после силицирования анализировали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре LabCenter XRF-1800 (Shimadzu). По данным рентгенофлуоресцентного анализа оценивали степень силицирования образцов (X), как атомное отношение кремния к титану или цирконию:  $X = \text{Si}/\text{Ti}$ ,  $X = \text{Si}/\text{Zr}$  [ат.%/ат.%].



## ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОГО РЕАКТОРА И МЕТОДИКИ СИЛИЦИРОВАНИЯ КАРБИДНЫХ ПОРОШКОВ ГАЗОМ SiO

### 3.1 Реакционный источник газа SiO

В качестве реакционного источника газа SiO в исследованиях по силицированию карбидных порошков использовалась эквимольная смесь Si и SiO<sub>2</sub> (Si+SiO<sub>2</sub>) в виде порошка и компактированных таблеток и смесь Si и SiO<sub>2</sub> с избытком элементарного кремния (9Si+SiO<sub>2</sub>) в виде гранул.

Согласно литературным данным [131-135] парциальное давление газа SiO над смесью Si+SiO<sub>2</sub> можно описать логарифмическим уравнением (3.1):

$$\lg P (\text{SiO}, \text{Па}) = 13.613 - 17850/T \quad (3.1)$$

В соответствии с этой зависимостью, при температуре 1350°C парциальное давление газа SiO над смесью Si+SiO<sub>2</sub> 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+SiO<sub>2</sub> нацело расходуется на образование газа SiO согласно реакции:



Температурная зависимость изменений стандартной свободной энергии Гиббса образования  $\Delta G_f^0$  для реакции (3.2) показана на рисунке 3.1. Эти результаты согласуются с литературными данными. Образование газа SiO по реакции (3.2) происходит при высоких температурах, а величина  $\Delta G_f^0$  уменьшается с ростом температуры.

Во всех экспериментах по силицированию карбидных порошков наблюдается значительное уменьшение исходной массы реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub>, которое составляет 80-99 % и зависит от исходной загрузки смеси и продолжительности термообработки.

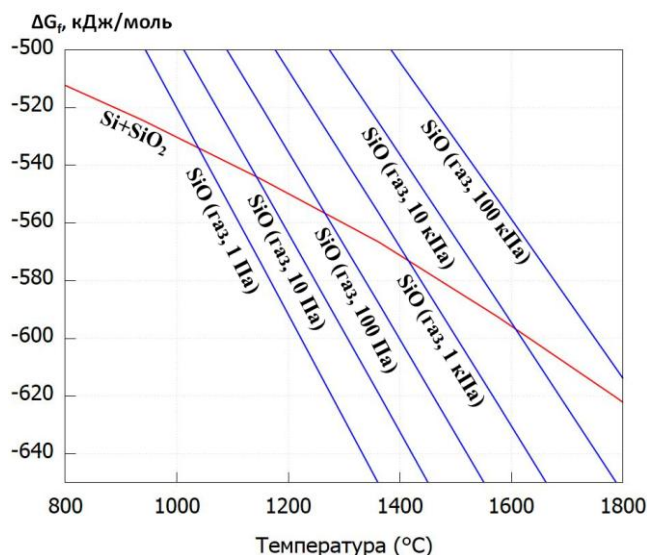
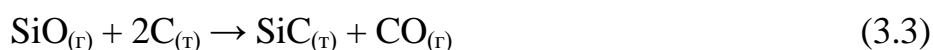


Рисунок 3.1 – Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_f^0$  для реакции (3.2) и парциальные давления газа SiO при разных температурах.

### 3.2 Химические поглотители газа SiO

Использование газа SiO в качестве высокотемпературного силицирующего агента имеет одно важное техническое ограничение, которое связано с тем, что при температурах ниже  $1250^\circ\text{C}$  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 частности, в качестве химического поглотителя газа SiO предлагается использовать активированный уголь, который легко вступает с газом SiO в химическое взаимодействие по реакции (3.3), связывая его в твердофазный продукт – SiC (рисунки 3.2 – 3.3). Эффективность этого поглотителя была показана и многократно подтверждена ранее в работах по высокотемпературной химии SiO [96, 97].



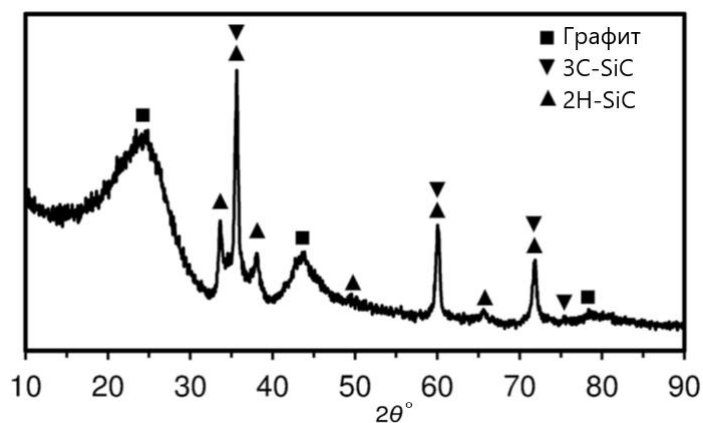


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма активированного угля после взаимодействия с газом SiO.

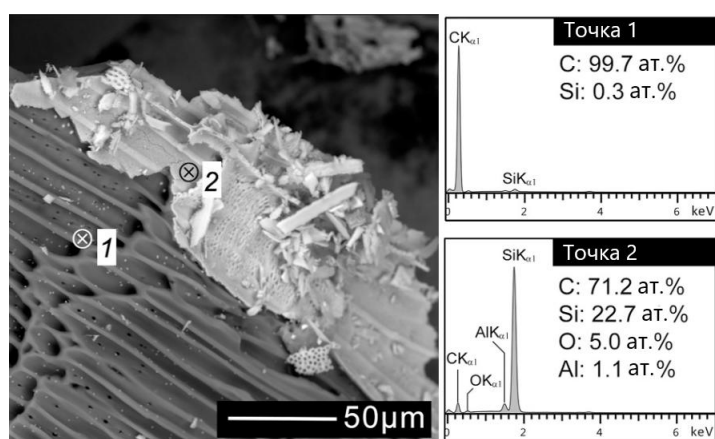


Рисунок 3.3 – Микроструктура и EDX-спектры активированного угля БАУ-А после взаимодействия с газом SiO.



Рисунок 3.4 – Общий вид активированного угля БАУ-А после взаимодействия с газом SiO.

Однако такое химическое связывание сопровождается обогащением газовой фазы  $\text{CO}$ , что увеличивает нагрузку на вакуумную систему. Вследствие этого целесообразно проводить химическое связывание  $\text{SiO}$  с поглотителями без образования побочных газообразных продуктов. Для этого в качестве газопоглотителя  $\text{SiO}$  можно использовать порошки металлов, их сплавы или пористые изделия на их основе. Например, в условиях вакуума часто применяют поглотители на основе титана [159, 160]. Как было отмечено в литературном обзоре, титан хорошо силицируется, и кремнием, и монооксидом кремния с образованием соответствующих силицидов. Таким образом, можно сделать предположение, что химическое улавливание газообразного монооксида кремния титаном будет сопровождаться его силицированием с образованием кремнийсодержащих фаз, без образования побочного продукта – газа  $\text{CO}$ . Однако этот процесс не был изучен ранее, что осложняет практическое применение металлического титана в качестве поглотителя газа  $\text{SiO}$ . Помимо этого, альтернативным вариантом может быть использование оксидных газопоглотителей, например диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . С этой целью в работе в качестве высокотемпературных химических поглотителей газа  $\text{SiO}$  были исследованы:  $\text{TiO}_2$  в виде гранул, титан в виде порошка (ТПП-8) и титан в металлическом виде (титановые полоски и фольга марок ВТ 1-00).

В ходе термической силицирующей обработки  $\text{TiO}_2$ , титана ТПП-8 и титановых полосок в газовой атмосфере  $\text{SiO}$  происходило изменение масс участвующих компонентов и их фазового состава. В случае с титаном ТПП-8 прибавка массы составила 9% от исходной массы титана. Прибавка массы на титановых полосках составила 27 % от исходной массы титана. Сопоставляя изменения масс образцов, можно утверждать, что химическое связывание газа  $\text{SiO}$  с титаном уменьшается по мере его силицирования. При прибавке массы, равной 26-27 %, достигается насыщение, и дальнейшее взаимодействие газа  $\text{SiO}$  с титаном прекращается. В случае силицирования  $\text{TiO}_2$  изменений масс не происходило.

После термообработки в атмосфере газа SiO исследовали поверхность гранул TiO<sub>2</sub>, порошка ТПП-8 и титановых полосок с помощью электронной микроскопии и EDX-анализа.

На рисунке 3.5 представлена фотография микроструктуры и EDX-спектры локального элементного анализа поверхности гранулы TiO<sub>2</sub> после взаимодействия с газом SiO. Установлено, что на всей поверхности гранул диоксида титана формируется хрупкий слой, имеющий характерные следы растрескивания. Этот слой содержит кремний. На это указывает наличие пиков Si на спектрах элементного анализа. Это свидетельствует о том, что часть газа SiO взаимодействовала с TiO<sub>2</sub> с образованием кремнийсодержащей фазы. Также этот слой содержит кислород и титан, что закономерно. Эти данные подтверждены рентгенофазовым анализом, согласно которому установлено, что в продуктах взаимодействия TiO<sub>2</sub> с газом SiO присутствует несколько фаз: фаза рутила TiO<sub>2</sub>, силицид титана TiSi, а также фазы Магнели с общей формулой Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>.

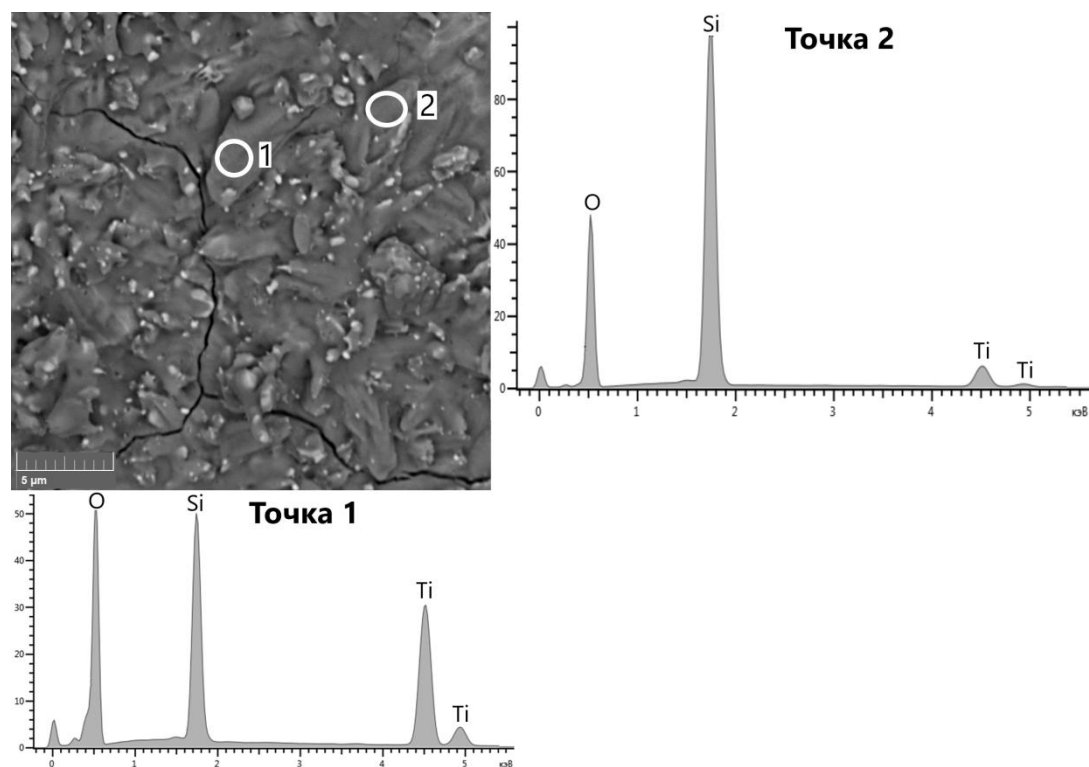


Рисунок 3.5 – Микроструктура и EDX-спектры поверхности гранулы TiO<sub>2</sub> после взаимодействия с газом SiO.

В продуктах взаимодействия титана ТПП-8 с газом SiO присутствуют преимущественно 2 фазы:  $Ti_5Si_3$  и TiO. Микроанализ поверхности ТПП-8 после взаимодействия с газом SiO показал, что на зернах титана формируется кремнийсодержащая фаза, кислород сосредоточен в основном внутри титанового зерна (рисунок 3.6).

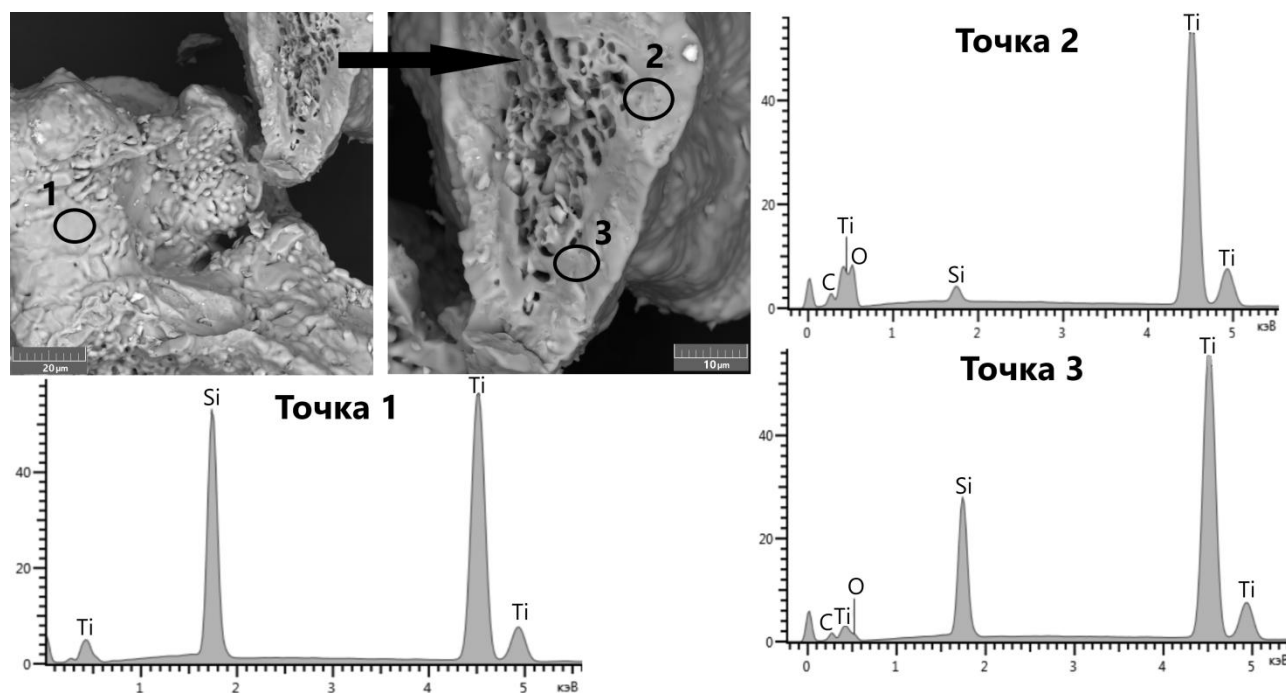


Рисунок 3.6 – Микроструктура и EDX-спектры поверхности зерна титана ТПП-8 после взаимодействия с газом SiO.

На рисунке 3.7-а представлена микроструктура титановой полоски после силицирующей обработки газом SiO. Анализ микроструктуры показал, что на поверхности титановых полосок формируется пористый слой разной толщины. Данные EDX-анализа на поперечном срезе титановой полоски показали наличие кремния в сформированном слое (рисунок 3.7-б). Установлено, что максимальное содержание кремния находится в слое, а во внутренней части образца титана содержание кремния незначительное. Микроструктура слоя имеет вид оплавленных зерен, спекшихся между собой (рисунок 3.7-в). EDX-анализ поверхности сформированного слоя на титане показал, что слой состоит преимущественно из одной фазы – силицида титана (рисунок 3.7-г).

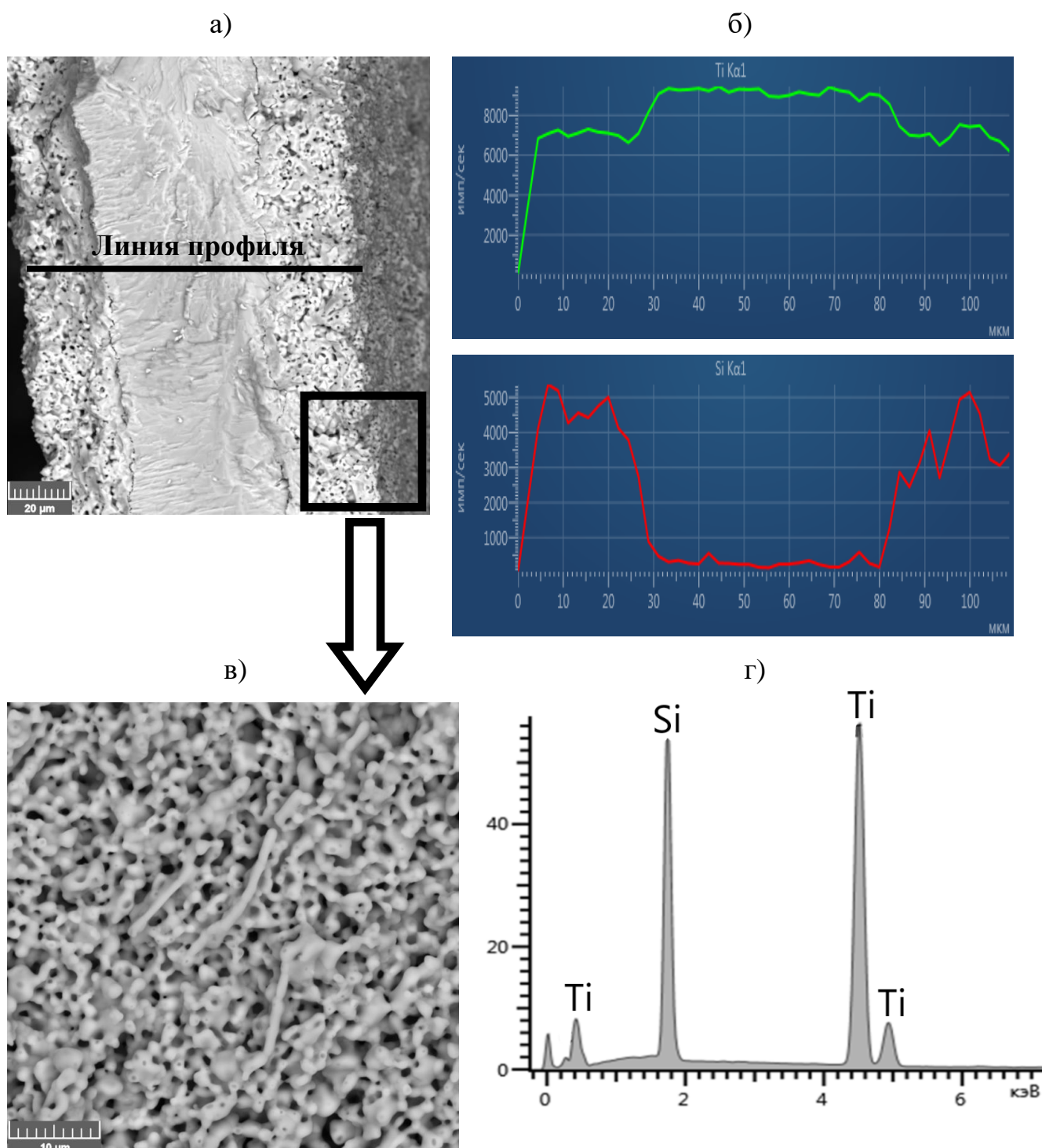


Рисунок 3.7 – Микроструктура и EDX-анализ образца титана: а – микроструктура поперечного среза; б – данные EDX-анализа в профиль на поперечном срезе; в – увеличенный вид поверхности силицидного слоя на титане; г – EDX-спектр поверхности силицидного слоя.

На рисунке 3.8 представлены участки дифрактограмм образцов титановых полосок до и после взаимодействия с газом SiO. Согласно этим данным,



основным продуктом взаимодействия титана с газом SiO является фаза, близкая по структуре к  $Ti_5Si_3$ . На это указывают рентгеновские пики в области углов  $2\theta$ :  $36^\circ$ - $38^\circ$ ,  $41^\circ$ - $43^\circ$ ,  $61^\circ$ - $62^\circ$ ,  $66^\circ$ - $68^\circ$ . Содержание  $Ti_5Si_3$  может достигать 75 – 79об.%, в зависимости от степени воздействия газа SiO на титан.

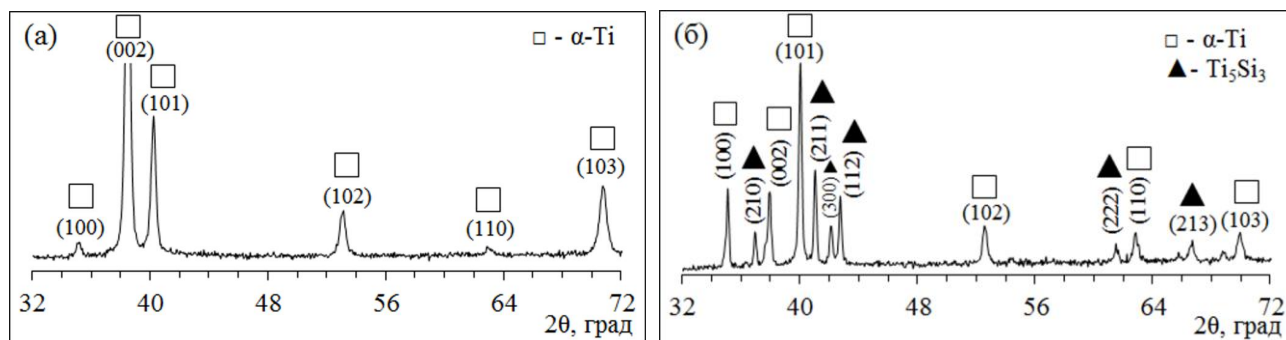


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы титановых полосок: а-исходный образец титана; б-образец титана после взаимодействия с газом SiO.

Проведенные эксперименты по химическому улавливанию газа SiO показали, что наиболее эффективным из предлагаемых химических поглотителей является титан в металлической форме (титановые полоски). Во-первых, кислородсодержащее соединение ( $TiO_2$ ) достаточно плохо улавливает газ SiO по сравнению с элементарным титаном. На это указывают несформировавшиеся кристаллические фазы в продуктах взаимодействия газа SiO с  $TiO_2$ . Во-вторых, форма самого поглотителя также играет существенную роль. Титан ТПП-8 в виде порошка эффективен до той поры, пока не спечётся в плотный агломерат от взаимодействия с газом SiO. После этого его эффективность, по всей видимости, резко снижается. В противовес этому гранулированная форма является более предпочтительной, но и здесь эффективность газопоглотителя будет снижаться в силу того, что химический улавливатель будет накапливать кремний и кислород, и поверхность гранул уже не будет такой чистой и пористой, чтобы уловить весь поток газа SiO. Титановые тонкие полоски выглядят наиболее выигрышным вариантом, поскольку улавливают газ SiO с образованием кристаллической фазы  $Ti_5Si_3$  без образования побочных газообразных продуктов, а форма и размеры



такого газопоглотителя позволяют химически связывать газ SiO достаточно продолжительное время. Максимальное поглощение SiO титановыми полосками в условиях нашего эксперимента составило 26-27 % от исходной массы титана по сравнению с титановым порошком ТПП-8, который химически связал газ SiO в количестве 9 % от своей массы. С учетом этого титан можно рекомендовать в качестве химического поглотителя газа SiO при проведении высокотемпературных химических процессов с участием SiO в лабораторных условиях.

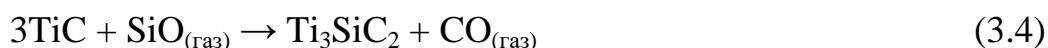
### **3.3 Лабораторные реакторы для проведения процессов силицирования карбидных порошков**

Выполнение исследований по высокотемпературному силицированию карбидных порошков с участием газа SiO имеет свои особенности, которые нужно учитывать при проектировании и разработке конструкции лабораторных реакторов. Во-первых, воздействие газа SiO на исследуемые карбидные порошки должно быть равномерным. Для этого нужно поместить реакционный источник газа SiO в непосредственной близости от исследуемого порошка. Во-вторых, нужно принимать во внимание тот факт, что не весь SiO может провзаимодействовать с исследуемыми порошками, и остаточная его часть будет покидать зону реакции, а это недопустимо. Вследствие этого силицирование необходимо проводить в замкнутом объеме, чтобы в зоне реакции контактирование газа SiO с поверхностью карбидных порошков было максимальным. В-третьих, монооксид кремния в виде газа существует при температурах выше 1250°C, и в интервале температур 1100-1200°C при охлаждении происходит десублимация газа SiO. Поэтому проведение лабораторных высокотемпературных исследований с участием SiO требует защиты элементов печного оборудования с температурой ниже 1200°C от нежелательной конденсации паров SiO. В связи с этим необходимо предпринимать дополнительные меры для улавливания газа SiO, покидающего зону реакции. Для этого нужно предусмотреть в лабораторном реакторе

отдельную секцию, в которую нужно поместить химический поглотитель газа SiO. В-четвертых, нужно принимать во внимание тот факт, что взаимодействие газа SiO с карбидными порошками приводит к образованию газа CO, который нужно выводить из зоны реакции, например через технологические зазоры.

Принимая во внимание все эти важные особенности, были спроектированы лабораторные тарельчатые реакторы (рисунок 3.9), 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.

В качестве модельного объекта для апробации лабораторных реакторов использовали порошок карбида титана TiC, который, как известно из работы [96], при взаимодействии с газом SiO образует МАХ-фазу Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> по реакции 3.4:



Таким образом, по конечному составу продуктов можно будет судить о возможности протекания реакции силицирования в сконструированных реакторах. Сравнение лабораторных реакторов проводили на основе изменения масс карбидных порошков и количественного содержания продуктов реакции в карбидных порошках после силицирования газом SiO. Эти параметры являются наиболее показательными с точки зрения оценки применимости того или иного

реактора. Также важным аспектом является взаимное расположение тиглей с исследуемыми порошками относительно тиглей с источником газа SiO в реакторе.

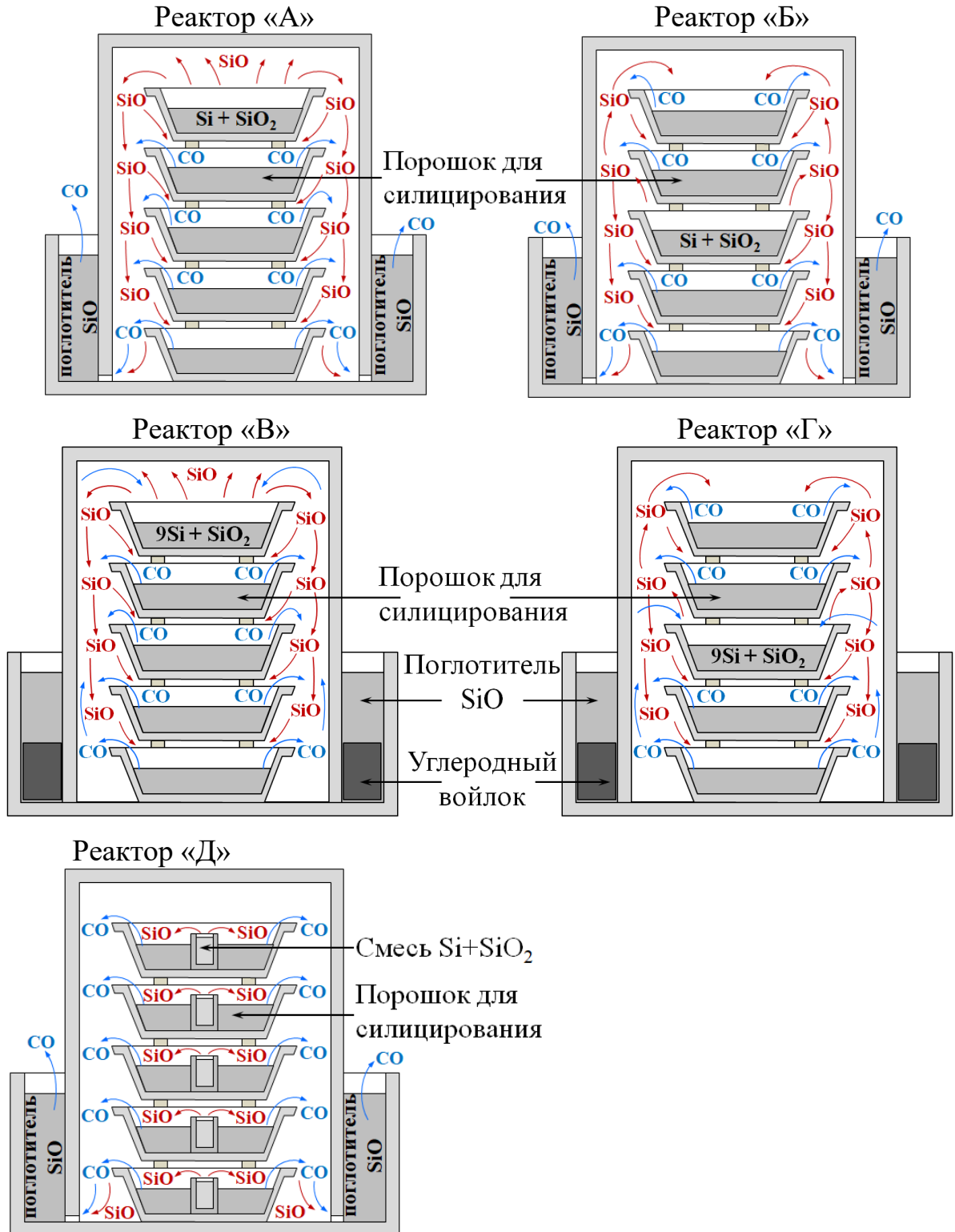


Рисунок 3.9 – Схемы реакторов для силицирования карбидных порошков газом SiO.

### 3.3.1 Реакторы «А» и «Б»

В качестве источника газа SiO использовали эквимольную смесь порошков Si и SiO<sub>2</sub> (Si+SiO<sub>2</sub>) 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. В качестве химического поглотителя SiO использовали титан в виде тонкой проволоки. Термическую обработку проводили в вакуумной шахтной электропечи СШВЭ-1.2.5/25-И2 при непрерывной откачке газообразных продуктов и остаточном давлении в вакуумной камере 10<sup>-3</sup>-10<sup>-1</sup> Па. Совместно с вакуумной печью использовали ионизационно-термопарный вакуумметр ВИТ-3 с манометрическими преобразователями ПМИ-10-2 и ПМИ-2. Режим термообработки: нагрев со скоростью 500 °С/час, изотермическая выдержка при температуре 1350°С в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 500 °С/час до 700°С и далее охлаждение с выключенной печью.

Схема реактора «А» предполагает, что газ SiO, генерируемый в верхнем тигле, постепенно распространяется внутри объема реактора сверху вниз и взаимодействует с карбидным порошком. Однако на практике силицирование порошков TiC прошло неравномерно. Это выражено в неравномерной прибавке массы на образцах TiC и распределении продуктов силицирования в зависимости от близости или удаленности от источника газа SiO. Так, прибавка массы на порошках TiC в верхнем и нижнем тиглях составила 2 % и 1.4 %, соответственно (тигли 1 и 4, таблица 3.1). В тиглях посередине прибавка массы составила 1.9 % и 1.7 % (тигли 2 и 3).

Как и ожидалось в соответствии с реакцией 3.4, основным продуктом силицирования порошков TiC в газовой атмосфере SiO является карбидосилицид титана Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, (рисунок 3.10). Оценка количественного содержания Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в образцах TiC после силицирования показала явный разброс в зависимости от расположения тиглей в реакторе. Так, в нижних тиглях содержание Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> составляло всего 2 об.%, а в верхних тиглях достигало 10 об.%. В тиглях, расположенных посередине реактора, содержание Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> составило порядка 6

об.%. В совокупности такое неравномерное силицирование порошков объясняется тем, что газ SiO очень быстро расходуется на взаимодействие с образцами, находящимися ближе всего к источнику SiO, т.е. с карбидом титана из верхних тиглей. В связи с этим в области нижних тиглей концентрация газа SiO очень мала, и соответственно количественное содержание  $Ti_3SiC_2$  и прибавка массы образцов заметно ниже по сравнению с образцами из верхних тиглей.

Таблица 3.1 – Данные весового и рентгенофазового анализов порошков TiC после силицирования газом SiO в реакторе «А».

Тигель	Масса TiC, г		$\Delta m, \%$	Фазовый состав (по данным РФА), об.%	
	До силицирования	После силицирования		TiC	$Ti_3SiC_2$
1	5.000	5.102	2	94	6
2	5.000	5.097	1.9	90	10
3	5.000	5.085	1.7	98	2
4	5.000	5.072	1.4	98	2

$\Delta m, \%$  – относительная прибавка массы на образцах TiC

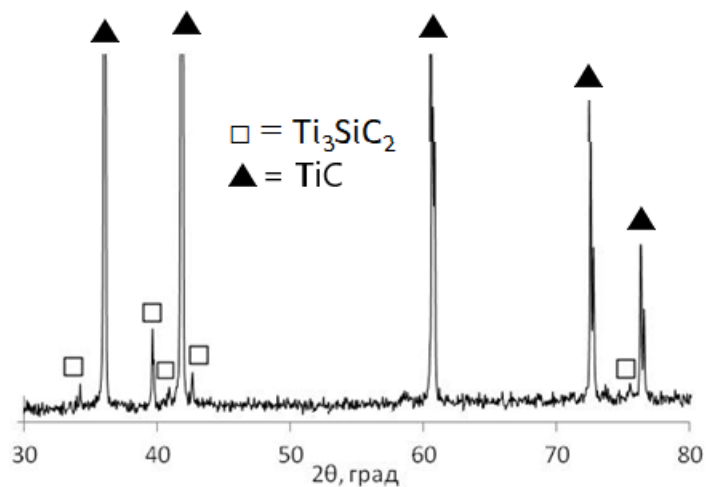


Рисунок 3.10 – Рентгенограмма образца карбида титана после силицирования газом SiO в реакторе «А».

Для улучшения эффективности протекания процессов силицирования карбидных порошков, схему реактора изменили, поместив тигель с источником газа SiO (эквимольная смесь порошков Si и SiO<sub>2</sub> в виде компактированной таблетки) в центр конструкции (реактор «Б»). В результате использования этой схемы реактора удалось существенно улучшить разброс в прибавке массы образцов TiC и в количественном содержании Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в порошках TiC после силицирования газом SiO (таблица 3.2). Так, прибавка массы на порошках карбида титана составила 2.5 – 2.8 %. Содержание Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> во всех образцах после силицирования составило 3 об. %.

Таблица 3.2 – Данные весового и рентгенофазового анализов порошков TiC после силицирования газом SiO в реакторе «Б».

Тигель	Масса TiC, г		Δm, %	Фазовый состав (по данным РФА), об. %	
	До силицирования	После силицирования		TiC	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
1	2.000	2.052	2.6	97	3
2	2.000	2.057	2.8	97	3
3	2.000	2.056	2.8	97	3
4	2.000	2.049	2.5	97	3

Δm, % – относительная прибавка массы на образцах TiC

Подобранный режим термообработки порошков является обоснованным, поскольку при температуре 1350°C в условиях вакуума начинает происходить генерирование газа SiO из смеси Si+SiO<sub>2</sub>. На это указывают сразу два фактора: уменьшение массы смеси Si+SiO<sub>2</sub> после термообработки и выделение газов из реактора, которое проявлялось в изменении давления в рабочей камере вакуумной печи. В ходе термической обработки происходит значительное уменьшение массы

реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub> (таблица 3.3), которое составляет 95 – 96 %. Это подтверждает образование газа SiO по реакции 3.2.

Таблица 3.3 – Изменение массы Si+SiO<sub>2</sub> после термообработки.

Реактор	Масса таблетки Si+SiO <sub>2</sub> , г		Δm, %
	До термообработки	После термообработки	
«А»	1.000	0.038	96
«Б»	1.000	0.052	95

Δm, % – относительное уменьшение массы смеси Si+SiO<sub>2</sub>

На рисунке 3.11 представлены температурный режим силицирующей обработки TiC газом SiO и соответствующая этому режиму кривая изменения давления в вакуумной камере в ходе проведения процесса. Увеличение давления составило всего 0.010 – 0.015 Па, что связано с образованием газообразного продукта в ходе силицирующей термообработки. Наиболее очевидным газообразным продуктом взаимодействия TiC с газом SiO является газ CO, образующийся по реакции 3.4, что было показано в работе [96].

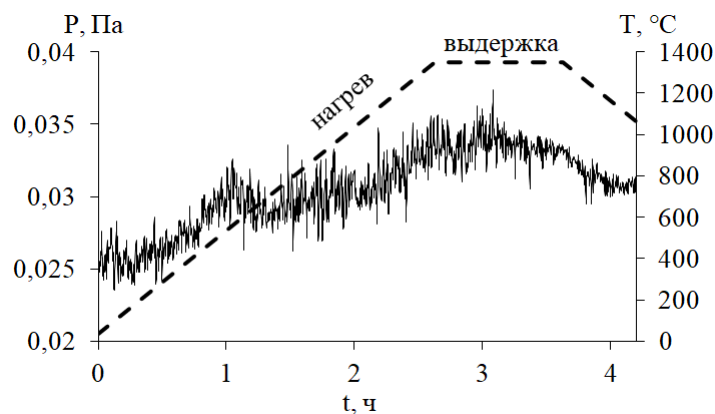


Рисунок 3.11 – Кривая изменения давления в вакуумной камере в ходе силицирования порошков TiC газом SiO в реакторе «А».

В ходе проведения экспериментов по силицированию карбидных порошков TiC газом SiO проводили исследования по практическому применению титана в

качестве химического поглотителя газа SiO, покидающего зону реакции. Так, анализ титановых полосок, специально размещенных в отдельной секции для улавливания SiO показал, что в процессе термообработки происходит увеличение массы металлического титана. Установлено, что прибавка массы титана составляет от 15 до 19 %. Анализ фазового состава этого титана после проведения высокотемпературного силицирования показал наличие фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Однако положения рентгеновских пиков этой фазы немного смещены в сторону больших углов 2θ по сравнению с пиками для Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> из справочных данных, а рентгеновские пики фазы α-Ti смещены в область меньших углов (рисунок 3.12).

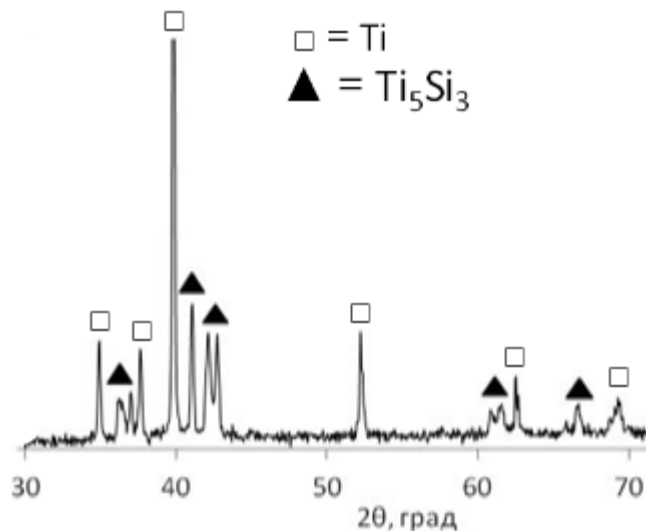


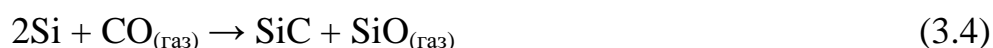
Рисунок 3.12 – Рентгенограмма образца титана из секции для поглотителя SiO.

### 3.3.2 Реакторы «В» и «Г»

Проведение силицирующей обработки карбидных порошков газом SiO в условиях открытого реактора (реакторы «А» и «Б») предполагает свободное удаление из реакционного объема газообразных продуктов, в частности газа CO. Это приводит к возникновению градиентов концентрации газов SiO и CO вдоль направления их течения. Чтобы выровнять концентрацию газов SiO и CO внутри реактора, мы изменили тип реактора с открытого на полузакрытый тип (реакторы «В» и «Г»), где отвод газов из реакционного объема существенно затруднен.



Однако в этом случае газ CO, который является продуктом реакции силицирования, будет накапливаться в реакционном объеме, что неизбежно приведет к замедлению скорости силицирования карбидных порошков и при высокой концентрации газа CO может остановить процесс полностью. Таким образом, возникает серьезное противоречие: с одной стороны, необходимо препятствовать удалению газа CO из реактора, чтобы обеспечить равномерность силицирования порошков, а с другой – необходимо этот газ CO постоянно расходовать, чтобы обеспечить производительность процесса силицирования. Очевидно, что преодолеть указанное противоречие возможно, если расходовать газ CO непосредственно внутри реактора. При этом особенно выигрышно выглядела бы ситуация, при которой газ CO не просто утилизируется, а расходуется на генерирование газа SiO. Именно такая ситуация может быть легко реализована в рамках процесса силицирования карбидных порошков при использовании в качестве твердофазного источника газа SiO реакционной пары Si+SiO<sub>2</sub>, содержащей в своем составе существенный избыток элементарного кремния. В частности, для силицирования карбидных порошков в качестве материала, генерирующего при нагревании газ SiO, мы использовали гранулированную механическую смесь состава x·Si + SiO<sub>2</sub>, где x = 9 (т.е. 9Si+SiO<sub>2</sub>). Использование в реакторе гранулированной смеси 9Si+SiO<sub>2</sub> с избыточным содержанием элементарного кремния в условиях затрудненного удаления газов способствует тому, что газ CO 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+SiO<sub>2</sub>. Т.е. кремний взаимодействует и с диоксидом кремния в указанной реакционной смеси, и с газом CO, образующимся при силицировании карбидных порошков. Чтобы газ

СО оставался в зоне реакции, технологические зазоры в конструкции реактора были плотно закрыты углеродным войлоком (рисунок 3.9).

В качестве источника газа SiO использовали гранулированную механическую смесь состава  $9Si + SiO_2$ , 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. Термическую обработку проводили в вакуумной камерной электропечи СНВЭ-13.1/16-ИЗ при непрерывной откачке газообразных продуктов и остаточном давлении в вакуумной камере  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  Па. Режим термообработки: 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.

Таблица 3.4 – Данные весового и рентгенофазового анализов порошков TiC после силицирования газом SiO в реакторе «В».

Тигель	Масса TiC, г		$\Delta m$ , %	Фазовый состав (по данным РФА), об.%	
	До силицирования	После силицирования		TiC	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
1	5.000	5.188	3.8	81	19
2	5.000	5.150	3.0	84	16
3	5.000	5.123	2.5	90	10
4	5.000	5.110	2.2	94	6

$\Delta m$ , % – относительная прибавка массы на образцах TiC

В реакторе «В» силицирование порошков TiC прошло неравномерно, что выражено в различной прибавке массы образцов после завершения реакции и различном содержании Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Но стоит отметить, что это различие достаточно закономерно. В таблице 3.4 представлены данные по весовому анализу и фазовый

состав порошков TiC после силицирования газом SiO. Содержание  $Ti_3SiC_2$  в верхнем тигле, находящимся ближе всего к источнику газа SiO, составило 19 об.%, прибавка массы порошка в этом тигле составила 3.8 %. В тиглях посередине содержание  $Ti_3SiC_2$  составило 16 об.% и 10 об.% соответственно, прибавка массы 3 % и 2.5 %. В самом нижнем тигле (т.е. в самом удаленном от тигля с источником газа SiO) содержание  $Ti_3SiC_2$  составило 6 об.%, а прибавка массы была 2.2 %.

Во втором варианте полужакрытого реактора (реактор «Г», рисунок 3.9), тигель с гранулированной смесью  $9Si+SiO_2$  располагали посередине реактора, по два тигля с карбидными порошками располагали сверху и снизу от тигля с источником газа SiO. После термообработки также проводили весовой анализ и анализ фазового состава порошков карбида титана (таблица 3.5). Так, наибольшая прибавка массы порошка TiC составила 3.5 % в самом нижнем тигле. В остальных тиглях прибавка массы была несколько ниже и составила 2.2 – 2.9 %. При этом, содержание продукта  $Ti_3SiC_2$  было практически одинаковым по всем тиглям и составило 5 об.%.

Таблица 3.5 – Данные весового и рентгенофазового анализов порошков TiC после силицирования газом SiO в реакторе «Г».

Тигель	Масса TiC, г		$\Delta m$ , %	Фазовый состав (по данным РФА), об.%	
	До силицирования	После силицирования		TiC	$Ti_3SiC_2$
1	5.000	5.143	2.9	95	5
2	5.000	5.111	2.2	95	5
3	5.000	5.122	2.4	95	5
4	5.000	5.177	3.5	95	5

$\Delta m$ , % – относительная прибавка массы на образцах TiC

Как и в случае с предыдущими экспериментами, в реакторах «В» и «Г» происходит уменьшение массы реакционной смеси  $9\text{Si}+\text{SiO}_2$  в ходе термической обработки (таблица 3.6). В случае проведения эксперимента в реакторе «В» потери массы смеси  $9\text{Si}+\text{SiO}_2$  составили всего 45 %, что объясняется большой исходной загрузкой (1.656 г) и малым временем термообработки (3 ч при  $1350^\circ\text{C}$ ). За это время реакционная смесь не успела полностью израсходоваться. В случае проведения эксперимента в реакторе «Г» исходную загрузку реакционного источника газа  $\text{SiO}$  ( $9\text{Si}+\text{SiO}_2$ ) уменьшили в два раза, а продолжительность термообработки оставили прежней – 3 часа. В этом случае потери массы смеси  $9\text{Si}+\text{SiO}_2$  составили 93 %.

Таблица 3.6 – Изменение массы  $9\text{Si}+\text{SiO}_2$  после термообработки.

Реактор	Масса смеси $9\text{Si}+\text{SiO}_2$ , г		$\Delta m$ , %
	До термообработки	После термообработки	
«В»	1.656	0.905	45
«Г»	0.828	0.057	93
$\Delta m$ , % – относительное уменьшение массы смеси $\text{Si}+\text{SiO}_2$			

### 3.3.3 Реактор «Д»

Предыдущие реакторы показали свою эффективность. Однако другим вариантом близкого расположения реакционного источника газа  $\text{SiO}$  к карбидным порошкам является схема реактора «Д» (рисунок 3.9), в котором тигли меньшего размера с источником газа  $\text{SiO}$  помещали непосредственно в тигли с карбидным порошком. В качестве источника газа  $\text{SiO}$  использовали эквимольную смесь порошков  $\text{Si}$  и  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Si}+\text{SiO}_2$ ) массой 1 – 2.5 г. Эту смесь помещали в маленькие круглые тигли, которые размещали в тиглях с исследуемым карбидным порошком. Термическую обработку проводили в вакуумной шахтной электропечи СШВЭ-1.2.5/25-И2 при непрерывной откачке газообразных продуктов и остаточном давлении в вакуумной камере  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  Па. Совместно с вакуумной

печью использовали ионизационно-термопарный вакуумметр ВИТ-3 с манометрическими преобразователями ПМИ-10-2 и ПМИ-2. Режим термообработки: нагрев со скоростью 500 °С/час, изотермическая выдержка при температурах 1350 – 1400°С в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 500 °С/час до 700°С и далее охлаждение с выключенной печью.

В таблице 3.7 представлены результаты весового анализа и рентгенофазового анализа порошков TiC после силицирования газом SiO в реакторе «Д». Установлено, что изменение массы образцов TiC после силицирования равномерное по всему реактору, независимо от местоположения тиглей в реакторе. В каждом отдельном взятом тигле прибавка массы карбидных порошков была практически одинаковой и составила 4.0 – 4.1 % от исходной массы. Содержание  $Ti_3SiC_2$  в образцах после силицирования было также одинаковым и в данном случае составило 3 об.%.

Таблица 3.7 – Данные весового и рентгенофазового анализов порошков TiC после силицирования газом SiO в реакторе «Д».

Тигель	Масса TiC, г		$\Delta m$ , %	Фазовый состав (по данным РФА), об.%	
	До силицирования	После силицирования		TiC	$Ti_3SiC_2$
1	5.000	5.207	4.1	97	3
2	5.000	5.206	4.1	97	3
3	5.000	5.206	4.1	97	3
4	5.000	5.200	4.0	97	3
5	5.000	5.200	4.0	97	3

$\Delta m$ , % – относительная прибавка массы на образцах TiC

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 (эквимолярная смесь порошков Si и SiO<sub>2</sub>) 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 3.8 приведены массы реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub> и порошков карбида титана до и после термической обработки, относительное увеличение массы порошков TiC после силицирования ( $\Delta m$ , %), результаты РФА образцов карбида титана после силицирования.

Таблица 3.8 – 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 <sub>2</sub> , г		Фазовый состав (по данным РФА), об.%	
		До силицирования	После силицирования	$\Delta m$ , %	До силицирования	После силицирования	TiC	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
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+SiO<sub>2</sub>, образование МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в качестве продукта реакции силицирования. Минимальные потери массы смеси Si+SiO<sub>2</sub> 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 технологическим режимом является термическая обработка в течение 1 часа.

Таким образом, технология проведения силицирующей обработки карбидных порошков TiC газом SiO в реакторе «Д» является эффективной, продуктивной и обоснованной. Оптимальным и обоснованным режимом силицирующей обработки карбидных порошков газом SiO является температурный интервал 1350 – 1400°C в течение 1 часа. В этих условиях происходит генерация газа SiO из реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub> согласно реакции 3.2, 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.

Для изучения процессов, протекающих при силицировании карбидных порошков ZrC, TaC, твердых растворов в газовой атмосфере SiO будет использоваться именно реактор «Д».

### **Выводы по главе 3**

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.

## ГЛАВА 4. СИЛИЦИРОВАНИЕ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГАЗОМ SiO

### 4.1 Силицирование порошков TiC газом SiO

После термообработки порошков TiC в газовой атмосфере SiO при разной загрузке образцов и разных режимах термообработки происходит изменение массы всех взятых компонентов. В результате термической обработки наблюдалось значительное уменьшение массы реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub>, которое во всех экспериментах составило 66 – 96 %.

Анализ фазового состава образцов после силицирования показал, что в результате силицирования порошков TiC газом SiO при температурах 1350 – 1500°C происходит образование бескислородного кремнийсодержащего соединения – карбосилицида титана Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Другие побочные продукты не образуются. Количественное содержание фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в образцах после силицирования варьируется в широких пределах (2 – 25 об.%) и зависит от прибавки массы в образцах, исходной загрузки порошков TiC и исходной загрузки реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub>, т.е. от суммарного количества газа SiO, поступившего в реакционную зону в ходе термообработки. Интенсивность пиков фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> на рентгенограммах закономерно возрастает с увеличением содержания карбосилицида титана в продуктах силицирования (рисунок 4.1).



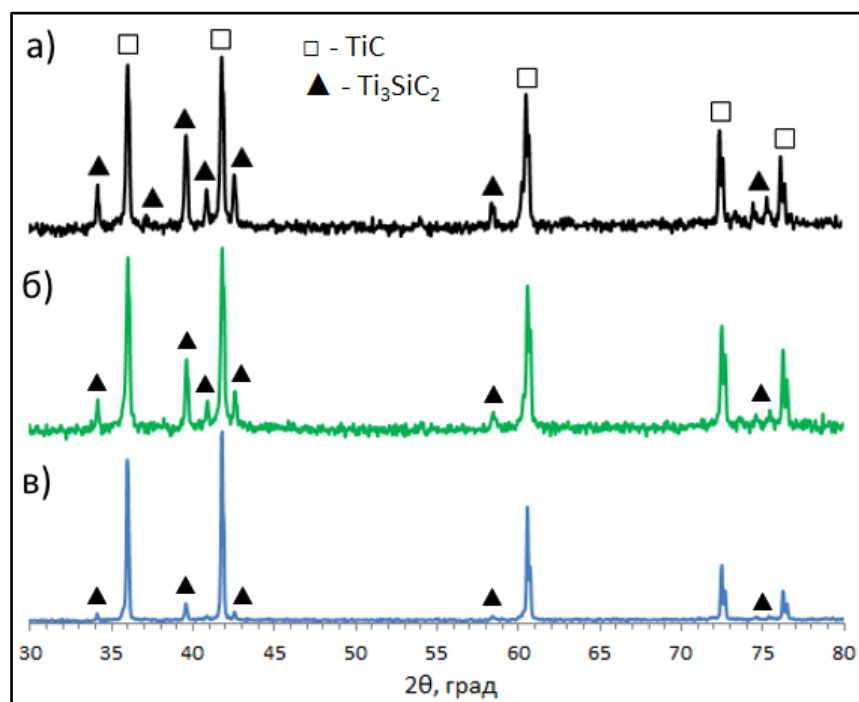


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы порошков TiC после силицирования газом SiO: а – состав 75 об.% TiC/25 об.% Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>; б – состав 86 об.% TiC/14 об.% Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>; в – состав 97 об.% TiC/3 об.% Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

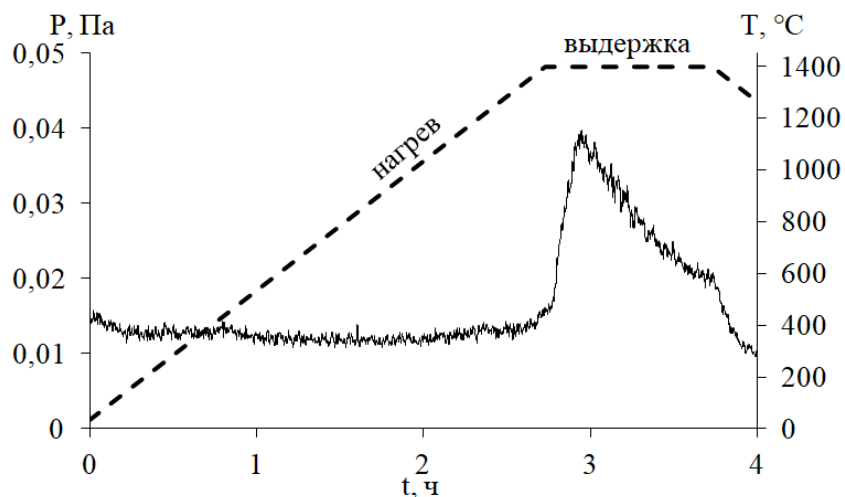


Рисунок 4.2 – Кривая изменения давления в вакуумной камере в ходе силицирования порошков TiC газом SiO в реакторе «Д».

В ходе протекания реакции силицирования наблюдался характерный рост давления в вакуумной камере в интервале температур 1000-1200°C, который связан с процессами газообразования (рисунок 4.2). 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. Согласно реакции 3.4, основным газообразным продуктом является газ CO.

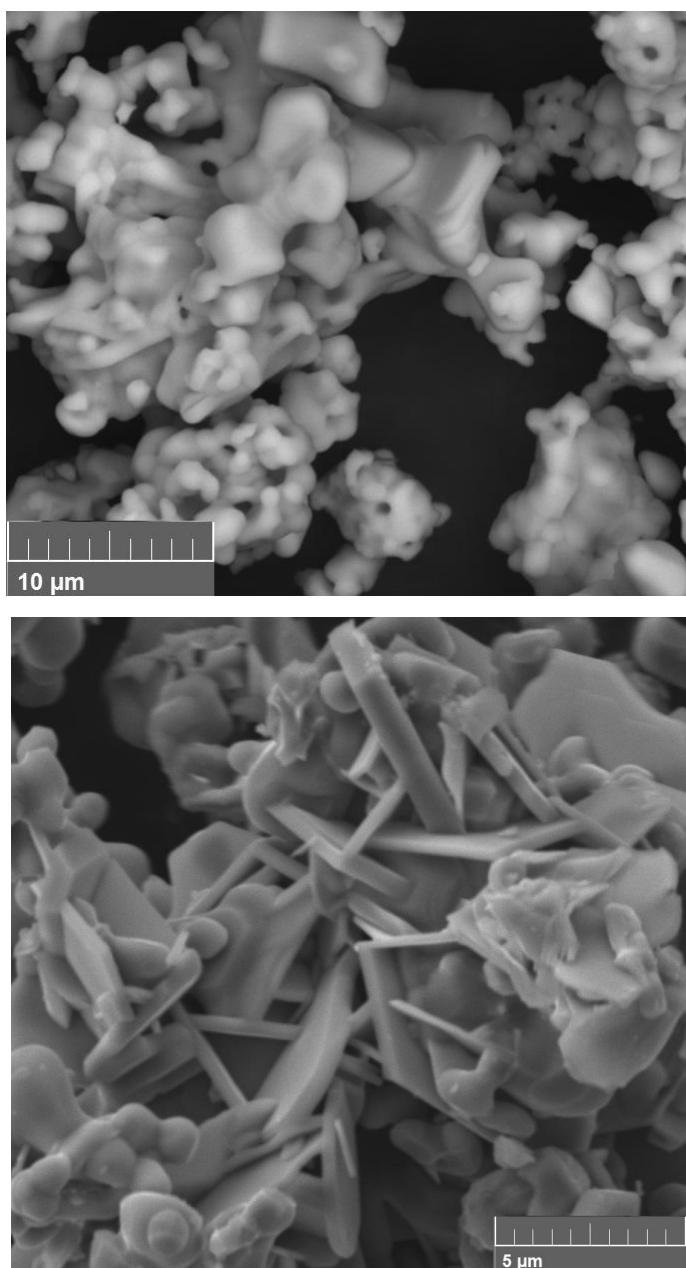


Рисунок 4.3 – Микроструктура порошка TiC после силицирования газом SiO.

Микроструктура порошка карбида титана TiC после силицирования в газовой атмосфере SiO представлена на рисунке 4.3. Зёрна порошка TiC после силицирования становятся существенно более округлыми и спёкшимися между собой. Представленные данные показывают, что наблюдается характерный рост фазы карбидосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  в виде ступенчатых послойных крупных частиц с характерной слоистостью, присущей MAX фазам. Образованные кремнийсодержащие фазы достаточно равномерно распределены по всему исследуемому материалу, при этом рост частиц этих фаз в ходе силицирования происходил непосредственно на поверхности частиц карбида титана.

#### 4.2 Силицирование порошков ZrC газом SiO

Эксперименты по высокотемпературному силицированию порошков карбида циркония ZrC газом SiO проводили в двух лабораторных реакторах: в реакторе полузакрытого типа «Г» и в реакторе «Д».

Таблица 4.1 – Данные весового и рентгенофазового анализов порошков ZrC после силицирования газом SiO.

Масса ZrC, г				Масса Si+SiO <sub>2</sub> , г		Фазовый состав (по данным РФА), об.%		№
До силицирования	После силицирования	$\delta m$ , %	$\alpha$ , %	До силицирования	После силицирования	ZrC	ZrSi	
Реактор «Г»								
34.000	34.200	0.5	3.2	0.8	0.40	95	5	
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
$\delta m$ , % - относительное увеличение массы порошков ZrC; $\alpha$ , % - степень силицирования порошков ZrC								

В результате силицирующей обработки газом SiO наблюдалось увеличение массы порошков ZrC. С увеличением загрузки реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub> прибавка массы образцов линейно возрастала. По результатам взвешивания для них было рассчитано относительное увеличение массы ( $\delta m$ ) (таблица 4.1). Эта

величина напрямую связана со степенью протекания реакции силицирования карбида циркония газом SiO и может быть использована в качестве количественной характеристики степени силицирования. Зависимости относительной прибавки массы ( $\delta m$ ) для образцов КЦ1 – КЦ3 от общего количества SiO, образовавшегося в ходе термической обработки, представлены на рисунке 4.4.

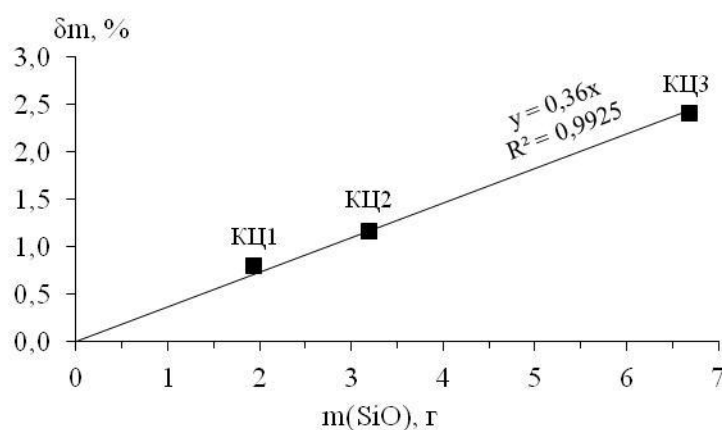


Рисунок 4.4 – График относительного увеличения массы образцов карбида циркония ( $\delta m$ ) в зависимости от массы SiO, образовавшегося в ходе термической обработки.

Рентгенограммы порошков ZrC после силицирования в газовой атмосфере SiO представлены на рисунке 4.5; фазовый состав продуктов приведён в таблице 4.1. Представленные данные указывают, что в результате силицирования порошков карбида циркония в газовой атмосфере SiO при температуре 1400°C происходит образование бескислородного кремнийсодержащего соединения – силицида циркония ZrSi. Количественное содержание силицида циркония в образцах закономерно возрастало с увеличением загрузки реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub>. Интенсивность пиков фазы ZrSi на рентгенограммах закономерно возрастает с увеличением содержания силицида в образце. При силицировании порошков ZrC максимальное содержание ZrSi составило 20 об.% (образец КЦ3).

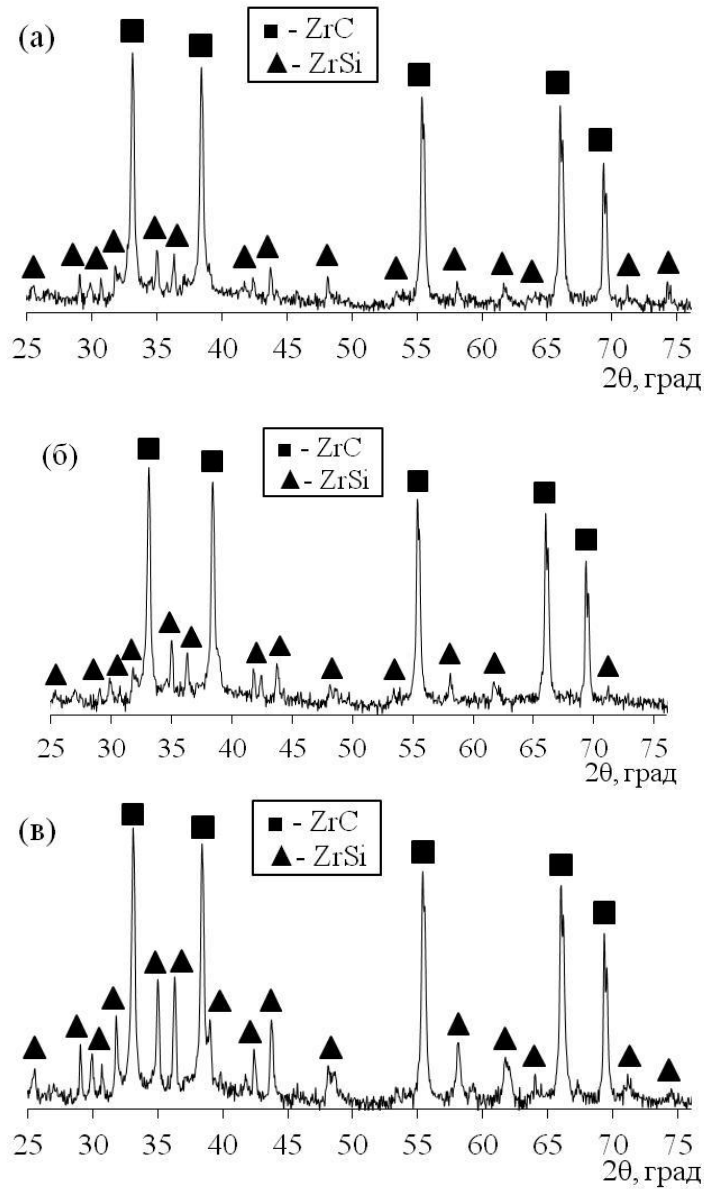


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы порошков ZrC после силицирования: а – образец КЦ1, б – образец КЦ2, в – образец КЦ3.

На рисунке 4.6 представлена микроструктура исходного порошка карбида циркония до силицирования газом SiO. Зёрна порошка ZrC имеют вид агломератов размером 2 – 3 мкм, хорошо различимых между собой.

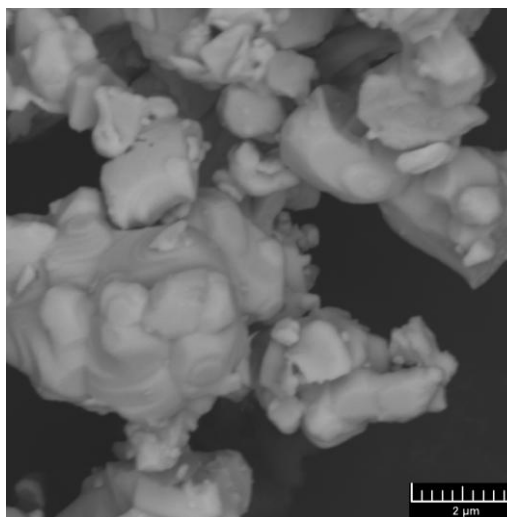


Рисунок 4.6 – Микроструктура исходного порошка  $ZrC$  до силицирования.

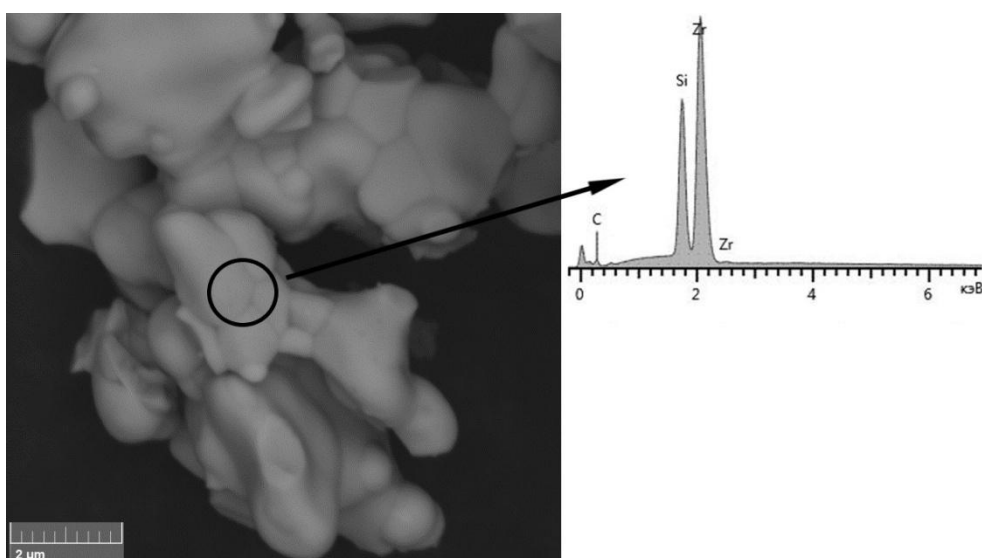


Рисунок 4.7 – Микроструктура и EDX-спектр порошка  $ZrC$  после силицирования газом  $SiO$  (образец КЦ1).

После силицирования газом  $SiO$  микроструктура порошка  $ZrC$  претерпевает заметные изменения. Даже небольшое силицирование оказывает влияние на морфологию зёрен порошка карбида циркония (рисунок 4.7, образец КЦ1) вследствие чего зёрна становятся более округлыми, заплывчатыми, менее агломерированными, и заметно покрываются бескислородной кремнийсодержащей фазой, идентифицированной методом EDX как силицид циркония  $ZrSi$ . Более глубокое силицирование порошков карбида циркония

приводит к тому, что зёрна  $ZrC$  полностью покрываются силицидной фазой и становятся неотличимыми между собой (рисунок 4.8, образец КЦ3). EDX-картирование также показало наличие обширных областей с высоким содержанием кремния в порошках карбида циркония, прошедших силицирующую обработку, что подтверждает образование силицидных фаз в этих образцах. Силицидная фаза присутствовала в образце в виде отдельных небольших частиц округлой формы на поверхности агломератов, образованных частицами  $ZrC$ .

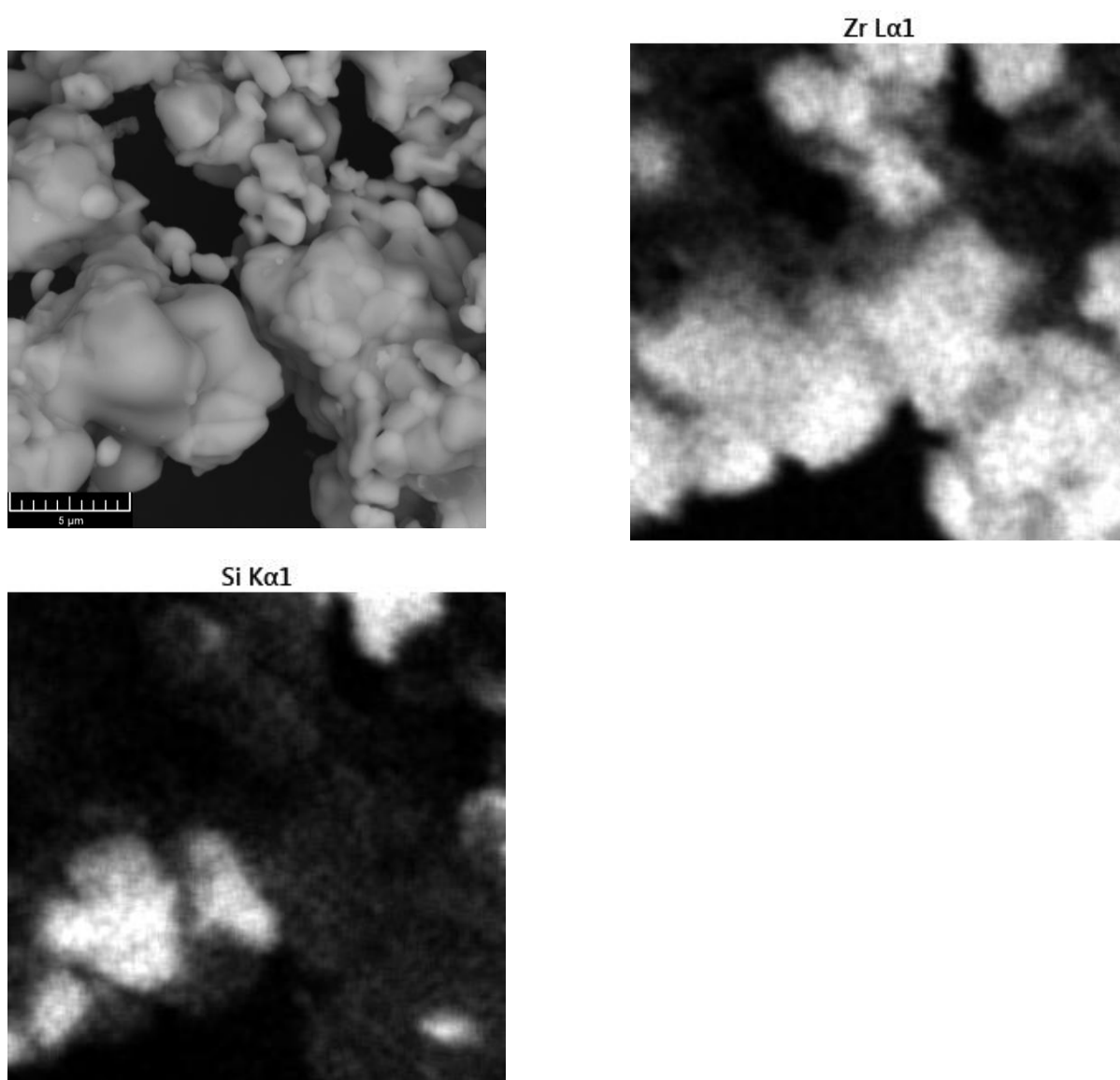


Рисунок 4.8 – Микроструктура и EDX-картирование по элементам порошка  $ZrC$  после силицирования газом  $SiO$  (образец КЦ3).

На рисунке 4.9 представлены кривые изменения давления в вакуумной камере, полученные в ходе силицирования порошков ZrC, а также смеси Si+SiO<sub>2</sub> без загрузки карбида – холостой эксперимент. Как и в случае с карбидами титана и тантала, на кривых барограммы наблюдался характерный рост давления в интервале температур 1350-1400°C, который связан с процессами газообразования. Рост давления, измеренный в ходе экспериментов по силицированию порошков ZrC, достигал величины 0.025-0.035 Па.

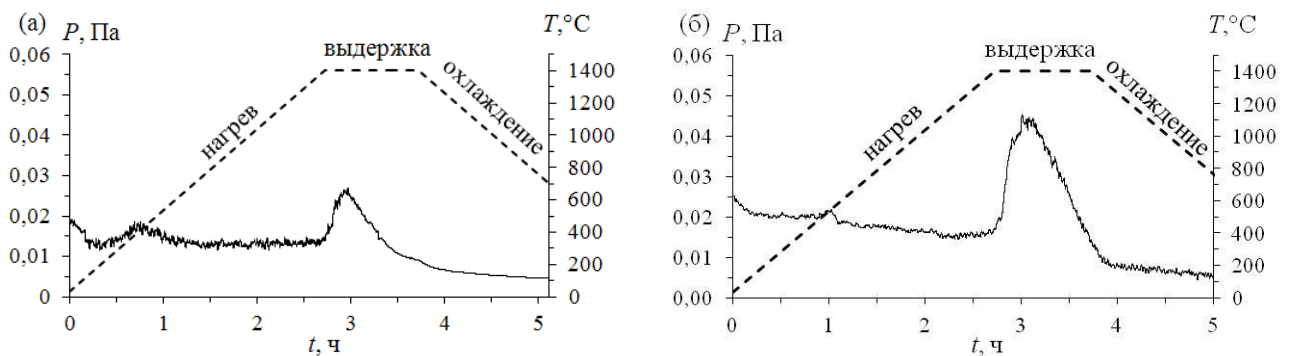


Рисунок 4.9 – Кривые изменения давления в вакуумной камере в ходе силицирования: а – холостой эксперимент без загрузки порошков ZrC, б – образец КЦЗ.

Химическое взаимодействие газа SiO с карбидом циркония ZrC сопровождается образованием газообразного продукта. С высокой степенью уверенности можно считать, что газообразным продуктом взаимодействия был газ CO. Возможность образования при этих условиях газа CO<sub>2</sub> исключено, т.к. согласно термодинамическим данным о фазовых равновесиях газ – твёрдое тело в системе Zr–C–O, в условиях вакуума парциальное давление CO<sub>2</sub> над карбидами на несколько порядков ниже, чем парциальное давление CO [164, 165].

Исходя из представленных экспериментальных данных, можно заключить, что силицирование порошков ZrC в газовой атмосфере SiO протекало в соответствии с реакцией:





Согласно уравнению реакции 4.1 полная конверсия карбида циркония ZrC в силицид должна сопровождаться увеличением массы образцов ( $\delta m_{\max}$ ) на 15.50%. Исходя из этого, степень протекания этой реакции ( $\alpha$ ) можно оценить как процентное отношение наблюдаемой в ходе эксперимента прибавки массы образцов к  $\delta m_{\max}$ :

$$\alpha = \frac{\delta m}{\delta m_{\max}} \cdot 100\%.$$

Соответствующие значения  $\alpha$  для всех образцов приведены в таблице 4.1. Достигнутая в работе степень силицирования порошков карбида циркония ZrC составила около 16%. Следует отметить, что наблюдается хорошая корреляция между значениями  $\alpha$ , полученными из данных весового анализа, и фазовым составом образцов, полученным по данным РФА.

Температурные зависимости изменений стандартной свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_p^\circ$ ) и константы равновесия ( $K_p$ ) для реакции 4.1 показаны на рисунках 4.10 и 4.11, соответственно.

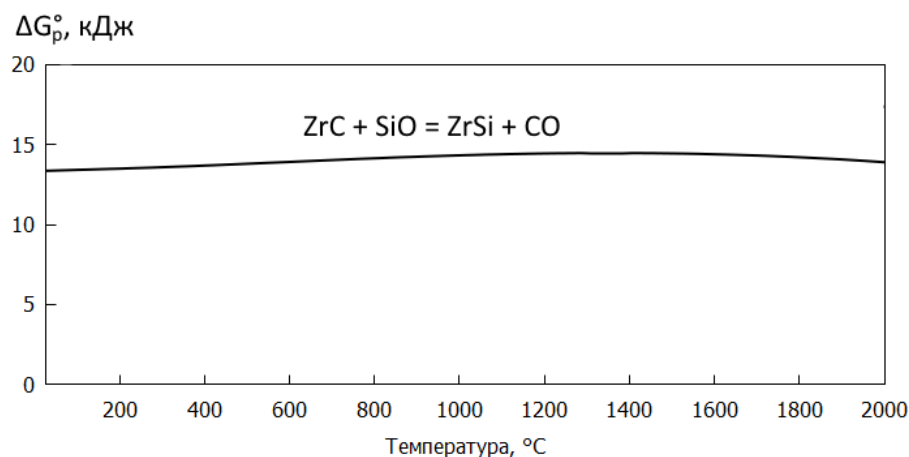


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_p^\circ$  для реакции 4.1.

Анализ зависимости на рисунке 4.10 показал, что в стандартных условиях протекание реакции 4.1 невозможно, поскольку во всём рассмотренном температурном интервале  $\Delta G_p^\circ > 0$ . Однако в данной работе парциальные давления газовых компонентов, участвующих в реакциях, могли существенно

отличаться от стандартных давлений. В этом случае термодинамическим критерием возможности протекания реакций является условие:

$$\frac{P_{CO}}{P_{SiO}} < K_p.$$

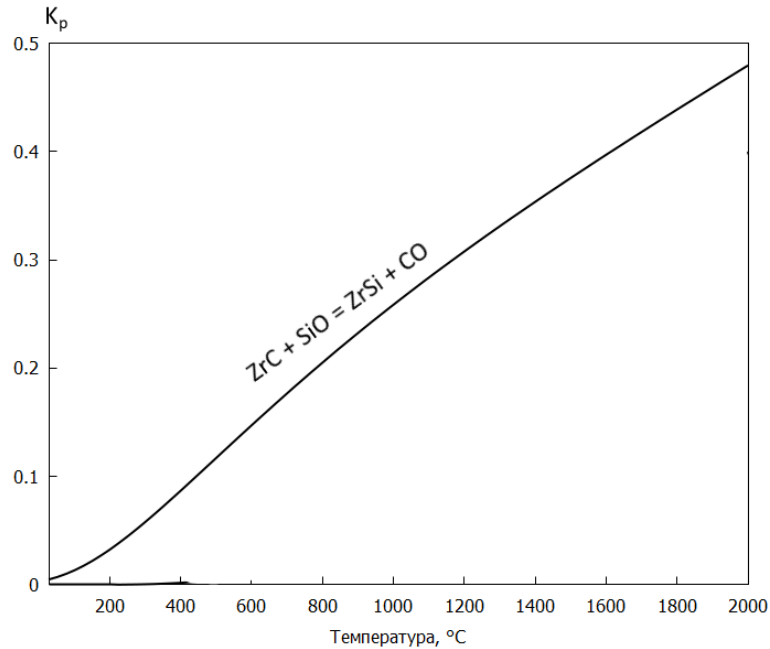


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость константы равновесия  $K_p$  для реакции 4.1.

Согласно рисунку 4.11, при температуре  $1400^{\circ}\text{C}$  константа равновесия реакции 4.1 равна 0.35. Отсюда следует, что для силицирования карбида циркония газом SiO по реакции 4.1 необходимо, чтобы парциальное давление CO не превышало 35% от парциального давления SiO. Очевидно, что указанные условия могли быть достаточно легко реализованы в представленных нами экспериментах, поскольку использованная схема силицирования предполагала постоянное генерирование газа SiO в ходе термической обработки, а также обеспечивала отвод газов через технологические зазоры, что не позволяло CO накапливаться в реакционной зоне. Таким образом, возможность протекания реакции 4.1 в ходе силицирующей обработки газом SiO следует считать термодинамически обоснованной.

Таким образом, на основании представленных экспериментальных данных установлено, что термическая обработка порошков ZrC в газовой атмосфере SiO

при температуре 1400°C приводит к их силицированию. В результате силицирования на поверхности порошков карбида циркония образуется бескислородное кремнийсодержащее соединение – моносилицид циркония ZrSi. Количественное содержание силицида напрямую зависит от исходной загрузки реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub>, т.е. от суммарного количества газа SiO, поступившего в реакционную зону в ходе силицирования. В целом процессы силицирования порошков ZrC в газовой атмосфере SiO можно описать реакцией 4.1. Достигнутая степень силицирования составила около 16%.

### 4.3 Силицирование порошков TaC газом SiO

Эксперименты по высокотемпературному силицированию порошков карбида тантала TaC газом SiO проводили в лабораторном реакторе «Д». В таблице 4.2 приведены массы реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub> до и после термической обработки, массы порошков TaC до и после силицирования, значения относительного увеличения массы порошков TaC после силицирования, степень силицирования порошков TaC.

Таблица 4.2 – Данные весового анализа при силицировании порошков TaC.

Образец силицирования	Масса TaC, г				Масса Si+SiO <sub>2</sub> , г		№
	До силицирования	После силицирования	Δm, %	α, %	До силицирования	После силицирования	
Реактор «Д»							
КТ-I	25.000	25.104	0.4	5.1	2.0	0.1	КТ1
	25.000	25.187	0.8	9.0	3.5	0.5	КТ2
	25.000	25.405	1.6	19.5	8.0	1.4	КТ3
КТ-II	25.000	25.623	2.5	30.0	8.0	1.0	КТ4
Δm, % - относительное увеличение массы порошков TaC; α, % - степень силицирования порошков TaC							

В результате силицирующей обработки газом SiO наблюдалось увеличение массы порошков TaC. С увеличением загрузки реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub> прибавка массы образцов линейно возрастала. По результатам взвешивания для них было рассчитано относительное увеличение массы (Δm) (таблица 4.2). Эта

величина напрямую связана со степенью протекания реакции силицирования карбида тантала газом SiO и может быть использована в качестве количественной характеристики степени силицирования. Зависимости относительной прибавки массы ( $\delta m$ ) для образцов TaC от общего количества SiO, образовавшегося в ходе термической обработки, представлены на рисунке 4.12.

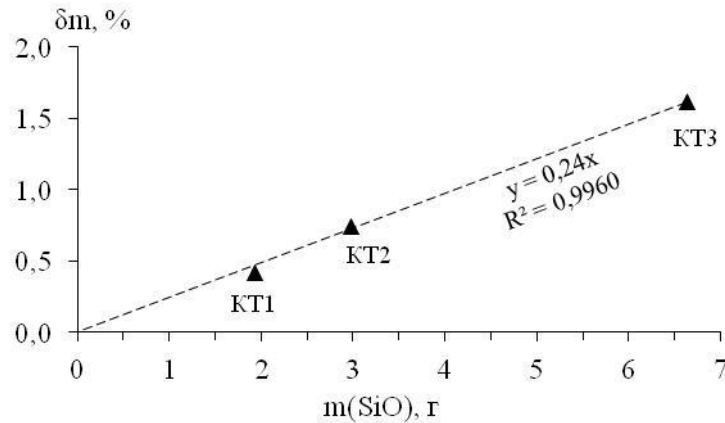
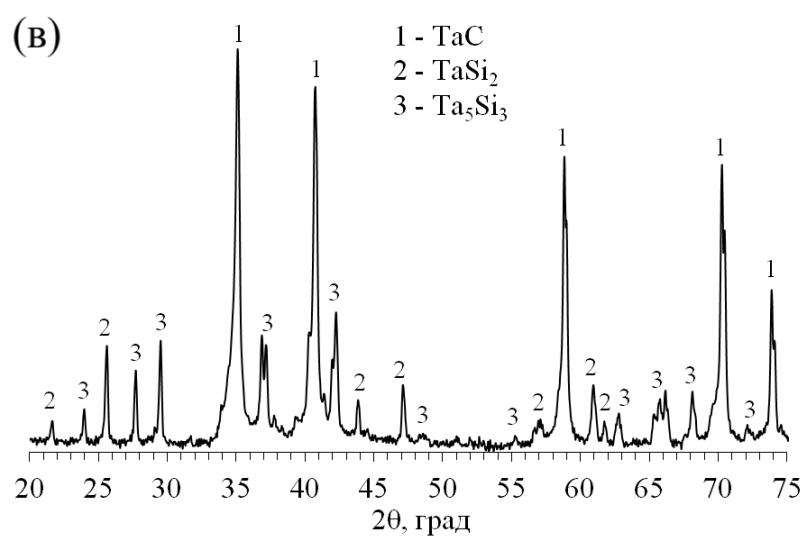
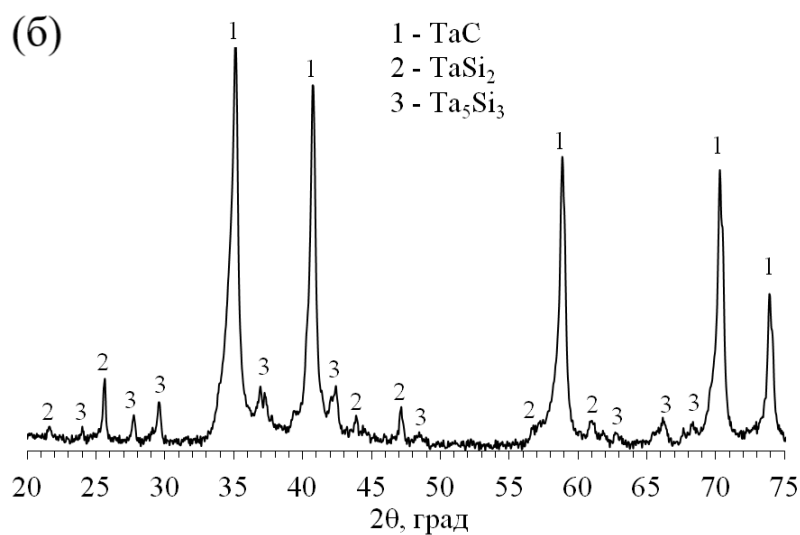
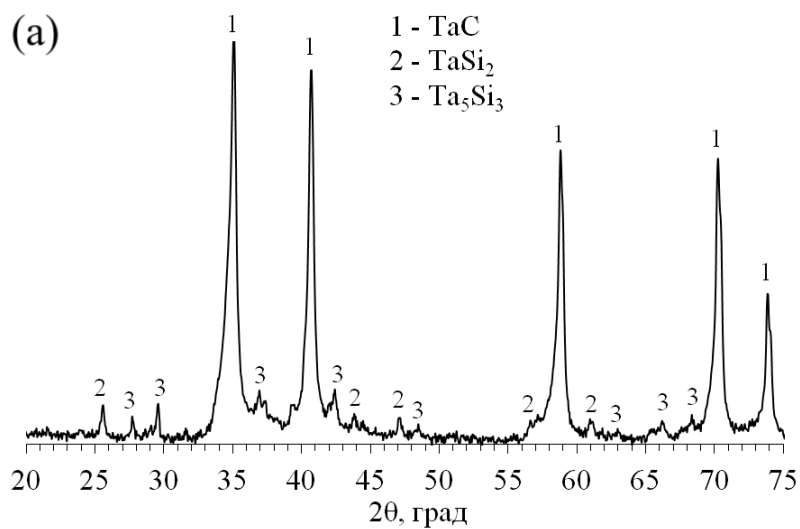


Рисунок 4.12 – График относительного увеличения массы образцов TaC ( $\delta m$ ) в зависимости от общего количества SiO, образовавшегося в ходе термообработки.

Рентгенограммы порошков карбида тантала после силицирования газом SiO представлены на рисунке 4.13, фазовый состав образцов, определённый по данным рентгеновской дифрактометрии, приведён в таблице 4.3. Представленные данные указывают, что в результате силицирования порошков карбида тантала в газовой атмосфере SiO при температуре 1400°C происходит образование бескислородных кремнийсодержащих соединений – силицидов тантала  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TaSi}_2$ . Количественное содержание силицидов тантала напрямую зависит от исходной загрузки реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub>, т.е. от количества газа SiO, поступившего в реакционную зону в ходе силицирования. Содержание силицидов в продуктах закономерно возрастает с увеличением загрузки реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub>. Интенсивность пиков фаз  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TaSi}_2$  на рентгенограммах закономерно возрастает с увеличением содержания соответствующих силицидов в образце.

Максимальное содержание силицидов тантала в продуктах силицирования составило около 30 об.%.



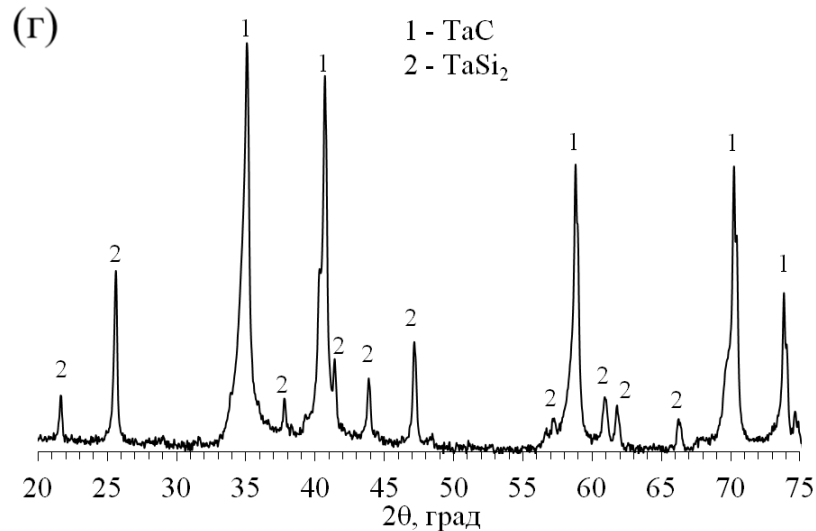


Рисунок 4.13 – Рентгенограммы порошков TaC после силицирования: а – образец КТ1, б – образец КТ2, в – образец КТ3, г – образец КТ4.

Таблица 4.3 – Фазовый состав порошков TaC после силицирования в газовой атмосфере SiO.

Образец	Фазовый состав порошков карбида тантала после силицирования (по данным РФА), об.%		
	TaC	TaSi <sub>2</sub>	Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
КТ1	91	4	5
КТ2	78	7	15
КТ3	70	10	20
КТ4	70	30	-

Микроструктура порошков карбида тантала TaC до и после силицирования в газовой атмосфере SiO, а также результаты EDX-картирования и EDX-анализа этих порошков представлены на рисунках 4.14 – 4.16. Зёрна порошка TaC после силицирования становятся существенно более округлыми и спёкшимися между собой по сравнению с зёрнами исходного порошка TaC, 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 карбида тантала, прошедших силицирующую обработку, что подтверждает образование силицидных фаз в этих образцах. Так, в образце КТ3 содержание кремния на поверхности зёрен достигает 50 ат.%. Представленные данные показывают, что

силицидные фазы достаточно равномерно распределены по всему исследуемому материалу, при этом рост частиц силицидных фаз в ходе силицирования происходил непосредственно на поверхности частиц карбида тантала.

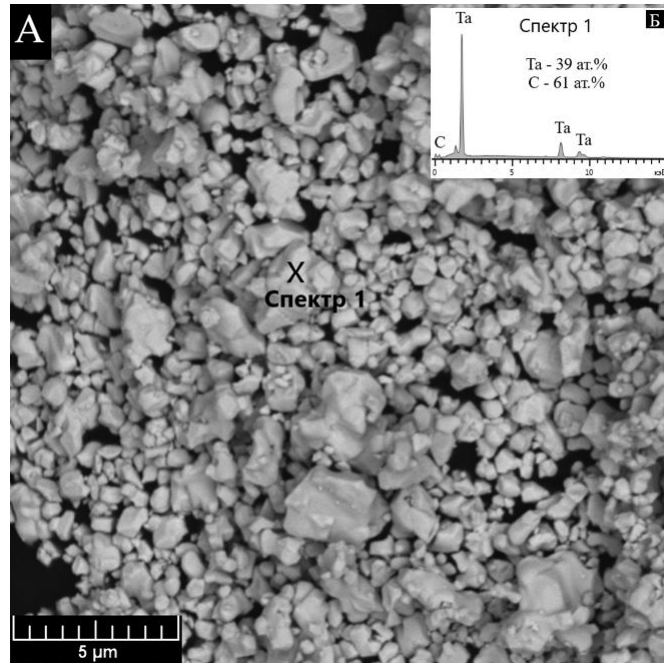


Рисунок 4.14 – Микроструктура и EDX-спектр порошка TaC до силицирования (образец КТ-1).

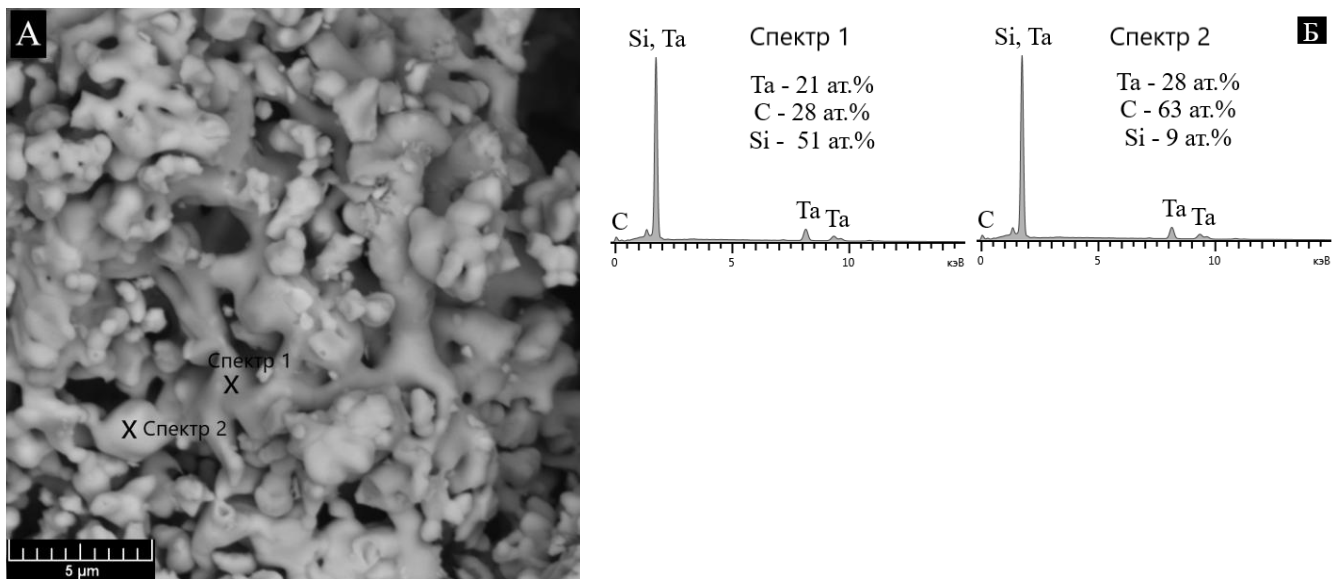
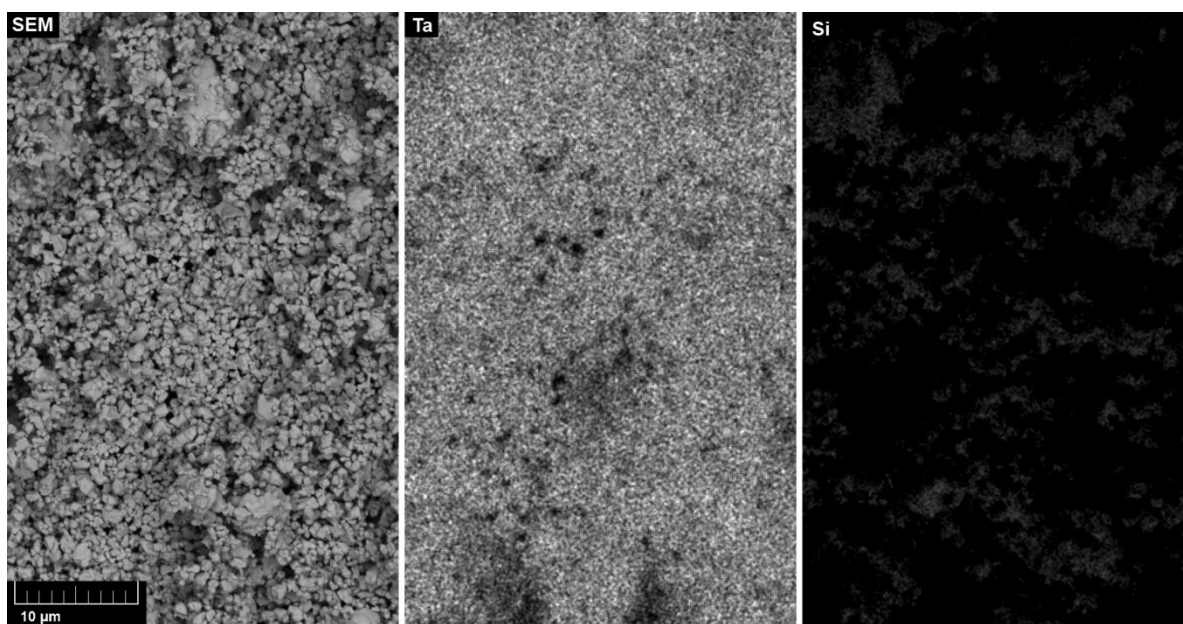


Рисунок 4.15 – Микроструктура и EDX-спектр порошка TaC после силицирования (образец КТ3): а – СЭМ-изображение, б – EDX-спектр и элементный состав в точках.

a)



б)

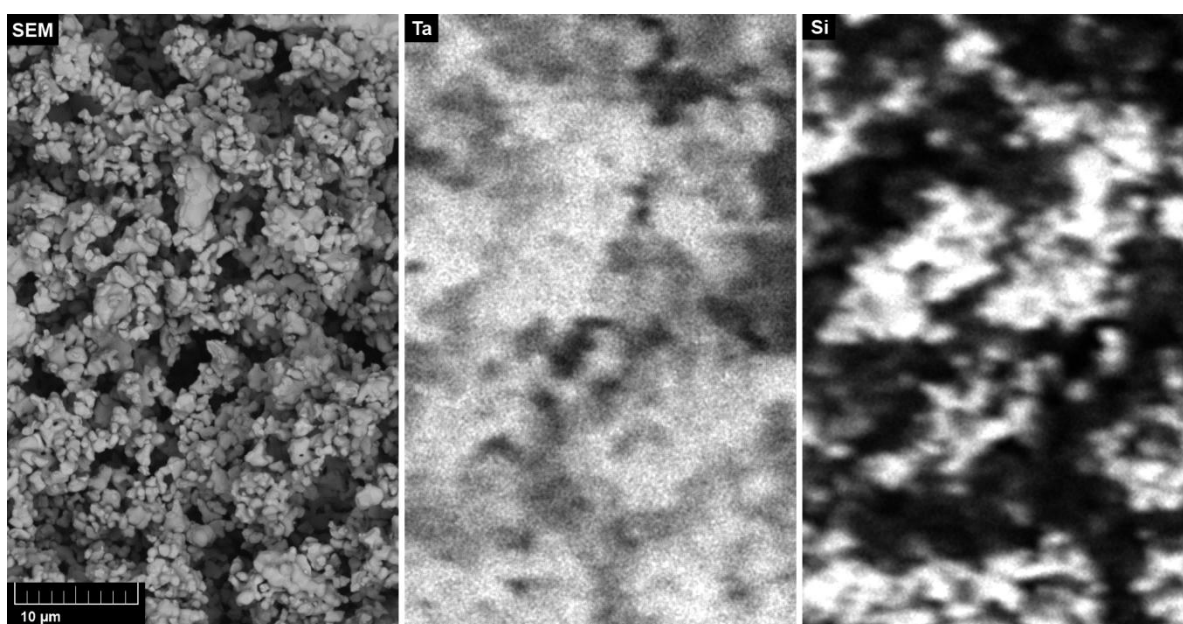


Рисунок 4.16 – Микроструктура и EDX-картирование порошков: а – порошок TaC до силицирования, б – порошок TaC после силицирования.

На рисунке 4.17 представлены кривые изменения давления в вакуумной камере, полученные в ходе силицирования порошков карбида тантала TaC, а также смеси Si+SiO<sub>2</sub> без загрузки карбида – холостой эксперимент. На всех кривых наблюдался характерный рост давления в интервале температур 1350-1400°C, который связан с процессами газообразования. Следует отметить, что в



холостом эксперименте рост давления был минимальным и составлял около 0.01 Па. Аналогичный рост давления, измеренный в ходе экспериментов по силицированию порошков карбида тантала, был существенно выше и достигал величины 0.025-0.035 Па.

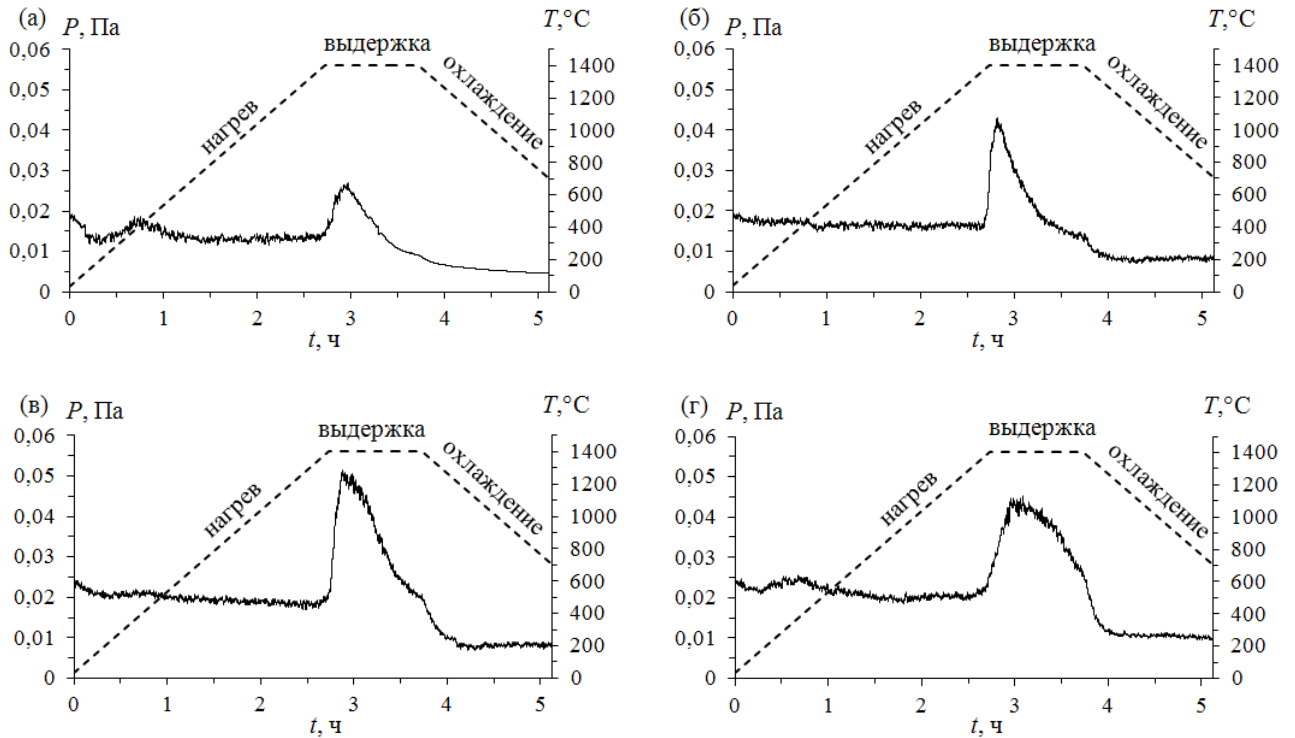
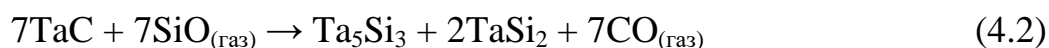


Рисунок 4.17 – Кривые изменения давления в вакуумной камере в ходе силицирования: а – холостой эксперимент без загрузки порошков TaC, б – образец КТ1, в – образец КТ2, г – образец КТ3.

Представленные данные позволяют сделать вывод, что в указанном интервале температур в результате химического взаимодействия газа SiO с карбидом тантала TaC происходило образование газообразного продукта. Поскольку силицирование образцов проводилось в условиях вакуумной откачки газов, с высокой степенью уверенности можно считать, что газообразным продуктом взаимодействия был CO. Возможность образования при этих условиях газа CO<sub>2</sub> следует исключить, так как согласно термодинамическим данным о фазовых равновесиях газ – твёрдое тело в системах Ta–C–O, в условиях вакуума парциальное давление CO<sub>2</sub> над карбидами на несколько порядков ниже, чем

парциально давление CO [166, 167]. Различный ход кривых давления на стадии изотермической выдержки связан с величиной загрузки реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub>. Чем больше была загрузка, тем дольше продолжалось силицирование, больше выделялось CO, и, соответственно, дольше длилась фаза восстановления давления в вакуумной камере до исходных значений.

Исходя из представленных экспериментальных данных, можно заключить, что силицирование порошков TaC в газовой атмосфере SiO протекало в соответствии с реакцией:

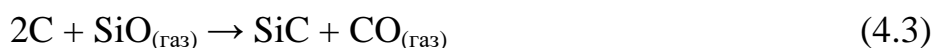


Согласно уравнению реакции 4.2 полная конверсия карбида TaC в силициды должна сопровождаться увеличением массы образцов ( $\delta m_{\text{max}}$ ) на 8.29%. Исходя из этого, степень протекания этой реакции ( $\alpha$ ) можно оценить как процентное отношение наблюдаемой в ходе эксперимента прибавки массы образцов к  $\delta m_{\text{max}}$ :

$$\alpha = \frac{\delta m}{\delta m_{\text{max}}} \cdot 100\%.$$

Соответствующие значения  $\alpha$  для всех образцов приведены в таблице 4.2. Достигнутая степень силицирования в случае TaC составила 30%. Следует отметить также, что наблюдается хорошая корреляция между значениями  $\alpha$ , полученными из данных весового анализа, и фазовым составом образцов, полученным по данным РФА.

Важно отметить, что в образцах КТ1 – КТ3 присутствовали два силицида тантала, тогда как образец КТ4, полученный силицированием предварительно подшихтованного углеродом порошка TaC (образец КТ-II), содержал только один силицидный продукт – TaSi<sub>2</sub>. Отсутствие фазы Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в КТ4 объясняется тем, что в ходе силицирования она полностью расходовалась в результате протекания двух побочных химических реакций. Сначала свободный углерод, содержащийся в образце КТ-II, вступал в реакцию с газом SiO с образованием карбида кремния SiC:



Далее, карбид кремния SiC взаимодействовал с силицидом тантала Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> по реакции:



Температурные зависимости изменений стандартной свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ_p$ ) и константы равновесия ( $K_p$ ) для реакции 4.2 показаны на рисунках 4.18 и 4.19, соответственно. Как видно из рисунка 4.18, в стандартных условиях протекание реакции 4.2 невозможно, поскольку во всём рассмотренном температурном интервале  $\Delta G^\circ_p > 0$ . Однако в данной работе парциальные давления газовых компонентов, участвующих в реакциях, могли существенно отличаться от стандартных давлений. В этом случае термодинамическим критерием возможности протекания реакций является условие:

$$\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{SiO}}} < K_p.$$

Согласно рисунку 4.19, при температуре 1400°C константа равновесия реакции 4.2 равна 0.18. Отсюда следует, что для силицирования TaC газом SiO по реакции 4.2 необходимо, чтобы парциальное давление CO не превышало 18% от парциального давления SiO. Очевидно, что указанные условия могли быть достаточно легко реализованы в представленных нами экспериментах, поскольку использованная схема силицирования предполагала постоянное генерирование газа SiO в ходе термической обработки, а также обеспечивала отвод газов через технологические зазоры, что не позволяло CO накапливаться в реакционной зоне. Таким образом, возможность протекания реакции 4.2 в ходе силицирующей обработки газом SiO следует считать термодинамически обоснованной.

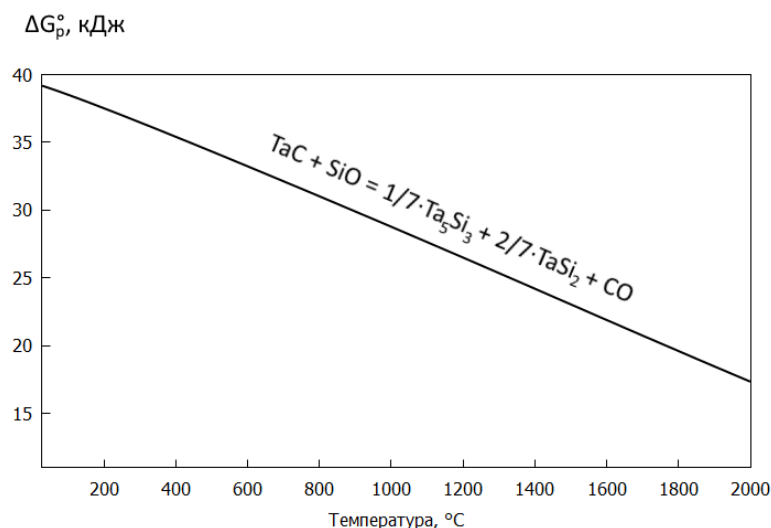


Рисунок 4.18 – Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}_p$  для реакции 4.2.

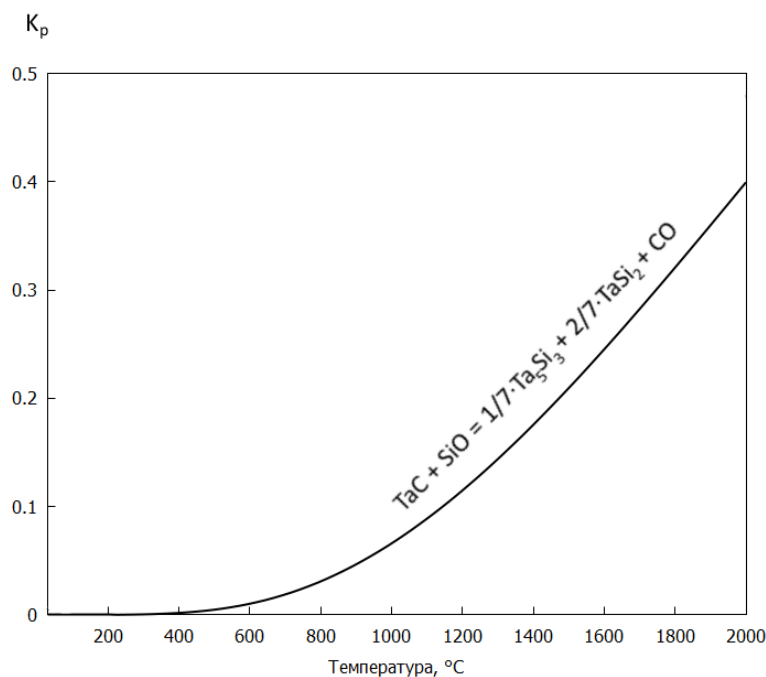


Рисунок 4.19 – Температурная зависимость константы равновесия  $K_p$  для реакции 4.2.

Таким образом, на основании представленных экспериментальных данных установлено, что термическая обработка порошков TaC в газовой атмосфере SiO при температуре 1400°C приводит к их силицированию. В результате силицирования на поверхности порошков карбида тантала образуются бескислородные кремнийсодержащие соединения – силициды тантала  $Ta_5Si_3$  и

TaSi<sub>2</sub>. Количественное содержание силицидов напрямую зависит от исходной загрузки реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub>, т.е. от суммарного количества газа SiO, поступившего в реакционную зону в ходе силицирования. В целом процессы силицирования порошков TaC в газовой атмосфере SiO можно описать реакцией 4.2. Достигнутая степень силицирования TaC составила около 30%.

#### 4.4 Силицирование порошков твердых растворов газом SiO

##### 4.4.1 Приготовление порошков твердых растворов

Карбидные порошковые смеси, содержащие твёрдые растворы (Ti,Ta)C, (Ta,Ti)C, (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C, были приготовлены путём многократного спекания порошковых смесей состава xTiC + (1-x)TaC (x = 0.2, 0.5, 0.8); xTiC + (1-x)ZrC (x = 0.2, 0.5) в условиях вакуума при температуре 1700°C. Составы порошковых карбидных смесей TiC-TaC и TiC-ZrC до и после термообработки представлены в таблице 4.4. Рентгенограммы образцов карбидных смесей TiC-TaC и TiC-ZrC, прошедших термообработку при 1700°C представлены на рисунке 4.20.

Таблица 4.4 – Составы карбидных смесей до и после термообработки.

Исходный состав карбидных смесей	Фазовый состав образцов после термообработки (по данным РФА), об.%				Обозначение образца
	Смесь TiC-TaC		Смесь TiC-ZrC		
	(Ti,Ta)C	(Ta,Ti)C	(Ti,Zr)C	(Zr,Ti)C	
0.2TiC+0.8TaC	-	100			I
0.5TiC+0.5TaC	6	94			II
0.8TiC+0.2TaC	80	20			III
0.2TiC+0.8ZrC			15	85	IV
0.5TiC+0.5ZrC			50	50	V

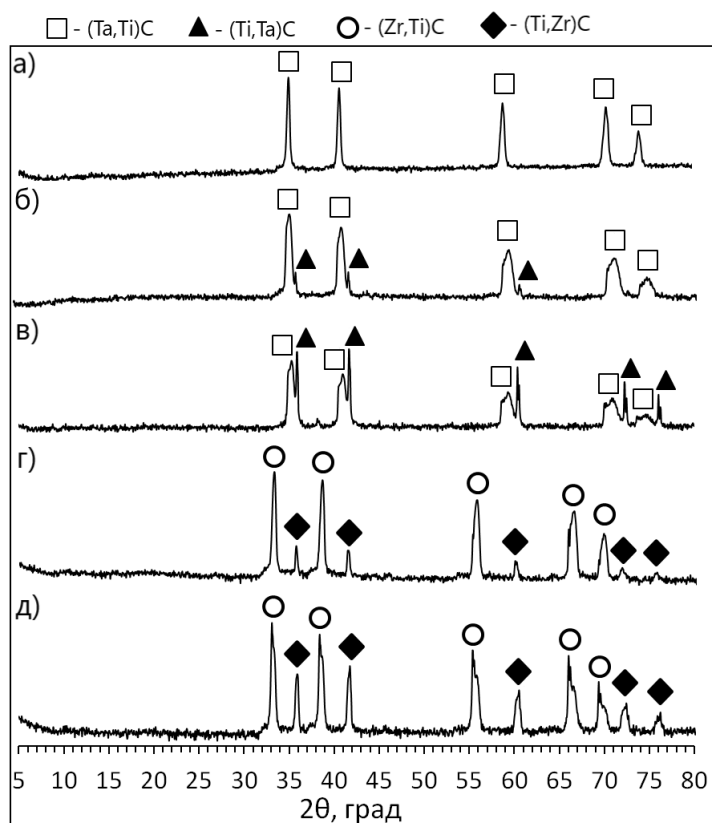


Рисунок 4.20 – Рентгенограммы образцов карбидных смесей TiC-TaC и TiC-ZrC, прошедших термообработку при 1700°C: а) I; б) II; в) III; г) IV; д) V.

Установлено, что в результате многократной термической обработки при 1700°C в порошковых смесях, содержащих пары индивидуальных карбидов, происходит образование следующих твёрдых растворов: 1) карбида тантала, допированного титаном (Ta,Ti)C; 2) карбида титана, допированного танталом (Ti,Ta)C; 3) карбида циркония, допированного титаном (Zr,Ti)C; 4) карбида титана, допированного цирконием (Ti,Zr)C. На рентгенограммах всех образцов наблюдается смещение и уширение рентгеновских пиков твёрдых растворов по сравнению с пиками соответствующих индивидуальных карбидов. Уширение пиков, особенно в дальней области углов  $2\theta$ , указывает на то, что в ходе продолжительного спекания смесей карбидов происходит внедрение атомов титана в кристаллическую решетку карбидов тантала и циркония с образованием твёрдых растворов. Смещение рентгеновских пиков это подтверждает. Так, рентгеновские пики твёрдых растворов на основе карбида титана (Ti,Ta)C и

(Ti,Zr)C смещены в сторону меньших углов  $2\theta$ , пики твердых растворов на основе карбидов тантала и циркония (Ta,Ti)C и (Zr,Ti)C смещены в сторону больших углов  $2\theta$ . Количественное содержание твердых растворов в образцах, рассчитанное по рентгеновским данным, зависит от исходного состава карбидных порошковых смесей и от взаимной растворимости титана в кристаллических решетках карбидов тантала и циркония.

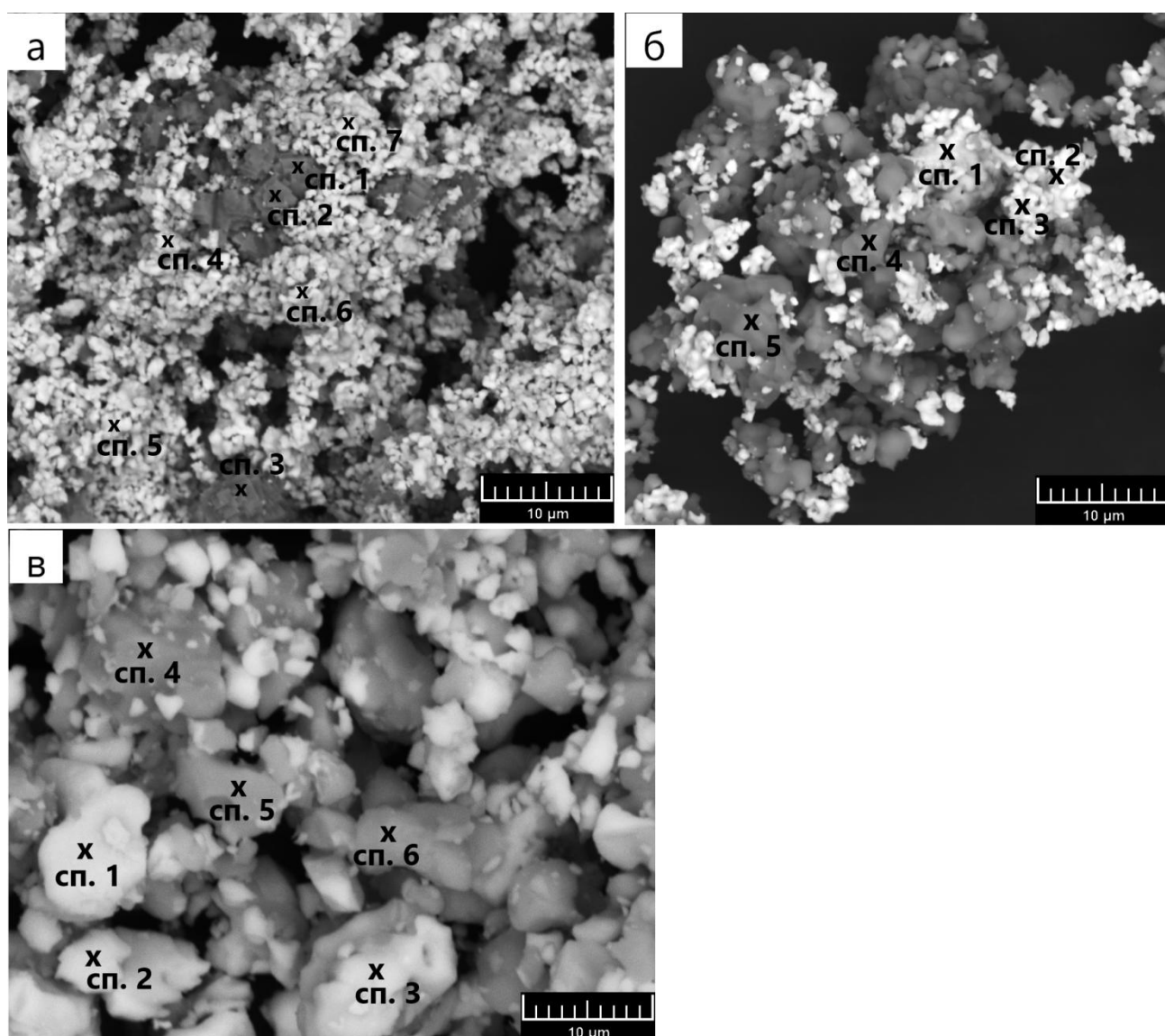


Рисунок 4.21 – Микроструктуры образцов карбидных смесей TiC-TaC и TiC-ZrC, прошедших термообработку при 1700°C: а) II, б) III, в) V.

Микроструктуры образцов карбидных смесей, прошедших термообработку при 1700°C, показаны на рисунке 4.21. Во всех образцах выявлен контраст фаз,

связанный с тем, что полученные карбидные порошки представляют собой смеси твердых растворов. Методом EDX установлено, что фаза, имеющая темный оттенок, это преимущественно твердые растворы на основе карбида титана –  $(\text{Ti},\text{Ta})\text{C}$  и  $(\text{Ti},\text{Zr})\text{C}$ . Фаза, имеющая светлый оттенок – это твердые растворы на основе карбида тантала  $(\text{Ta},\text{Ti})\text{C}$  либо карбида циркония  $(\text{Zr},\text{Ti})\text{C}$ . Количественное содержание элементов в образцах, идентифицированное методом EDX, представлено в таблице 4.5. В целом эти результаты согласуются с рентгеновскими данными.

Таблица 4.5 – Локальный элементный состав карбидных смесей  $\text{TiC-TaC}$  и  $\text{TiC-ZrC}$ , прошедших термообработку при  $1700^\circ\text{C}$ .

Образец	№ спектра	Элементный состав, ат.%			
		Ti	Ta	Zr	C
II	1	41	1	–	58
	2	44	1	–	55
	3	47	1	–	52
	4	16	17	–	67
	5	15	14	–	71
	6	17	19	–	64
	7	15	17	–	68
III	1	39	9	–	52
	2	10	22	–	68
	3	11	12	–	77
	4	35	1	–	64
	5	61	1	–	38
V	1	3	–	43	54
	2	7	–	26	67
	3	6	–	23	71
	4	34	–	2	64
	5	30	–	4	66
	6	29	–	2	69



#### 4.4.2 Силицирование приготовленных порошков твердых растворов

Полученные образцы (I – V), содержащие смеси твердых растворов (Ta,Ti)C и (Ti,Ta)C, (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C, были взяты для исследования процессов высокотемпературного силицирования газом SiO. Исходные массы образцов и порошковой смеси Si+SiO<sub>2</sub>, используемой в качестве источника SiO, представлены в таблицах 4.6 – 4.7.

Таблица 4.6 – Исходные массы компонентов для силицирования карбидных смесей (Ta,Ti)C и (Ti,Ta)C и их фазовый состав после силицирования.

№	Масса, г		Δm, %	Фазовый состав после силицирования (по данным РФА), об.%					№ после силицирования
	Образца	Смеси Si+SiO <sub>2</sub>		Смесь TiC-TaC					
				(Ta,Ti)C	(Ti,Ta)C	TaSi <sub>2</sub>	Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	
I	15.000	3.500	0.5	82	-	7	11	-	I-1
	25.000	7.000	1.3	70	-	10	20	-	I-2
II	25.000	3.500	0.7	90	6	2	2	-	II-1
	25.000	7.000	1.2	83	6	6	5	-	II-2
III	10.000	2.500	2.6	20	60	-	-	20	III-1
	10.000	5.000	3.4	18	57	-	-	25	III-2
	10.000	7.000	3.9	17	55	-	-	28	III-3

Δm – относительное увеличение массы порошков твердых растворов после силицирования в газовой атмосфере SiO

Таблица 4.7 – Исходные массы компонентов для силицирования карбидных смесей (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C и их фазовый состав после силицирования.

№	Масса, г		Δm, %	Фазовый состав после силицирования (по данным РФА), об.%			№ после силицирования
	Образца	Смеси Si+SiO <sub>2</sub>		Смесь TiC-ZrC			
				(Zr,Ti)C	(Ti,Zr)C	ZrSi	
IV	15.000	3.500	3.0	75	15	10	IV-1
	25.000	7.000	4.3	67	15	18	IV-2
V	20.000	3.500	3.8	47	48	5	V-1

Δm – относительное увеличение массы порошков твердых растворов после силицирования в газовой атмосфере SiO

В ходе проведения высокотемпературного силицирования наблюдалось изменение масс всех участвующих компонентов. Было установлено, что в результате термической обработки при  $1400^{\circ}\text{C}$  происходит уменьшение массы реакционной смеси  $\text{Si}+\text{SiO}_2$ , и в зависимости от её исходной загрузки потери массы составляли 95%. Весовой анализ карбидных смесей, содержащих твердые растворы, показал, что в результате силицирующей обработки газом  $\text{SiO}$  происходит увеличение массы образцов. По результатам весового анализа было рассчитано относительное увеличение массы образцов ( $\Delta m$ ). Эта величина связана с протеканием процессов силицирования и может быть использована в качестве характеристики степени силицирования. Установлено, что прибавка массы образцов зависит от исходной загрузки порошков и от исходной массы реакционной смеси  $\text{Si}+\text{SiO}_2$ . С увеличением исходной массы источника газа  $\text{SiO}$  прибавка массы карбидных смесей линейно возрастала. Это свидетельствует о том, что в ходе силицирующей термообработки образующийся газ  $\text{SiO}$  взаимодействовал с твердыми растворами.

Анализ фазового состава образцов после силицирования газом  $\text{SiO}$  показал, что в продуктах присутствовали только бескислородные кремнийсодержащие кристаллические фазы (рисунки 4.22-4.23, таблицы 4.6-4.7). В случае силицирования образцов I и II происходит образование силицидов тантала  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TaSi}_2$ , суммарное содержание которых достигает 30 об.% в зависимости от исходного состава карбидной смеси и от степени силицирования. В случае силицирования образца III, в котором содержание твердого раствора  $(\text{Ti},\text{Ta})\text{C}$  составляло 80 об.%, происходит образование карбидосилицида титана  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  без присутствия других силицидных фаз. Содержание  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  может достигать 28 об.% в зависимости от степени силицирования. Силицирование образцов IV и V в газовой атмосфере  $\text{SiO}$  приводит к образованию силицида циркония  $\text{ZrSi}$  независимо от состава твердых растворов. Количественное содержание фазы  $\text{ZrSi}$  в образцах IV и V после силицирования может достигать 20 об.% в зависимости от степени силицирования.

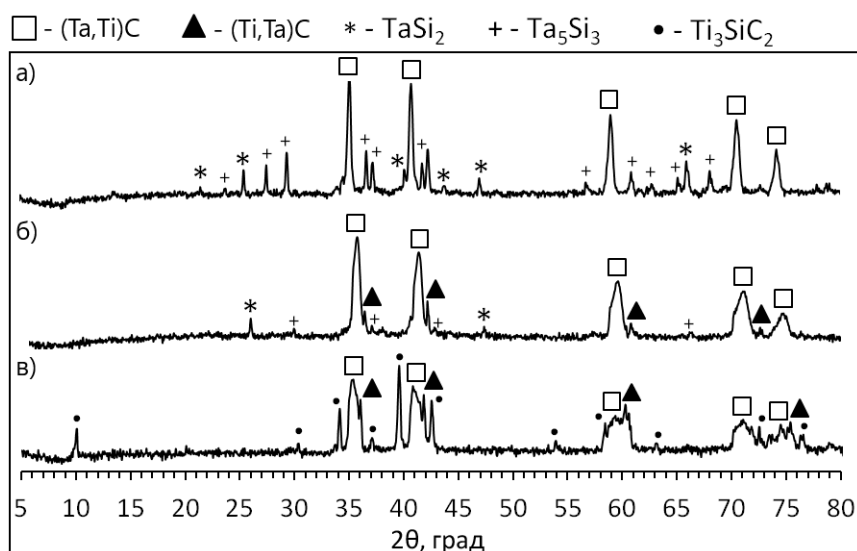


Рисунок 4.22 – Рентгенограммы образцов твердых растворов (Ta,Ti)C и (Ti,Ta)C после силицирования газом SiO: а) I-1, б) II-1, в) III-1.

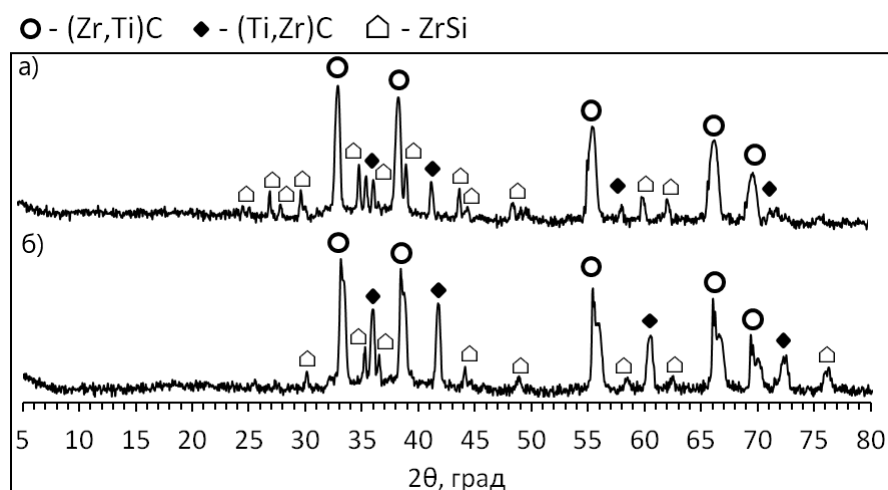


Рисунок 4.23 – Рентгенограммы образцов твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C после силицирования газом SiO: а) IV-1, б) V-1.

Полученные результаты согласуются с исследованиями по силицированию карбидов TiC, ZrC, TaC, в которых было показано, что высокотемпературное силицирование этих карбидов газом SiO сопровождается образованием МАХ фазы  $Ti_3SiC_2$ , силицидов тантала и циркония соответственно. В связи с этим ожидаемо было увидеть, что в ходе протекания процессов силицирования карбидных фаз будут образовываться смеси указанных продуктов. Однако, как

мы видим, это совсем не так. В случае силицирования карбидных фаз в системе TiC-TaC происходит образование либо силицидов тантала, либо МАХ фазы  $Ti_3SiC_2$  в зависимости от исходного состава и содержания твердых растворов (Ta,Ti)C и (Ti,Ta)C. Смеси карбидосилицида титана и силицидов тантала не образуется. В случае силицирования карбидных фаз в системе TiC-ZrC происходит образование только силицида циркония ZrSi, а МАХ фаза  $Ti_3SiC_2$  не образуется вообще, независимо от исходного состава и содержания твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C. Все это позволяет судить о селективном характере протекания процессов силицирования с участием газа SiO. На состав продуктов силицирования порошков твердых растворов в системах Ti-Ta-C и Ti-Zr-C оказывает влияние природа самого карбида и его содержание в карбидной смеси.

На рисунке 4.24 представлены микроструктуры образцов твердых растворов после силицирования в газовой атмосфере SiO. В таблице 4.8 представлены данные по локальному элементному составу в силицированных образцах. При исследовании образцов методом сканирующей электронной микроскопии в режиме отраженных электронов, дающем информацию о локальном составе по композиционному контрасту, кристаллические фазы, идентифицированные методом РФА хорошо различимы. Установлено, что в карбидных смесях, содержащих твердые растворы и прошедших силицирующую обработку газом SiO, присутствуют области с высоким содержанием кремния. Кремнийсодержащие фазы достаточно равномерно распределены по всему исследуемому материалу. При этом рост частиц, содержащих кремний, в ходе силицирования происходил непосредственно на поверхности карбидных частиц. После силицирования газом SiO микроструктура порошков карбидных фаз, содержащих твердые растворы, претерпевает заметные изменения. Силицирование оказывает влияние на морфологию зёрен порошков, вследствие чего карбидные зёрна становятся более округлыми и спёкшимися. Более глубокое высокотемпературное силицирование карбидных фаз приводит к тому, что зёрна образцов твердых растворов полностью покрываются силицидной фазой.

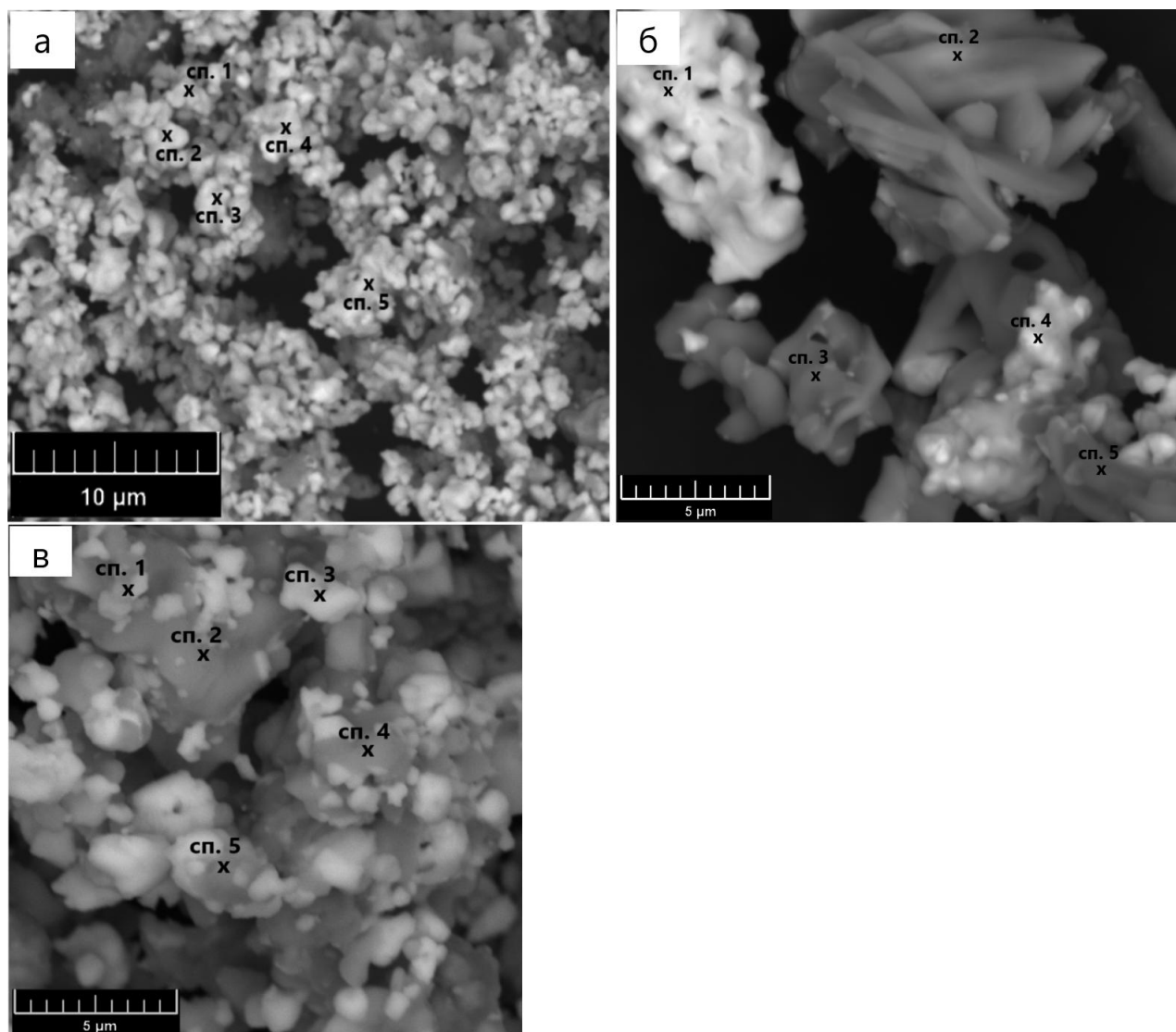


Рисунок 4.24 – Микроструктуры образцов твердых растворов после силицирования газом SiO: а) II-1; б) III-2; в) V-1.

Следует отметить, что морфология образца III, прошедшего силицирующую обработку газом SiO (образцы III-1 – III-3), существенно отличается от таковой других образцов. Например, на рисунке 4.25 представлена микроструктура образца III-2. По всем морфологическим и микроструктурным признакам кремнийсодержащая фаза имеет явную слоисто-пластинчатую форму и образуется в виде маленьких ступенек преимущественно на зернах фазы, содержащей карбид титана –  $(Ti, Ta)C$ . Известно, что такую микроструктуру имеют MAX фазы, к которым в том числе относится карбидосилицид титана  $Ti_3SiC_2$ , наличие которого было выявлено методом РФА.

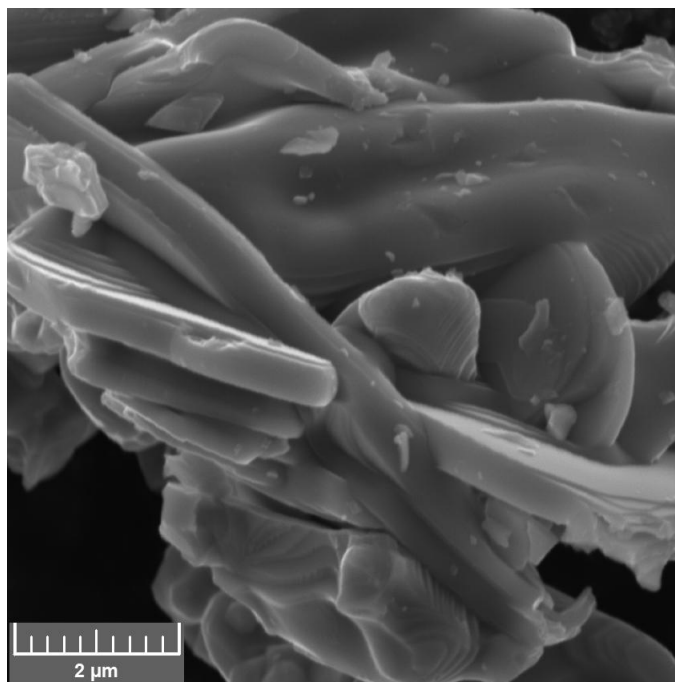


Рисунок 4.25 – Микроструктура образца III-2.

Таблица 4.8 – Локальный элементный состав образцов твердых растворов после силицирования газом SiO.

Образец	№ спектра	Элементный состав, ат.%				
		Ti	Ta	Zr	C	Si
II-1	1	17	14	–	65	4
	2	29	21	–	48	2
	3	14	20	–	60	6
	4	13	17	–	64	6
	5	12	14	–	68	6
III-2	1	31	14	–	52	3
	2	43	1	–	49	7
	3	22	1	–	76	1
	4	27	4	–	68	1
	5	20	1	–	78	1
V-1	1	20	–	9	70	1
	2	24	–	3	72	1
	3	6	–	20	73	1
	4	37	–	7	55	1
	5	22	–	5	72	1

Таким образом, на основании представленных экспериментальных данных установлено, что термическая обработка карбидных порошковых смесей,

содержащих твёрдые растворы  $(\text{Ti,Ta})\text{C}$ ,  $(\text{Ta,Ti})\text{C}$ ,  $(\text{Ti,Zr})\text{C}$  и  $(\text{Zr,Ti})\text{C}$ , газом  $\text{SiO}$  при температуре  $1400^\circ\text{C}$  приводит к их силицированию. Фазовый состав твердых растворов после силицирования газом  $\text{SiO}$  зависит от исходного состава карбидных смесей, т.е. процесс силицирования имеет селективный характер. Так, для образцов, содержащих до 50 мол. %  $\text{TiC}$  и  $\text{TaC}$ , характерно образование силицидов тантала  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TaSi}_2$ , а для образца, содержащего 80 мол. %  $\text{TiC}$  и 20 мол. %  $\text{TaC}$ , характерно образование карбидосилицида титана  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . В случае силицирования смеси твердых растворов  $(\text{Ti,Zr})\text{C}$  и  $(\text{Zr,Ti})\text{C}$  основным продуктом является силицид циркония  $\text{ZrSi}$ .

## ГЛАВА 5. СПЕКАНИЕ КАРБИДНЫХ ПОРОШКОВ

### 5.1 Спекание порошков TiC

Несилицированные и силицированные порошки карбида титана TiC с различным содержанием фазы  $Ti_3SiC_2$  спекали методом одноосевого горячего прессования при температуре  $1600^{\circ}C$  в течение 1 часа при механической нагрузке 25 МПа. Кривые скорости уплотнения порошка TiC до силицирования и химически модифицированного порошка TiC, полученные в ходе горячего прессования, представлены на рисунке 5.1. Установлено, что скорость уплотнения порошков после силицирования гораздо выше по сравнению таковой для несилицированного TiC. Скорость уплотнения таких порошков в ходе спекания в 3.5 раза выше, чем скорость уплотнения несилицированного TiC. Химически модифицированные порошки TiC начинают уплотняться в интервале температур  $1100-1200^{\circ}C$ , тогда как несилицированный порошок TiC начинает уплотняться при температурах на  $200^{\circ}C$  выше. На рисунке 5.2 представлен график уплотнения порошков TiC до силицирования и химически модифицированного порошка TiC. Как видно из графика, несилицированный порошок TiC уплотняется гораздо хуже по сравнению с химически модифицированным порошком TiC. 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 карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  в порошке карбида титана после силицирования. За счет своих свойств карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  придает порошкам карбида титана повышенную прессуемость и спекаемость, вследствие чего повышается и скорость уплотнения, и усадка химически модифицированных порошков карбида титана.



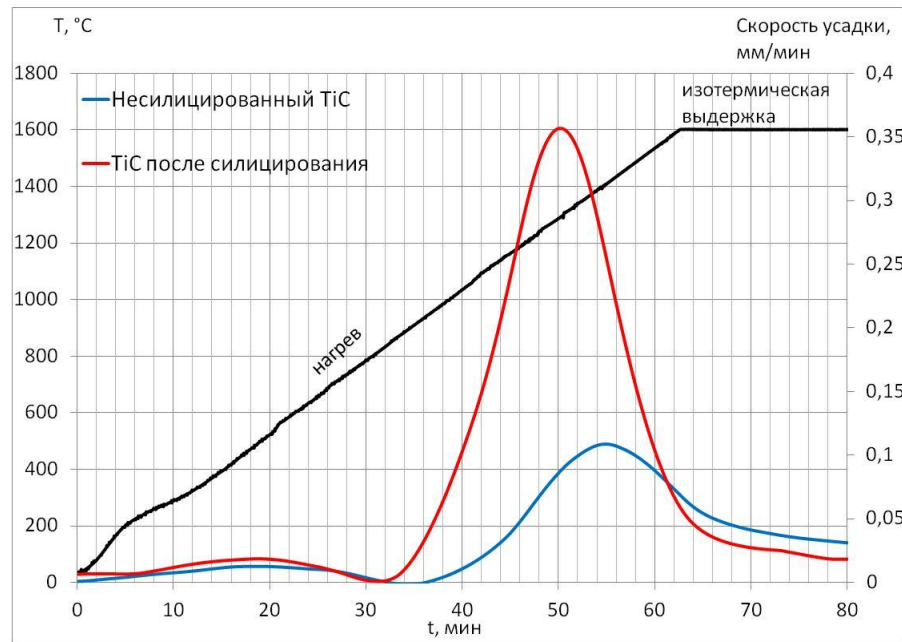


Рисунок 5.1 – График скорости уплотнения несилицированного и химически модифицированного порошка TiC.

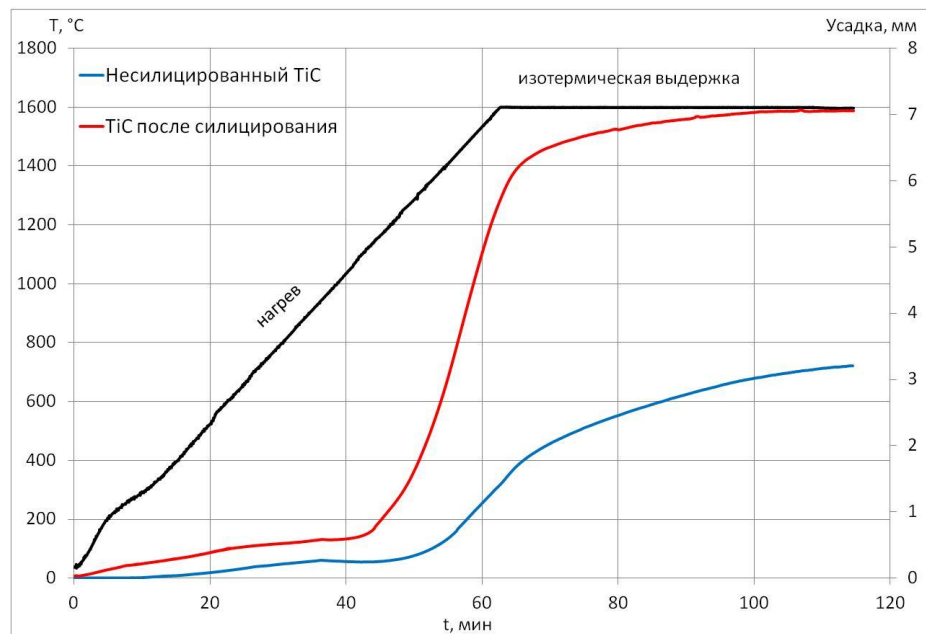


Рисунок 5.2 – График уплотнения несилицированного и химически модифицированного порошка TiC.

Микроструктура керамики, полученной из несилицированного и химически модифицированных порошков TiC методом горячего прессования, представлена на рисунке 5.3. Анализ микроструктуры показал, что образец несилицированного

порошка TiC практически не запрессовался, что хорошо согласуется с данными по кривым уплотнения (рисунок 5.1). В противовес этому, установлено, что керамика, полученная из химически модифицированных порошков TiC, имеет однотипную плотную микроструктуру с единичными изолированными порами размером около 1-5 мкм. Микроструктура керамики образована двумя фазами, имеющими различный оттенок, который заметен только в режиме BSE-съемки: фазой карбида титана TiC – темная, фазой  $Ti_3SiC_2$  – светлая. При этом заметно, что фаза карбидосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  образовала оболочку вокруг зерен карбида титана, заполнив тем самым пустоты между карбидными зёрнами. Наличие единичных остаточных пор свидетельствует, возможно, о нехватке приложенного давления и температуры. Но в сравнении с микроструктурой керамики, полученной без предварительной стадии силицирования, эффект от химического модифицирования вполне очевиден.

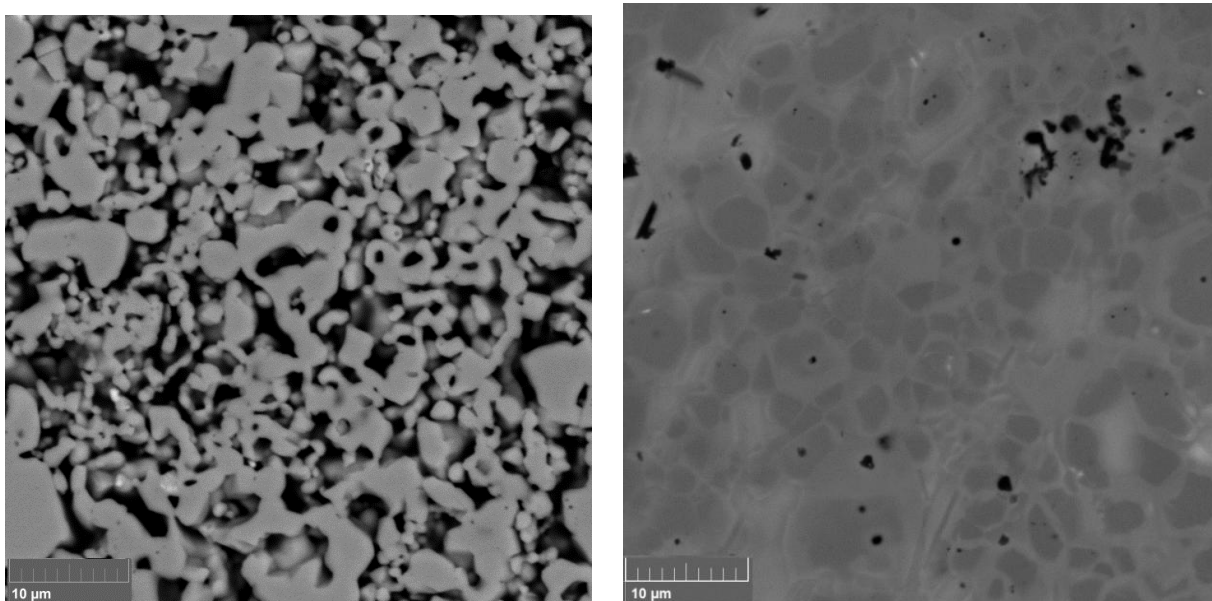


Рисунок 5.3 – Микроструктура (СЭМ) керамики после спекания несилицированного и силицированного TiC.

Этот образец керамики состава TiC/ $Ti_3SiC_2$ , полученный из химически модифицированного TiC, был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии совместно с высокоугловой кольцевой визуализацией темного поля

(HAADF). Анализ локального элементного состава картированием подтверждает наличие кремния по всей исследуемой области, и соотношение элементов Ti/Si/C позволяет судить о том, что это действительно фаза карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$ , сформированная вокруг карбидных зерен TiC (рисунок 5.4). Значительного перемешивания фаз на границах зерен не обнаруживается.

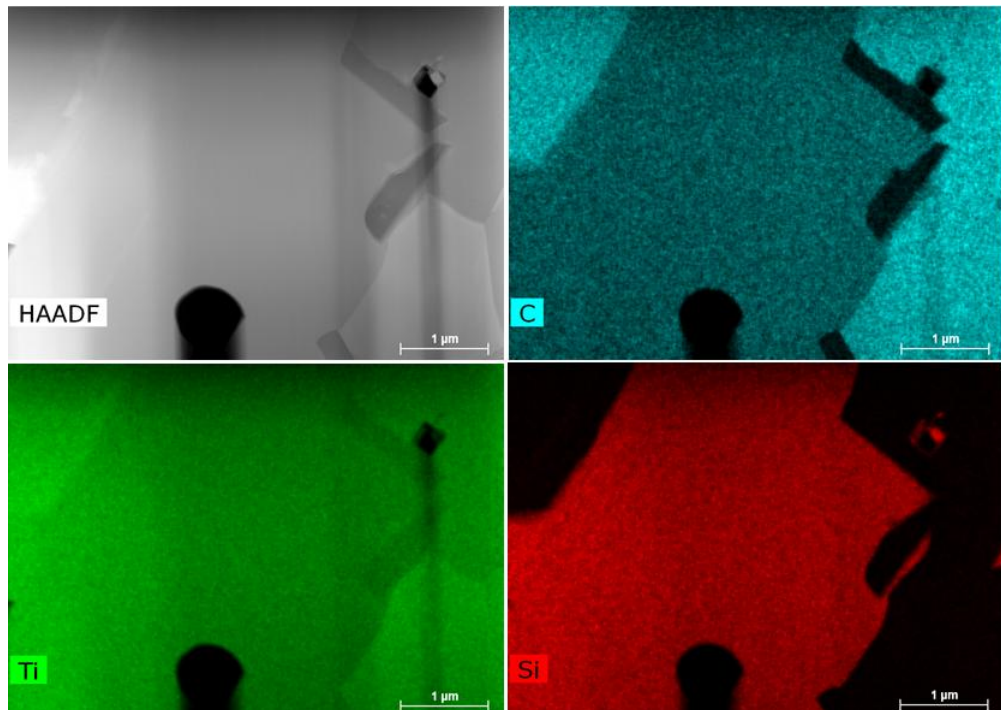


Рисунок 5.4 – Микроструктура (ПЭМ) и результаты картирования керамики, полученной из химически модифицированных порошков TiC.

Методом SAED-HAADF были получены дифракционные подтверждения кристаллических структур керамического образца, полученного из химически модифицированного порошка. Керамический образец состоит из двух фаз: TiC и  $Ti_3SiC_2$  (рисунки 5.5 и 5.6).

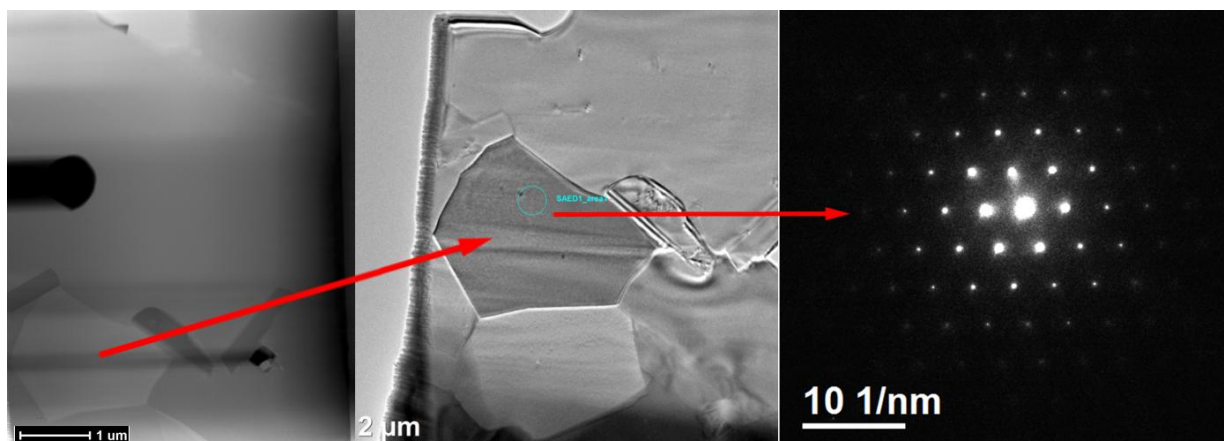


Рисунок 5.5 – Микроструктура и дифракционное изображение зерна  $\text{TiC}$ , находящегося в керамике  $\text{TiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (метод SAED-NAADF).

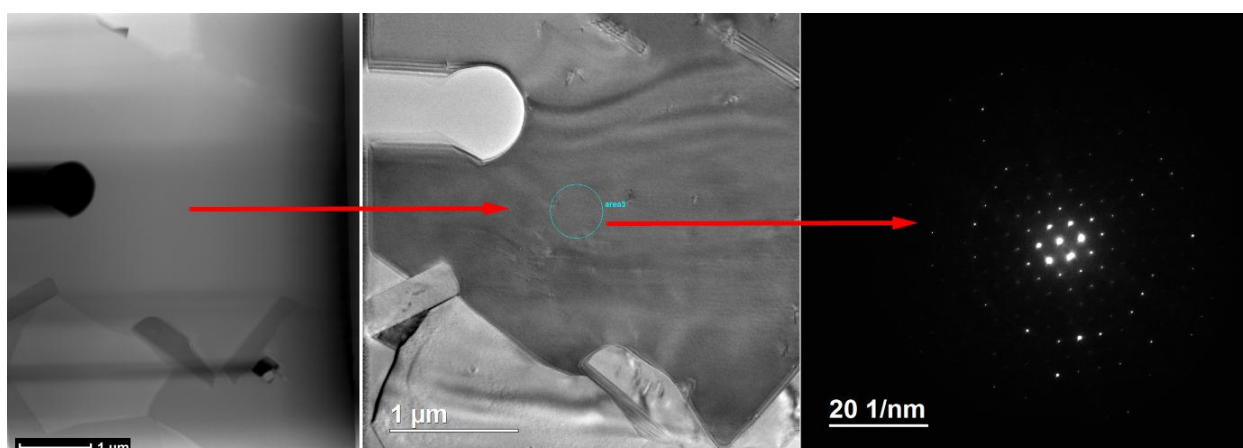


Рисунок 5.6 – Микроструктура и дифракционное изображение зерна  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , находящегося в керамике  $\text{TiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (метод SAED-NAADF).

## 5.2 Спекание порошков $\text{ZrC}$

Полученные модифицированные композиционные карбидные порошки состава  $\text{ZrC}/\text{ZrSi}$  с различным содержанием силицида циркония  $\text{ZrSi}$  были подвергнуты спеканию методом одноосевого горячего прессования при температуре  $1900^\circ\text{C}$  в течение 15 минут при механической нагрузке 30 МПа и при  $1750^\circ\text{C}$  в течение 1 часа при механической нагрузке 25 МПа, в условиях вакуума. До проведения стадии горячего прессования образцы имеют обозначение КЦ1 – КЦ3 (спечены при  $1900^\circ\text{C}$ ). После проведения горячего прессования

керамические образцы имеют ту же нумерацию, но с добавлением сокращения ГП, т.е. КЦ-ГП 1 – КЦ-ГП 3.

Микроструктура керамики и данные по EDX-анализу в локальных точках образцов керамики КЦ-ГП 1 и КЦ-ГП 2 после горячего прессования представлены на рисунках 5.7 и 5.8. Установлено, что полученная керамика имеет однотипную плотную микроструктуру с единичными изолированными порами размером около 1-2 мкм. Микроструктура керамических образцов КЦ-ГП 1 – КЦ-ГП 3 образована двумя фазами: фазой карбида циркония  $ZrC$  – светлая и фазой силицида циркония  $ZrSi$  — тёмная. В целом, во всех образцах силицидная фаза равномерно распределена в структуре карбида циркония.

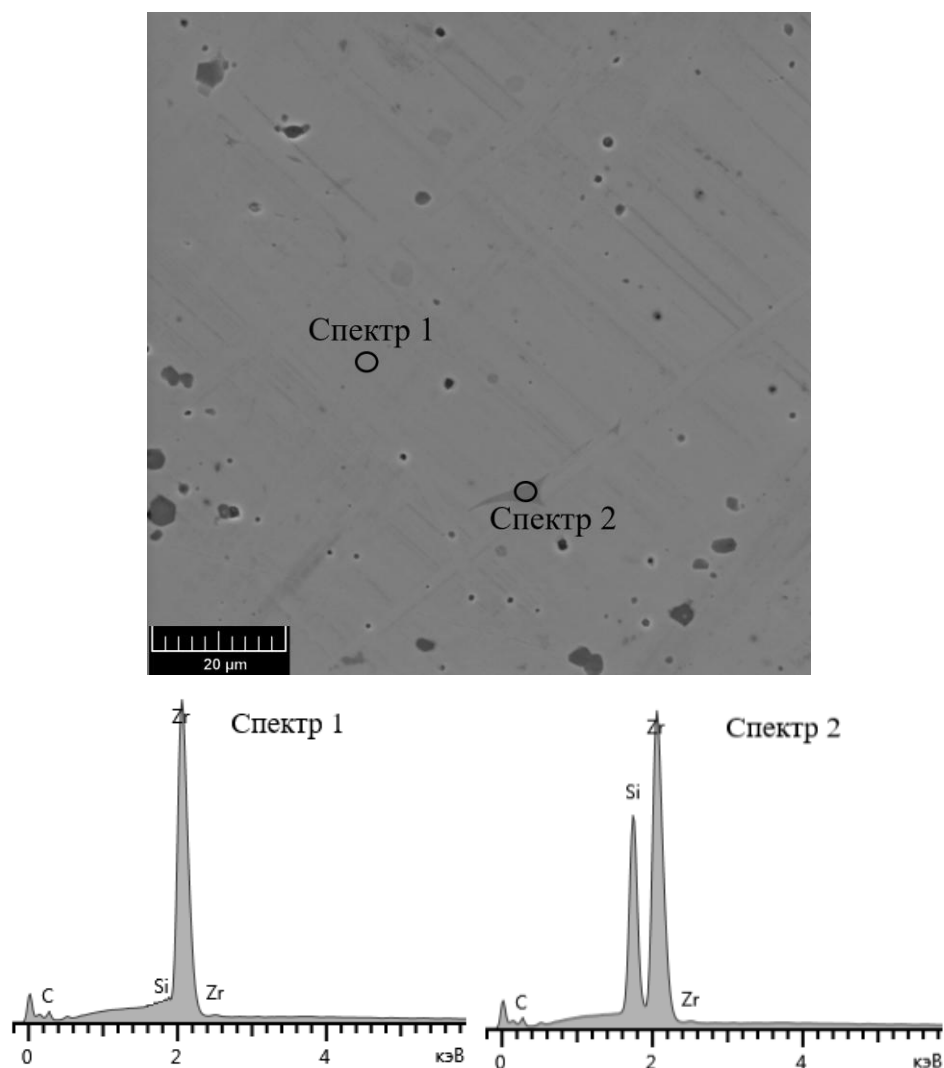


Рисунок 5.7 – Микроструктура и EDX-спектры в локальных точках образца КЦ-ГП 1.

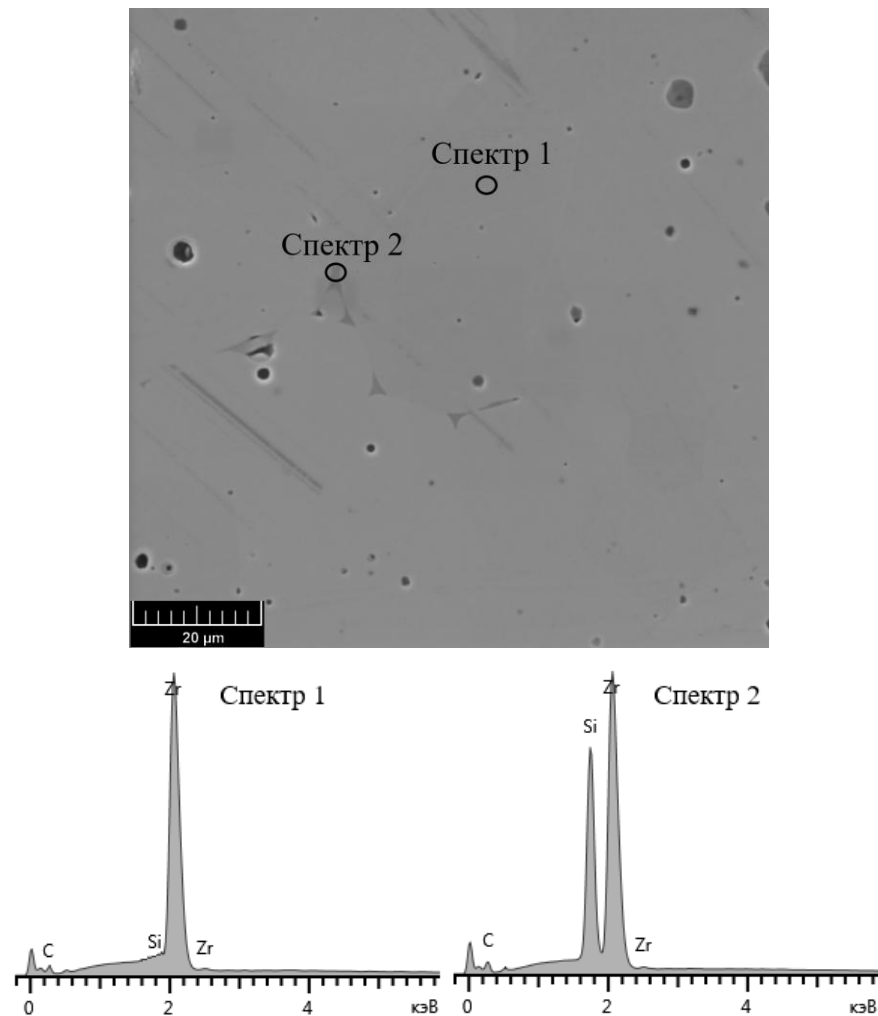


Рисунок 5.8 – Микроструктура и EDX-спектры в локальных точках образца КЦ-ГП 2.

Прочностные характеристики полученной керамики представлены в таблице 5.1. Пределы прочности на изгиб и значения трещиностойкости образцов керамики, полученной из несилицированного и химически модифицированных порошков ZrC, практически идентичны. Это, в свою очередь, позволяет судить о том, что химическое модифицирование порошков карбида циркония не изменяет механические характеристики керамики, что немаловажно, зато способствует более легкому протеканию процессов спекания и уплотнения этих порошков. В целом механические характеристики полученной керамики находятся на высоком уровне.

Таблица 5.1. Прочностные характеристики керамики, полученной из химически модифицированных порошков ZrC.

Образец	Пределы прочности на изгиб ( $\sigma_{изг}$ ), МПа	Трещиностойкость ( $K_{IC}$ ), МПа·м <sup>0.5</sup>
ZrC (несилицированный)	280±30	3.2±0.3
КЦ-ГП 1	270±30	3.0±0.4
КЦ-ГП 2	250±15	2.8±0.2
КЦ-ГП 3	320±30	2.5±0.4

Помимо этого химически модифицированные порошки ZrC спекали при 1750°C в течение 1 часа при нагрузке 25МПа. Кривые скорости уплотнения и кривые усадки порошков ZrC до силицирования и после, полученные в ходе горячего прессования, представлены на рисунках 5.9 и 5.10. Установлено, что скорость уплотнения порошков после силицирования гораздо выше по сравнению таковой для несилицированного ZrC. Скорость уплотнения таких порошков в ходе спекания в 1.5-2 раза выше, чем скорость уплотнения несилицированного ZrC. Химически модифицированные порошки ZrC начинают уплотняться в интервале температур 1200-1300°C, тогда как 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. В целом, даже небольшое наличие фазы силицида циркония в химически модифицированном порошке ZrC оказывает положительное влияние на характер спекания и уплотнения.

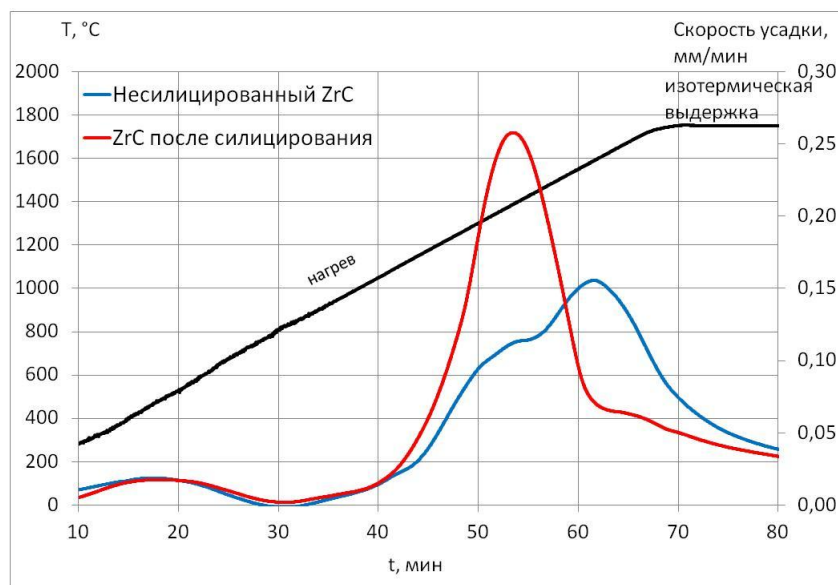


Рисунок 5.9 – График скорости уплотнения несилицированного и химически модифицированного порошка ZrC.

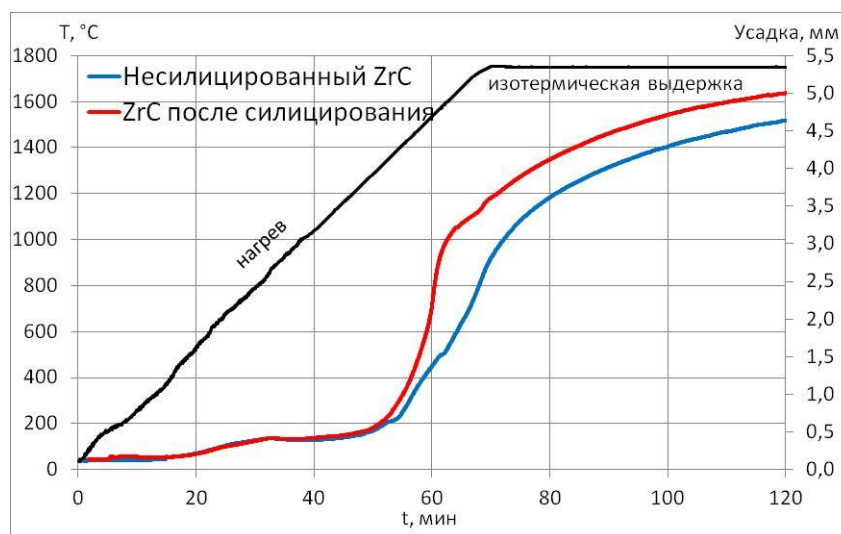


Рисунок 5.10 – График уплотнения несилицированного и химически модифицированного порошка ZrC.

Анализ микроструктуры этих керамических химически модифицированных образцов ZrC показал, что кремний преимущественно сосредоточен на межзеренной границе карбидных частиц (рисунок 5.11). Картирование микроструктуры керамики показало, что кремний детектируется как по всей локальной области микроструктуры, так и в виде тонкой полоски между карбидными зёрнами ZrC. Это позволяет судить о том, что предварительная



стадия химического модифицирования дает положительный эффект на спекание, и в нашем случае эта стадия играет решающую роль при процессах спекания и уплотнения карбидных порошков.

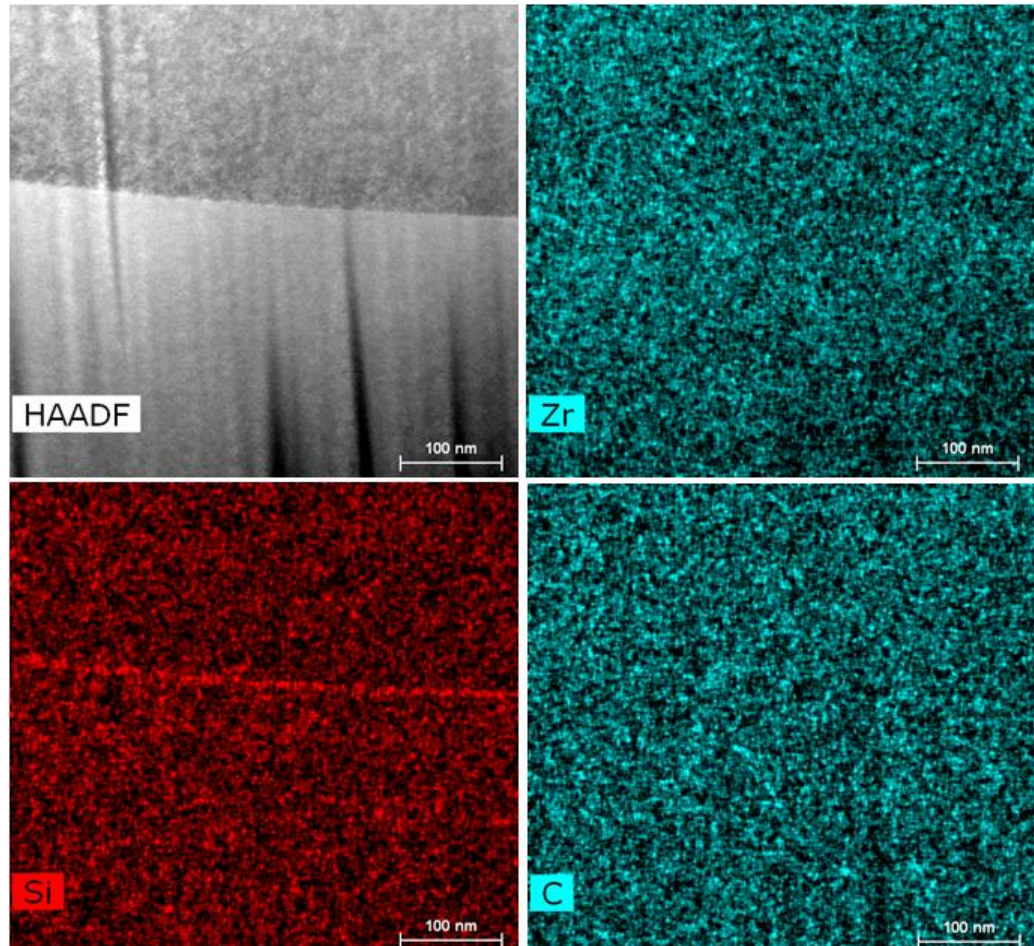


Рисунок 5.11 – Картирование керамики, полученной из химически модифицированных порошков ZrC.

### 5.3 Спекание порошков TaC

Полученные силицированные композиционные карбидные порошки состава TaC/TaSi<sub>2</sub>/Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> с различным содержанием силицидных фаз были спечены методом одноосевого горячего прессования при температуре 1700°C в течение 1 часа при механической нагрузке 25 МПа в условиях динамического вакуума.

Таблица 5.2 – Составы порошков TaC спеченные методом горячего прессования и прочностные характеристики полученной керамики.

Состав	Содержание компонентов, об.%			H <sub>v</sub> , ГПа	σ <sub>изг</sub> , МПа	K <sub>1C</sub> , МПа·м <sup>0.5</sup>
	TaC	TaSi <sub>2</sub>	Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>			
КТС 1	91	4	5	22 ± 5	350 ± 50	4.6 ± 0.6
КТС 2	78	7	15	17 ± 4	330 ± 50	3.5 ± 0.1
КТС 3	70	10	20	17 ± 2	310 ± 30	-
КТС 4	70	30		17 ± 2	530 ± 40	4.6 ± 0.6

H<sub>v</sub>, ГПа – микротвердость  
σ<sub>изг</sub>, МПа – пределы прочности на изгиб  
K<sub>1C</sub>, МПа·м<sup>0.5</sup> – трещиностойкость

Кривые уплотнения химически модифицированных порошков карбида тантала (КТС 1 – КТС 4), полученные в ходе горячего прессования, представлены на рисунке 5.12. Установлено, что спекание порошка карбида тантала, в котором не содержится фаза Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (образец КТС 4), протекает лучше по сравнению с другими образцами. Образец КТС 4 начинает уплотняться раньше остальных образцов (через 40 минут после начала нагрева) 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. Такой разный характер спекания и уплотнения образцов связан с различным содержанием силицидов тантала в порошке карбида тантала после силицирования газом SiO. Очевидно, содержание фазы TaSi<sub>2</sub> оказывает явный положительный эффект на процесс спекания химически модифицированного порошка TaC по сравнению с фазой Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

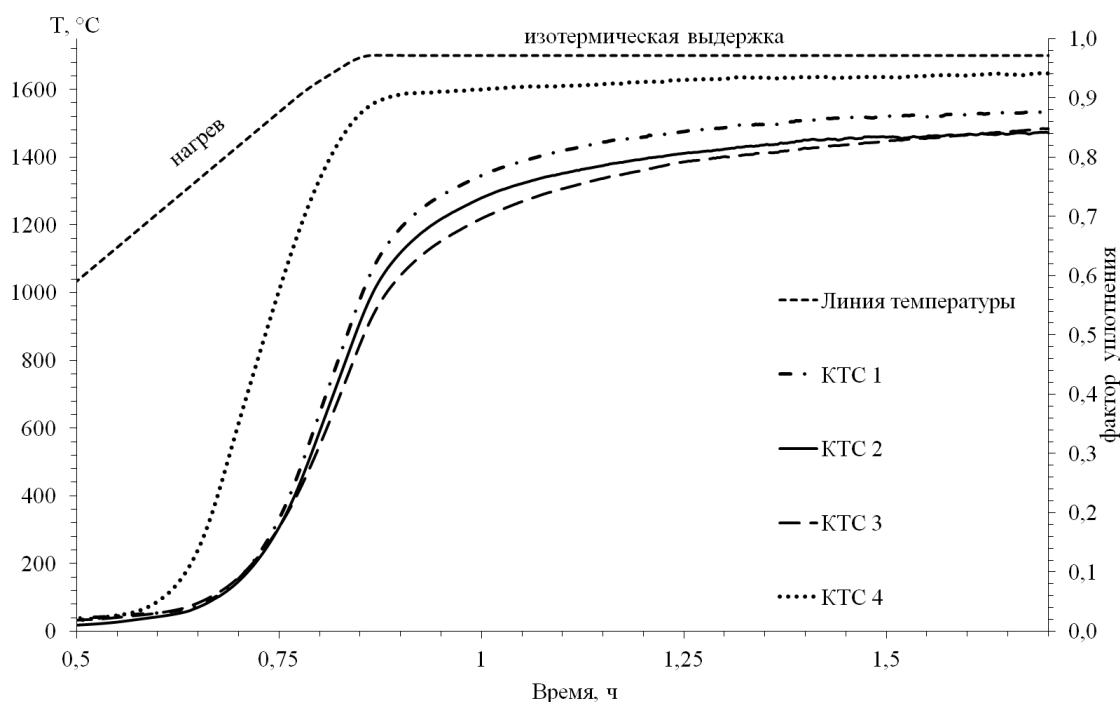


Рисунок 5.12 – График уплотнения карбидных порошков состава  $TaC/TaSi_2/Ta_5Si_3$  в ходе горячего прессования.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что в ходе проведения горячего прессования фазовый состав керамики не меняется. Так, содержание силицидов тантала в порошке до горячего прессования идентично содержанию этих же силицидов в плотноспеченном керамическом материале.

Микроструктура керамики и EDX-картирование по элементам образцов КТС 3 и КТС 4 после горячего прессования представлены на рисунках 5.13 и 5.14 соответственно. Установлено, что полученная керамика имеет однотипную плотную микроструктуру с единичными изолированными порами размером около 1 мкм. Микроструктура образца КТС 3 образована тремя фазами, имеющими различный оттенок: фазой карбида тантала  $TaC$  – светлая, фазой  $Ta_5Si_3$  – светло-серая, фазой  $TaSi_2$  – темная. Микроструктура образца КТС 4 образована двумя фазами: фазой карбида тантала  $TaC$  – светлая и фазой  $TaSi_2$  – темная. В целом, во всех керамических образцах силицидная фаза равномерно распределена между частицами карбида тантала.

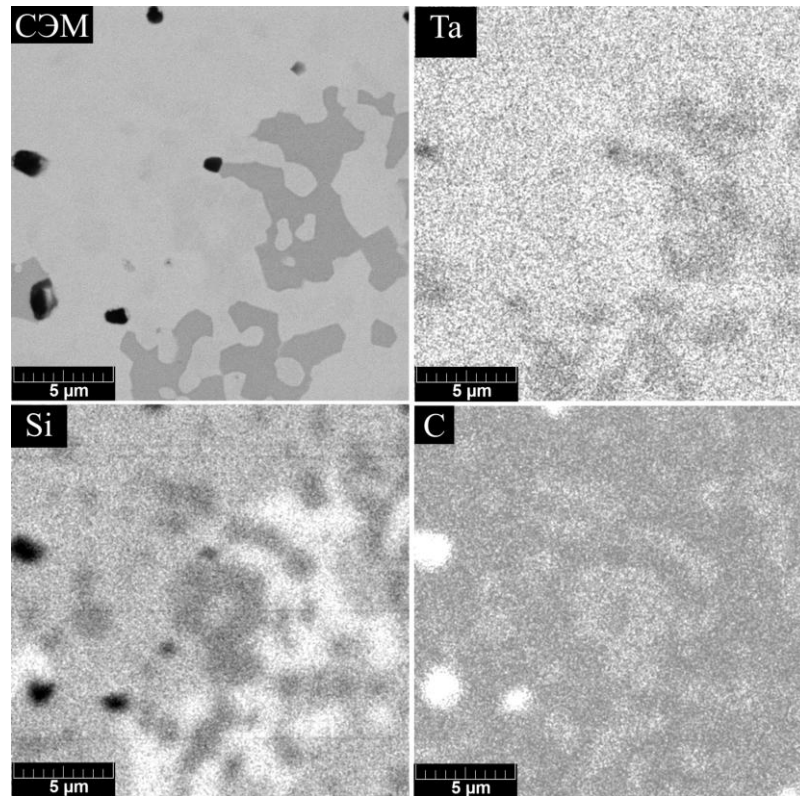


Рисунок 5.13 – Микроструктура и EDX-картирование по элементам образца КТС 3.

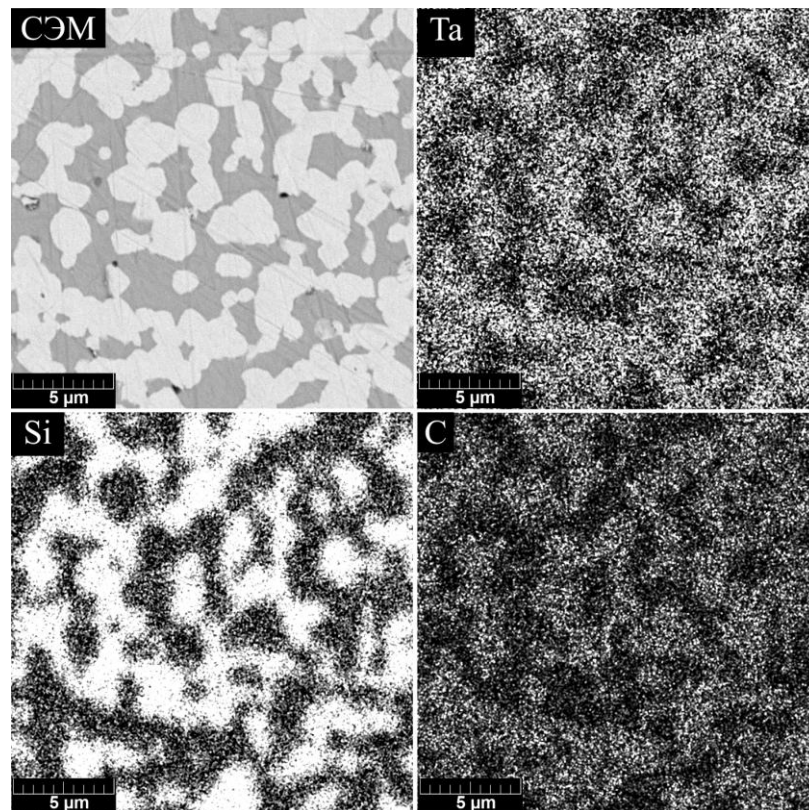


Рисунок 5.14 – Микроструктура и EDX-картирование по элементам образца КТС 4.

Прочностные характеристики полученной керамики представлены в таблице 5.2. Установлено, что наилучшую микротвердость показал образец КТС 1, содержащий 9 об.% силицидных фаз. Значение микротвердости для остальных образцов закономерно уменьшается с увеличением содержания силицидов. Наибольшее значение пределов прочности при изгибе показал образец КТС 4, не содержащий фазу  $Ta_5Si_3$ , а содержащий только  $TaSi_2$ . По всей видимости, это и обуславливает высокую прочность на изгиб (530 МПа). Образцы КТС 1 и КТС 4 показали наилучшую трещиностойкость. Это обусловлено, по всей видимости, тем, что фаза  $TaSi_2$  способствует локализации повреждений, как например, в случае с КТС 4 (содержание  $TaSi_2$  30 об.%).

## ГЛАВА 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНА С ГАЗОМ SiO

Использование титана в качестве химического поглотителя газа SiO показало его эффективность. Было показано, что высокотемпературное силицирование титановых полосок приводит к формированию силицидного слоя состава  $Ti_5Si_3$ . Однако параметры решетки образовавшегося силицида титана  $Ti_5Si_3$  отличаются от справочных данных. К тому же, вторым продуктом этого процесса должно быть соединение, содержащее кислород. Поэтому для полного выявления закономерностей, происходящих при взаимодействии газа SiO с титаном, были проведены отдельные исследования.

Таблица 6.1 – Изменение масс титана после термообработки в газовой атмосфере SiO.

Образец	Масса Ti, г			
	до термообработки	после термообработки	$\Delta m$ , г	$\delta m$ , %
ТП1	1.517	1.672	0.155	10.2
ТП2	0.983	0.992	0.009	0.9
ТП3	1.583	1.985	0.402	25.4
ТП4	0.920	1.043	0.123	13.4
ТП5	1.641	2.081	0.440	26.8
ТП6	0.910	1.129	0.219	24.1

В таблице 6.1 приведены массы титановых полосок до и после термической обработки газом SiO в условиях вакуума при температуре 1350°C. Образцы титана (титановые полоски) имеют обозначение ТП1-ТП6. Данные показывают, что в процессе термообработки происходит увеличение массы титановых образцов. По результатам взвешивания для них было рассчитано относительное увеличение массы ( $\delta m$ , %). Эта величина напрямую связана со степенью протекания реакции взаимодействия титана с газом SiO, что в нашем случае

можно рассматривать как реакцию силицирования титана. Прибавка массы на образцах титана коррелирует со степенью воздействия газа SiO на титан. При малых загрузках реакционной смеси Si+SiO<sub>2</sub> были получены образцы, для которых интервал прибавки массы составил 0.9 – 10%. При средней загрузке смеси Si+SiO<sub>2</sub> были получены образцы, для которых интервал прибавки массы составил 10 – 20 %. При высоких загрузках смеси Si+SiO<sub>2</sub> были получены образцы, для которых интервал прибавки массы составил 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  $\delta m$ , равной 26-27 %, достигается насыщение, и дальнейшее взаимодействие газа SiO с титаном прекращается.

На рисунке 6.1 представлены микрофотографии образцов титана после силицирования газом SiO. Анализ микроструктуры показал, что на поверхности титановых полосок формируется пористый слой разной толщины. Толщина слоя на образцах ТП1 и ТП4 составляет около 10 мкм, на ТП3 – 20-30 мкм, на ТП5 и ТП6 – 30-40 мкм. Исключением является образец ТП2, на поверхности которого слой не обнаружен. В целом можно заключить, что толщина слоя, сформировавшегося на титановых полосках, коррелирует с относительным увеличением массы образцов ( $\delta m$ ), т.е. чем величина  $\delta m$  больше, тем толще слой. Так, например, для образца ТП5 величина  $\delta m$  равна 26.8%, а для образца ТП2 величина  $\delta m$  составляет всего лишь 0.9%.



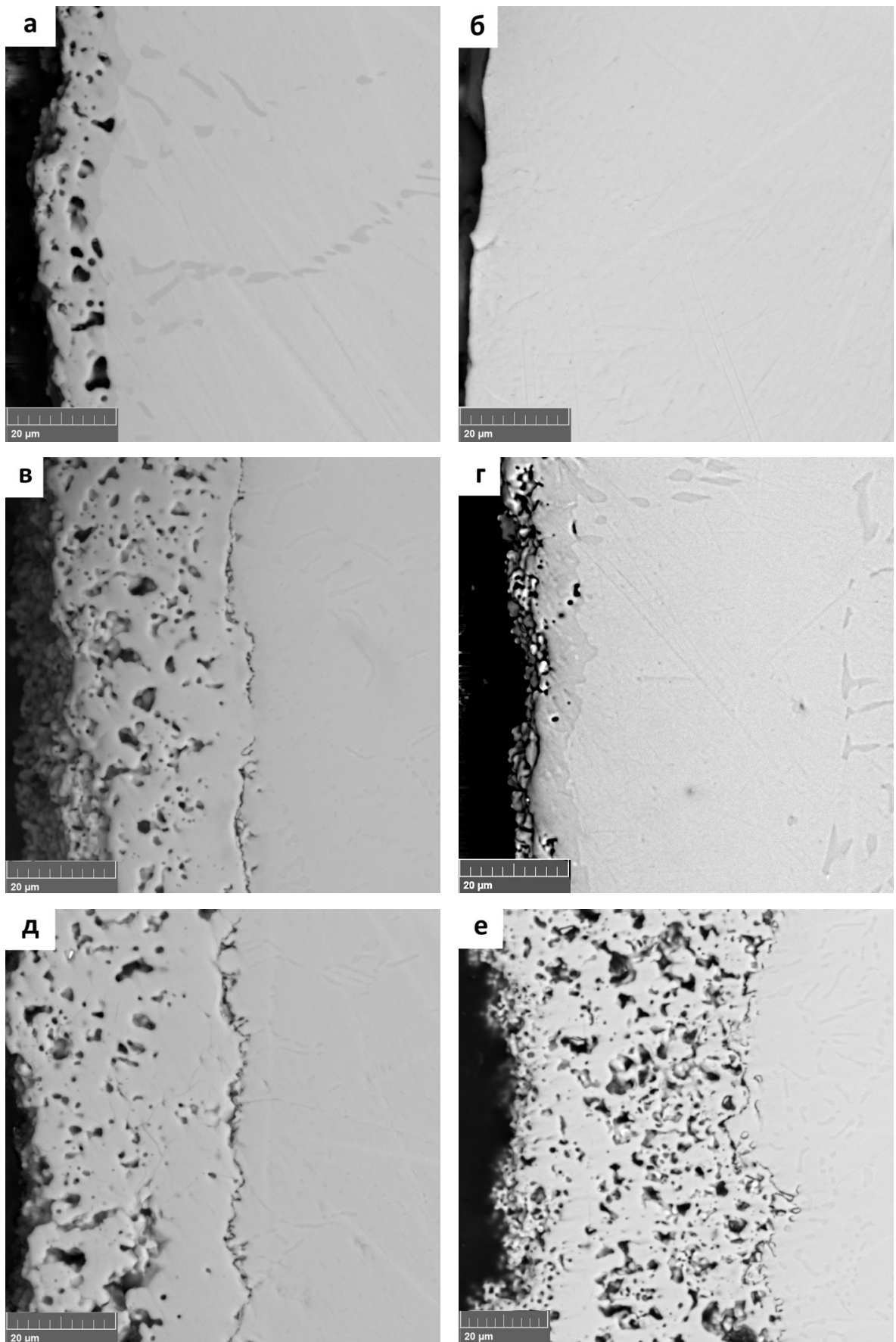


Рисунок 6.1 – Микроструктура титановых полосок после термообработки в газовой атмосфере SiO<sub>2</sub>: а-ТП1, б-ТП2, в-ТП3, г-ТП4, д-ТП5, е-ТП6.



Таблица 6.2 – Результаты локального EDX-анализа титановых полосок после их термообработки в газовой атмосфере SiO.

Образец	$\delta m, \%$	Область локального EDX-анализа на поперечном срезе образца	Элементный состав, ат. %			Фазовый состав анализируемой области
			Ti	Si	O	
ТП1	10.2	Силицидный слой	62	30	8	$Ti_5Si_3O_{0.7}$
		Внутренняя часть	85	4	11	$TiO_{0.1}$
ТП2	0.9	Внутренняя часть	89	1	10	$TiO_{0.1}$
ТП3	25.4	Силицидный слой	56	32	12	$Ti_5Si_3O$
		Внутренняя часть	64	2	34	$TiO_{0.5}$
ТП4	13.4	Силицидный слой	61	34	5	$Ti_5Si_3O_{0.4}$
		Внутренняя часть	81	1	18	$TiO_{0.2}$
ТП5	26.8	Силицидный слой	60	32	8	$Ti_5Si_3O$
		Внутренняя часть	70	2	28	$TiO_{0.4}$
ТП6	24.1	Силицидный слой	58	32	10	$Ti_5Si_3O$
		Внутренняя часть	69	5	26	$TiO_{0.7}$

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 (таблица 6.2). 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 образца ТП3, представленное на рисунке 6.2, 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 именно как

реакцию силицирования. Согласно литературным данным [169-171], в системе Ti-Si-O известна фаза переменного состава  $Ti_5Si_3O_x$ , образующаяся за счёт внедрения в кристаллическую решетку  $Ti_5Si_3$  атомов кислорода, содержание которого может достигать 11 ат. % ( $x = 1$ ). Таким образом, можно заключить, что силицидный слой, сформированный на поверхности титана при силицировании газом SiO, представляет собой фазу переменного состава  $Ti_5Si_3O_x$ , где  $0.4 \leq x \leq 1$ .

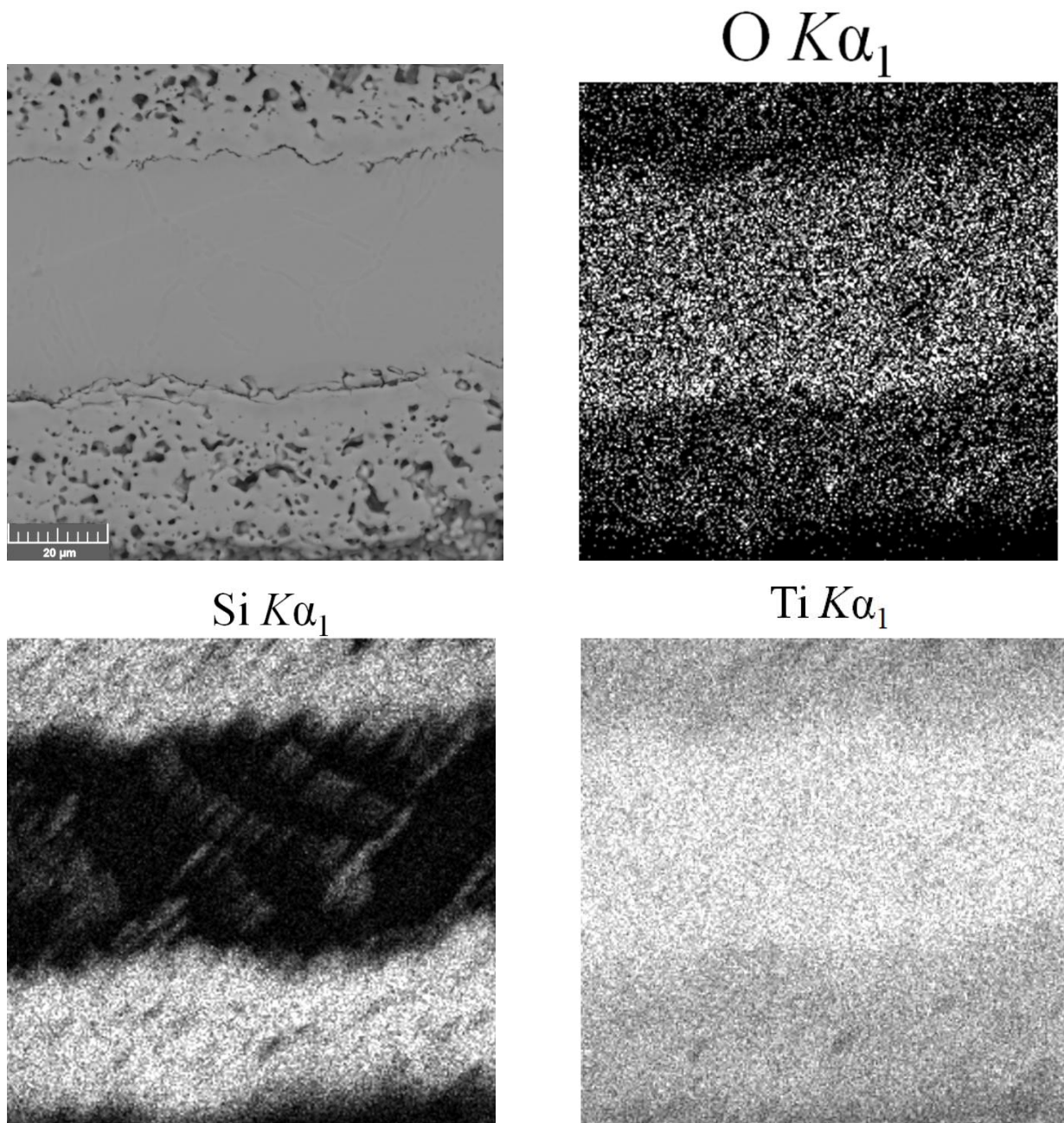


Рисунок 6.2 – Микроструктура и данные EDX-картирования по элементам образца ТПЗ.

Во внутренней части образца титановых полосок после силицирования газом SiO наблюдается высокое содержание кислорода (таблица 6.2, рисунок 6.2). Атомы кислорода распределены равномерно по всему объему фазы  $\alpha$ -Ti(O<sub>y</sub>), и их содержание изменяется от 10 до 34 ат. % в зависимости от величины  $\delta m$ . В пересчёте на химическую формулу концентрация кислорода в  $\alpha$ -Ti(O<sub>y</sub>) варьируется в интервале  $y = 0.1 \div 0.5$ .

На рисунке 6.3 представлены участки дифрактограмм образцов титана до и после силицирования в газовой атмосфере SiO. В таблице 6.3 представлен фазовый состав этих образцов на основе обработанных дифрактограмм. Согласно этим данным, основным продуктом силицирования титана является фаза, близкая по структуре к Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. На это указывают рентгеновские пики в области углов 2 $\theta$ : 36°-38°, 41°-43°, 61°-62°, 66°-68°. Однако положения пиков несколько смещены в сторону больших углов 2 $\theta$  по отношению к чистому силициду Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, что указывает на образование твердого раствора. Очевидно, фазой, образующейся при силицировании титана, является Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>x</sub>. В образцах ТП3, ТП5, ТП6 содержание Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>x</sub> является наибольшим, что согласуется с прибавкой массы образцов титана после термообработки. В образце ТП2 фаза Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>x</sub> не обнаружена.

Таблица 6.3 – Фазовый состав образцов титана после силицирования в газовой атмосфере SiO (по данным РФА).

Образец	$\alpha$ -Ti ( $\alpha$ -Ti(O <sub>y</sub> )), об.%	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>x</sub> ), об.%
ТП1	52	48
ТП2	100	-
ТП3	21	79
ТП4	60	40
ТП5	26	74
ТП6	25	75

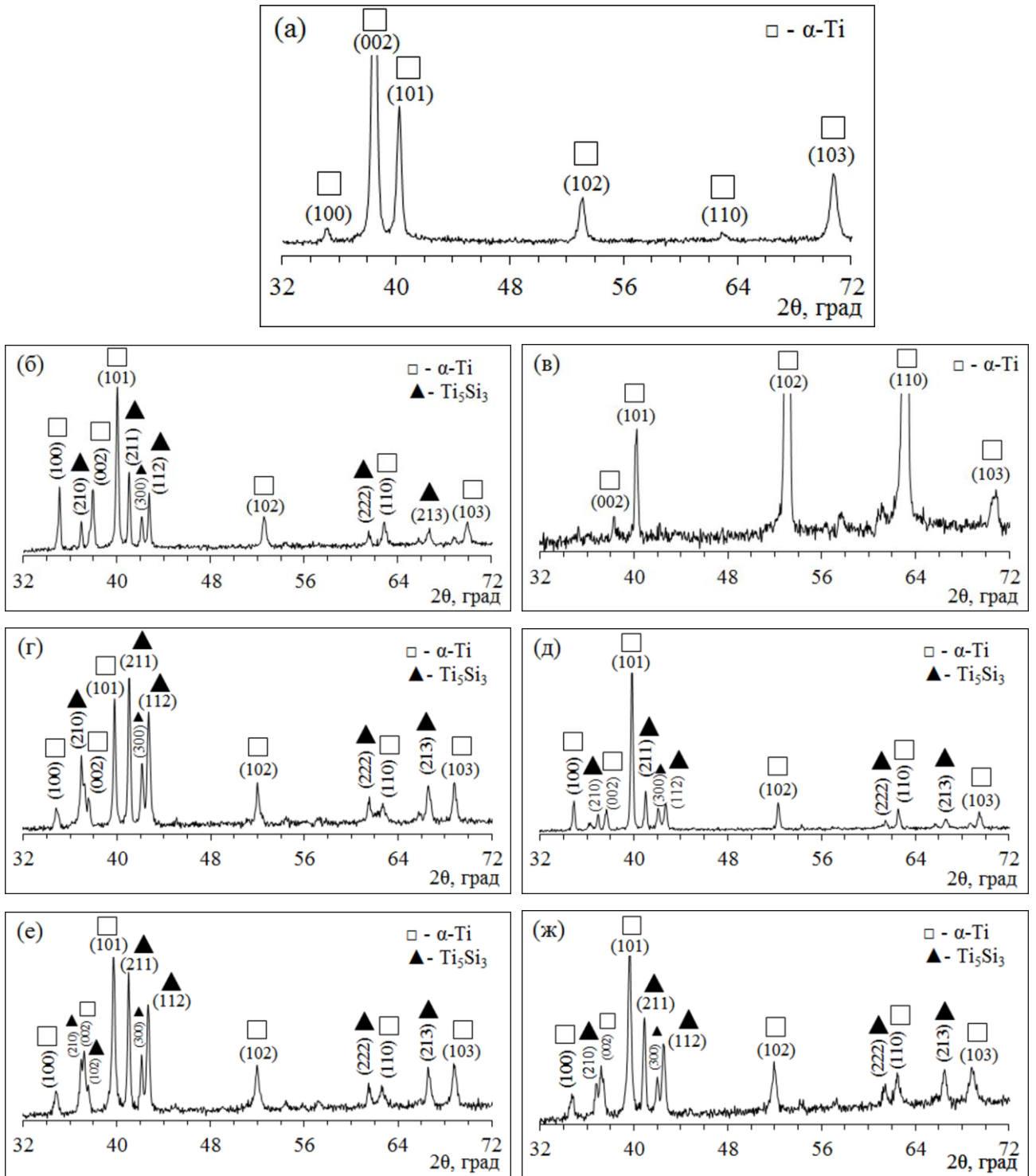


Рисунок 6.3 – Дифрактограммы титановых полосок до и после термообработки: а-исходный образец титана, б-ТП1, в-ТП2, г-ТП3, д-ТП4, е-ТП5, ж-ТП6.

На рисунке 6.4 представлена зависимость объема элементарной ячейки фазы  $Ti_5Si_3O_x$  от относительной прибавки массы образцов в ходе силицирования

( $\delta m$ ). С увеличением величины  $\delta m$  объем элементарной ячейки  $Ti_5Si_3O_x$  уменьшается. Согласно литературным данным [172-174], внедрение атомов кислорода в  $Ti_5Si_3$  приводит к уменьшению объема кристаллической решетки фазы  $Ti_5Si_3$ . Таким образом, можно заключить, что с увеличением  $\delta m$  концентрация кислорода в силициде титана возрастает. Это согласуется с данными EDX-анализа для фазы  $Ti_5Si_3O_x$ .

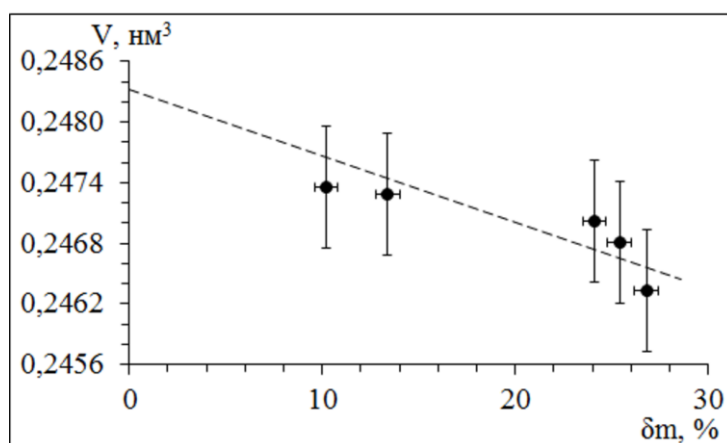


Рисунок 6.4 – График зависимости объема элементарной ячейки фазы  $Ti_5Si_3O_x$  от относительной прибавки массы образцов ( $\delta m$ ).

После силицирования образцов титана рентгеновские пики фазы  $\alpha-Ti$  смещаются в область меньших углов (рисунок 6.3), что указывает на изменение параметров ее кристаллической решетки. На рисунке 6.5 представлена зависимость объема элементарной ячейки  $\alpha-Ti$  от относительной прибавки массы образцов в ходе силицирования ( $\delta m$ ). С увеличением  $\delta m$  значения объема элементарной ячейки фазы  $\alpha-Ti$  возрастают. Согласно литературным данным [175-178], увеличение объема элементарной ячейки может происходить в результате внедрения атомов кислорода в кристаллическую решетку  $\alpha-Ti$ . Это приводит к образованию твердого раствора  $\alpha-Ti(O_y)$  с максимальным содержанием кислорода 33.3 ат. %, что соответствует субоксиду титана  $TiO_{0.5}$ . Присутствие кислорода в фазе  $\alpha-Ti$  после ее силицирования газом  $SiO$  также подтверждается данными EDX-анализа (таблица 6.2, рисунок 6.2). Примеры

расчета параметров кристаллической решетки  $Ti_5Si_3$  и  $\alpha-Ti$  приведены в приложении 2.

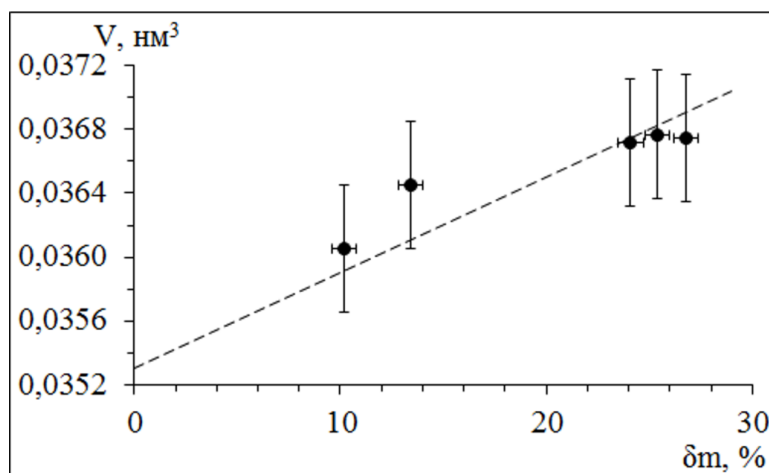
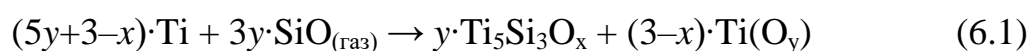


Рисунок 6.5 – График зависимости объема элементарной ячейки  $\alpha-Ti$  от относительной прибавки массы образцов ( $\delta m$ ).

Таким образом, термическая обработка металлического титана в газовой атмосфере  $SiO$  при  $1350^\circ C$  приводит к силицированию титана с формированием 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  $\alpha$ -титана с образованием твердого раствора  $\alpha-Ti(O_y)$  ( $0.1 \leq y \leq 0.5$ ). Высокотемпературное взаимодействие титана с газом  $SiO$  можно описать реакцией:



Согласно приведенному уравнению реакции, в предельном случае ( $x=1$ ,  $y=0.5$ ) титан способен химически связать газ  $SiO$  в количестве до 30-31 % от своей массы. Вместе с тем, силицирование металлического титана газом  $SiO$  можно использовать для формирования на титановых изделиях функциональных покрытий на основе  $Ti_5Si_3O_x$ , характеризующихся хорошей адгезией к субстрату. Это потенциально позволяет расширить области технического и биомедицинского использования титана.

## 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  $\alpha$ -титана с образованием твердого раствора  $\alpha$ -Ti(O<sub>y</sub>) ( $0.1 \leq y \leq 0.5$ ).



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Кучумова И.Д., Хабиров Р.Р., Антропова К.А. Карбиды некоторых переходных металлов. Свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Карбиды титана и ванадия (обзор) // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 305–322.
2. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. Москва: Металлургия, 1987. 216 с.
3. Murray J. L. The C–Ti system. // In: Phase diagrams of Binary Titanium Alloys / Ed. J. L. Murray. Metals Park (Ohio, USA): ASM Intern. Publ., 1987. P. 47–51.
4. Enomoto M. The C–Ti–V system (carbon–titanium–vanadium). // J. Phase Equilibria. 1996. V. 17, № 3. P. 237–247.
5. Диаграмма состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т.: Т.1 // Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
6. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды: монография / Э. Стормс; перевод с английского канд. техн. наук С. Н. Башлыкова. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.
7. Веницкий И.М. Зависимость свойств монокарбидов переходных металлов IV–V групп от содержания углерода // Порошковая металлургия. 1972. № 6. С. 76–82.
8. Гусев А. И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 856 с.
9. Гусев А. И., Ремпель А. А. Фазовые диаграммы систем Ti–C и Ti–N и атомное упорядочение нестехиметрических карбида и нитрида титана. // Доклады РАН. 1993. Т. 332, № 6. С. 717–721.
10. Gusev, A. I. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides / A. I Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl. – New York: Springer Science & Business Media, 2013. – 608 p.
11. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968. 300 с.

12. Косолапова Т.Я. (ред). Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочное издание. – М.: Металлургия. 1986. 928 с.
13. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. М.: Металлургия, 1971. 392 с
14. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова думка, 1974. 454 с.
15. Самсонов Г.В., Косолапова Т.Я., Гнесин Г.Г., Федорус В.Б. Карбиды и сплавы на их основе. Киев: Наукова думка, 1976. 250 с.
16. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Москва: Металлургия, 1986. 928 с.
17. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения : справ. изд. / Г. В. Самсонов, И. М. Веницкий. – Москва: Металлургия, 1976. – 560 с.
18. Shabalin, I. L. Ultra-high temperature materials II. Refractory Carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides). // I. L. Shabalin. – Springer, 2019. – 755 p.
19. Пахомов Е. П. Дефектная структура карбида циркония. // Кристаллография. 2020. Т. 65, № 1, с. 87–93.
20. Алексеева Т.И., Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г. Применение карбида циркония: реальное состояние и прогнозы // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. 2016. № 37. С. 76-89.
21. Borgh, I. Synthesis and phase separation of (Ti,Zr)C / I. Borgh, P. Hedstrom, A. Blomqvist [et al.] // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 66. – P. 209-218.
22. Li, Y. Effect of heat treatment on the decomposition of TiC-ZrC solid solutions by spark plasma sintering / Y. Li, H. Katsui, T. Goto // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36, № 15. – P. 3795-3800.
23. Ma, T. Microstructure evolution during phase separation in Ti-Zr-C / T. Ma, R. Borrajo-Pelaez, P. Hedström [et al.] // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – Vol. 61. P. 238-248.

24. Ma, T. Effect of synthesis temperature and aging on the microstructure and hardness of Ti-Zr-C / T. Ma, P. Hedström, J. Odqvist // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – Vol. 73. – P. 99-105.

25. Левашов, Е. А. Структура и свойства дисперсионно-твердеющих керамических материалов в системах Ti-Zr-C и Ti-Ta-C / Е. А. Левашов, В. В. Курбаткина, А. А. Зайцев [и др.] // *Физика металлов и металловедение*. 2010. Т. 109. № 1. С. 102-112.

26. Li, Y. Microstructure evolution of (Ti, Zr)C solid solution at the initial stage of phase decomposition / Y. Li, H. Katsui, T. Goto // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Vol. 4 – P. 11449-11452.

27. Li S., Lv J., Xu K., Lou M., Hu X., Xiao X., Liu S., Chang K. Manipulation of the spinodal decomposition behavior in a multicomponent system // *Scripta Materialia*. 2022. V. 219. P. 114893-114897.

28. Peng Y. Zhou P., Du Y., Chang K. Thermodynamic evaluation of the C-Ta-Ti system and extrapolation to the C-Ta-Ti-N system // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. V. 40. P. 36-42.

29. Kud' I. V., Likhoded L. S., Eremenko L. I., Makarenko G. N., Fedorus V. B., and Prilutskii É. V. Features of (Ti, Me)C solid solution formation // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2006. V. 45. №. 1-2. P. 14-19.

30. Kwon H, Moon A, Kim J. Prediction of solid solution characteristics of MC (M = Zr, Nb, and Ta) in TiC lattice using phase stability diagrams // *J Am Ceram Soc*. 2019. V. 102. P. 4285-4295.

31. Berg G., Friedrich C., Broszeit E., Berger C. *Handbook of Ceramic Hard Materials. Data Collection of Properties of Hard Material*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. 971 P.

32. Pierson H.O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. New York: Noyes Publications, 1996. 362 P.

33. Lengauer W. Handbook of Ceramic Hard Materials. Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. Part 1. Chapter 7. P. 202-252.

34. Wang C.R., Yang J.-M., Hoffman W. Thermal stability of refractory carbide/boride composites // Materials Chemistry and Physics. 2002. V. 74. № 3. P. 272-281.

35. Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. – М.: Наука, 1990. – 224 с.

36. Zeng Q., Peng J., Oganov A.R., Zhu Q., Xie C., Zhang X., Dong D., Zhang L., Cheng L. Prediction of stable hafnium carbides: Stoichiometries, mechanical properties, and electronic structure // Physical Review B. – 2013. – Vol. 88, № 21.

37. Fan C., Sun L., Wei Z., Ma M., Liu R., Zeng S., Wang W. Valence electronic structure of tantalum carbide and nitride // Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy. – 2007. – Vol. 50, № 6. – P. 737–741.

38. Dickerson M.B., Wurm P.J., Schorr L.R., Wapner P.G., Sandhage K.H. Near net-shape, ultra-high melting, recession-resistance ZrC/W-based rocket nozzle liners via the displacive compensation of porosity (DCP) method // Journal of Materials Science. 2004. V. 39. № 19. P. 6005-6015.

39. Ryu H.J., Lee Y.W., Cha S.I., Hong S.H. Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering // Journal of Nuclear Materials. 2006. V. 352. № 1-3. P. 341-348.

40. Balani K., Gonzalez G., Agarwal A. Synthesis, Microstructural Characterization, and Mechanical Property Evaluation of Vacuum Plasma Sprayed Tantalum Carbide // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 4. P. 1419-1425.

41. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-High temperature ceramic materials for extreme environment applications // Electrochemical Society Interface. 2007. V. 16. № 4. P. 30-36.

42. Vasudevamurthy G., Knight T.W., Roberts E., Adams T.M. Laboratory production of zirconium carbide compacts for use in inert matrix fuels // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. V. 374. № 1-2. P. 241-247.

43. Jackson H.F, Jayaseelan D.D, Lee W.E. et al. Laser Melting of Spark Plasma-Sintered Zirconium Carbide: Thermophysical Properties of a Generation IV Very High-Temperature Reactor Material // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2010. V. 7. № 3. P. 316-326.

44. Katoh Y., Vasudevamurthy G., Nozawa T., Snead L.L. Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. V. 441. № 1-3. P. 718-742.

45. Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y. *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*. New York: Wiley, 2014. 441 P.

46. Pienti L., Sciti D., Silvestroni L., Cecere A., Savino R. Ablation tests on HfC- and TaC-based ceramics for aeropropulsive applications // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. V. 35. № 5. P. 1401-1411.

47. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments // *Scripta Materialia*. 2017. V. 129. P. 94-99.

48. Ono T, Endo H, Ueda M. Hot-pressing of TiC-graphite composite materials // *J. Mater. Eng. Perform.* 1993. V. 2. № 5. P. 659 – 664.

49. Cheng L., Xie Z., Liu G., Liu W., Xue W. Densification and mechanical properties of TiC by SPS – effects of holding time, sintering temperature and pressure condition // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. №. 12. P. 3399–3406.

50. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Vorotilo S.A., Levashov E.A., Timofeev A.N. Conditions for fabricating singlephase (Ta, Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures.// *Ceramics International*. 2016. V. 42. № 15. P. 16491-16498.

51. Cedillos-Barraza O., Grasso S., Nasiri N.A., Jayaseelan D.D., Reece M.J., Lee W.E. Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC,

HfC and TaC–HfC fabricated by spark plasma sintering.// Journal of the European Ceramic Society. 2016. V. 36. №. 7. P. 1539 - 1548.

52. Cheng L., Xie Z., Liu G. Spark plasma sintering of TiC ceramic with tungsten carbide as a sintering additive.// J. Eur. Ceram. Soc. 2013.V. 33. № 15-16. P. 2971–2977.

53. Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S., Fabbriche D. D., Bellosi A. Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% TaSi<sub>2</sub> or MoSi<sub>2</sub>.// J. Mater. Res. 2009. V. 24. № 6. P. 2056 – 2065.

54. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H. Spark plasma sintering of TaC – HfC UHTC via disilicides sintering aids.// Journal of the European Ceramic Society. 2013. V. 33. № 8. P. 1479–1484.

55. Zhong L., Liu L., Worsch C., Gonzalez J., Springer A., Ye F. Transient liquid phase sintering of tantalum carbide ceramics by using silicon as the sintering aid and its effects on microstructure and mechanical properties.// Materials Chemistry and Physics. 2015. V. 149 – 150. № 15. P. 505 - 511.

56. Silvestroni L., Pienti L., Guicciardi S., Sciti D. Strength and toughness: The challenging case of TaC-based composites.// Composites Part B: Engineering. 2015. V. 72. P. 10 - 20.

57. Mallick A.R., Chakraborty S., Das P.K. Synthesis and consolidation of ZrC based ceramics: A review. // Rev Adv Mater Sci. 2016. V. 44. № 2. P.109- 133.

58. Sun S.-K., Zhang G.-J., Wu W.-W., Liu J.-X., Suzuki T., Sakka Y. Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures // Scripta Materialia. 2013. V.69. № 2. P. 139-142.

59. Bertagnoli D., Borrero-Lopez O., Rodriguez-Rojas F., Guiberteau F., Ortiz A.L. Effect of processing conditions on the sliding-wear resistance of ZrC triboceramics fabricated by spark-plasma sintering // Ceramics International. 2015. V. 41. № 10. P. 15278-15282.

60. Sciti D., Guicciardia S., Nygren M. Spark plasma sintering and mechanical behavior of ZrC-based composites // Scripta Materialia. 2008. V. 59. P. 638-641.

61. Silvestroni L., Sciti D., Balat-Pichelin M., Charpentier L. Zirconium carbide doped with tantalum silicide: Microstructure, mechanical properties and high temperature oxidation // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. V. 143. № 1. P. 407-415.
62. Charpentier L., Balat-Pichelin M., Beche E., Sciti D., Silvestroni L. Microstructural characterization of ZrC-MoSi<sub>2</sub> composites oxidized in air at high temperatures // *Applied Surface Science*. 2013. V. 283. P. 751-758.
63. Khaleghi E., Lin Y.S., Meyers M.A., Olevsky E.A. Spark plasma sintering of tantalum carbide // *Scripta Materialia*. 2010. V. 63. № 6. P. 577-580.
64. Liu L., Ye F., Zhou Y. New route to densify tantalum carbide at 1400°C by spark plasma sintering // *Materials Science and Engineering A*. 2011. V. 528. № 13-14. P. 4710-4714.
65. Morris R.A., Wang B., Matson L.E., Thompson G.B. // Microstructural formations and phase transformation pathways in hot isostatically pressed tantalum carbides. *Acta Materialia*. 2012. V. 60. № 1. P. 139-148.
66. Nino A., Hirabara T., Sugiyama S., Taimatsu H. Preparation and characterization of tantalum carbide (TaC) ceramics // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. V. 52. P. 203-208.
67. Cedillos-Barraza O., Grasso S., Nasiri N.A., Jayaseelan D.D., Reece M.J., Lee W.E. Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC-HfC fabricated by spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. V. 36. № 7. P. 1539-1548.
68. Rezaei F., Kakroudi M.G., Shahedifar V., Vafa N.P., Golrokhsari M. Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed Tantalum Carbide // *Ceramics International*. 2017. V. 43. № 4. P. 3489-3494.
69. Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Deason D.M. Hot pressing of tantalum carbide with and without sintering additives // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 2. P. 393-401.

70. Hu C., He L., Li F., Wu L., Wang J., Li M., Bao Y.W., Zhou Y. In situ Reaction Synthesis and Mechanical Properties of TaC-TaSi<sub>2</sub> Composites // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2010. V. 7. № 6. P. 697-703.

71. Liu H., Liu L., Ye F., Zhang Z., Zhou Y. Microstructure and mechanical properties of the spark plasma sintered TaC/SiC composites: Effects of sintering temperatures // Journal of the European Ceramic Society. 2012. V. 32. № 13. P. 3617-3625.

72. Geng G., Liu L., Wang Y., Hai W., Sun W., Chen Y., Wu L. Microstructure and mechanical properties of TaC ceramics with 1-7.5 mol% Si as sintering aid // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 6. P. 2461-2470.

73. Barsoum M. W. The M<sub>N+1</sub>AX<sub>N</sub> phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Progress in Solid State Chemistry. 2000. V. 28. № 1-4. P. 201-281.

74. Amini S., Barsoum M.W. and El-Raghy T. // J. Am. Ceram. Soc., 2007. V. 90. P. 3953.

75. C.F. Hu, F.Z. Li, J. Zhang, J.M. Wang, J.Y. Wang and Y.C. Zhou // Script. Mater., 2007. V. 57. P. 893.

76. P. Eklund, J.P. Palmquist, J. Howing, D.H. Trinh, T.El-Raghy, H. Hogberg and L. Hultman// Acta Mater.,2007. V.55. P. 4723.

77. S. Dubois, T. Cabiocoh, P. Chartier, V. Gauthier and M. Jaouen// J. Am. Ceram. Soc., 2007. V. 90. P. 2642.

78. C.F. Hu, J. Zhang, Y.W. Bao, J.Y. Wang, M.S. Li and Y.C. Zhou// Inter. J. Mater. Res., 2008. V. 99. P. 8.

79. Arunajatesan S., Carim A.H. Synthesis of titanium silicon carbide// J. Am. Ceram. Soc., Japan, 1995. V. 78. Iss. 3. P. 667-672.

80. Brukl C.E. Ternary phase equilibria in transition metal – boron – carbon – silicon systems// Wright Patterson Air Force Base, Air Force materials laboratory, 1966. Part II. V. 7.

81. Ratliff J.L., Powell G.W. Research on diffusion in multiphase ternary systems// Alexandria, National technical information service, 1970. Rep. 70. P. 42.



82. Sambasivan S., Petuskey W.T. Phase relationships in the Ti – Si – C system at high pressures// *J. Mater. Res.*, 1992. V. 7. № 6. P. 1473 – 1479.

83. Ивановский А.Л., Гусев А.И., Швейкин Г.П. Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов IIIб – IVб подгрупп. Екатеринбург, 1996. 340 с.

84. Du Y., Schuster J. C., Seifert H. J., Aldinger F. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Titanium–Silicon–Carbon System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83, №. 1. P. 197-203.

85. Fakih H., Jacques S., Dezellus O., Berthet M.P., Bosselet F., Sacerdote-Peronnet M., and Viala J.C. Phase Equilibria and Reactive Chemical Vapor Deposition (RCVD) of  $Ti_3SiC_2$  // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* 2008. V. 29. № 3. P. 239-246.

86. M.W. Barsoum, T. El-Raghy, C.J. Rawn et al. Thermal properties  $Ti_3SiC_2$  // *J. Phys. Chem. Solids*, 1999. V. 60. P. 429 – 439.

87. Jeitschko W., Nowotny H. Die kristalstruktur von  $Ti_3SiC_2$  – ein neuer komplexcarbidgebiet// *Monatsh. Chem.*, 1967. V. 98. P. 329 – 337.

88. Zhou Y., Sun Z. Crystallographic relations between  $Ti_3SiC_2$  and TiC// *Mat Res. Innovat.*, 2000. V. 3. Iss. 5. P. 286 – 291.

89. Goto T., Hirai T. Chemically vapor deposited titanium silicon carbide ( $Ti_3SiC_2$ ) // *Mater. Res. Bull.*, 1987. V. 22. № 9. P. 1195 – 1201.

90. Nickl J.J., Schweitzer K.K. Gas-phase deposition in the titanium-silicon-carbon system// *J. Less-Common Metals*, 1972. V. 26. № 3. P. 335 – 353.

91. Айвазов М.И., Степашкина Т.А. Синтез сложных карбидных фаз в системах Ti – B – C и Ti – Si – C методом газовой кристаллизации // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1975. № 11. С. 1223 – 1226.

92. Racault C., Langlais F., Naslain R., Kihn Y. On the chemical vapor deposition of the  $Ti_3SiC_2$  from  $TiCl_4$  –  $SiCl_4$  –  $CH_4$  –  $H_2$  gas mixtures. Part II. An experimental approach// *J. Mater. Sci.*, 1994. V. 29. № 15. P. 3941 – 3948.

93. Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Tymkiewicz M. Solid combustion synthesis of  $Ti_3SiC_2$ // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1989. V. 5. № 5. P. 283 – 287.

94. Григорян А.Э., Рогачев А.С., Сычев А.Е., Левашов Е.А. СВС и формирование структуры композитных материалов в трехкомпонентных системах Ti – Si – C, Ti – Si – N и Ti – B – N // Огнеупоры и техн. керамика, 1999. № 11. С. 7 – 11.

95. Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$  // J. Amer. Cer. Soc. 1996. V. 79, Iss. 7. P. 1953 – 1956.

96. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Силицирование карбидов титана парами SiO. // Журнал неорганической химии, 2012, т. 57, № 8, с. 1134 – 1139.

97. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Силицирование оксикарбидов титана монооксидом кремния. // Журнал неорганической химии, 2013, т. 58, № 6, с. 710 – 717.

98. Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V. Effect of silicidation pretreatment with gaseous SiO on sinterability of TiC powders // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2016, V. 57, P. 12-18.

99. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э. Влияние условий химического модифицирования порошков TiC на их спекание. // Неорганические материалы, 2016, т. 52, № 7, с. 726 – 733.

100. El-Raghy T., Barsoum M.W. Processing and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2$ . Part I: reaction path and microstructure evolution // J. Amer. Ceram. Soc., 1999. V. 82, Iss. 10. P. 2849 – 2854.

101. Tzenov N., Barsoum M.W., El-Raghy T. Influence of small amounts of Fe and V on the synthesis and stability of  $Ti_3SiC_2$  // J. Europ. Cer. Soc., 2000. V. 20. Iss. 6. P. 801 – 806.

102. Barsoum M.W., El-Raghy T., Ogbuji L. Oxidation of  $Ti_3SiC_2$  in air // J. Electrochem. Soc., 1997. V. 7. № 144. P. 2508 – 2516.

103. El-Raghy T., Zavaliangos A., Barsoum M.W., Kalidinidi S.R. Damage mechanisms around hardness indentations in  $Ti_3SiC_2$  // J. Amer. Ceram. Soc., 1997. V. 80. Iss. 2. P. 513 – 516.

104. El-Raghy T., Barsoum M.W., Zavaliangos A., Kalidini S.R. Processing and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2$ , part II: effect of grain size and deformation temperature // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1999. V. 82. № 10. P. 2855 – 2860.
105. Zhou Y., Sun Z. The compressive property and brittle-to-ductile transition of  $Ti_3SiC_2$  ceramics // *Mater. Res. Innovat.*, 1999. V. 3. Iss. 3. P. 171 – 174.
106. M. Radovic, Barsoum M.W., El-Raghy T. et al. Tensile properties of  $Ti_3SiC_2$  in the 25 – 1300 °C temperature range // *Acta Materialia*, 2000. V. 48. Iss. 2. P. 453 – 459.
107. C.J. Gilbert, D.R. Bloyer, M.W. Barsoum et al. Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained  $Ti_3SiC_2$  // *Scripta Materialia*, 2000. V. 42. Iss. 8. P. 761 – 767.
108. Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V., Grass V.E., Presniakov M.Y. Synthesis of Bulk  $Ti_4SiC_3$  MAX Phase by Reduction of  $TiO_2$  with SiC // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 21. P. 11050-11056.
109. Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Грасс В. Э., Богданова А. С. Оптимизация карбосиликотермического синтеза МАХ-фазы  $Ti_4SiC_3$  // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54. № 6. С. 554-563.
110. И. М. Беляев, П. В. Истомин, Е. И. Истомина. Карбосиликотермическое восстановление лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения для получения соединений  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_4SiC_3$  семейства МАХ фаз // *Материалы российской конференции с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Юшкинские чтения – 2020)*. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. С. 264-265.
111. Wang Y.Z., Carim A.H. Ternary phase equilibria in the Zr-Si-C system // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. № 3. P. 662-666.
112. Qu L., Bei G., Stelzer B. et al. Synthesis, crystal structure, microstructure and mechanical properties of  $(Ti_{1-x}Zr_x)_3SiC_2$  MAX phase solid solutions // *Ceramics International*. 2019. V. 45. P. 1400–1408.

113. Istomin P.V., Istomina E.I., Nadutkin A.V., Grass V.E., Karateev I.A., Makeev B.A. Synthesis of novel Zr-rich 312-type solid-solution MAX phase in the Zr-Ti-Si-C system // *Journal of the European Ceramic Society*. 2023. V. 43. P. 3122–3130.
114. Islam M.S., Islam A.K.M.A. Structural, elastic, electronic and optical properties of a new layered-ternary Ta<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> compound // *Physica B*. 2011. V. 406. № 2. P. 275–279.
115. Sankaran K., Moors K., Tokei Z., Adelman C., Pourtois G. Ab initio screening of metallic MAX ceramics for advanced interconnect applications // *Physical Review Materials*. 2021. V. 5. № 5. P. 056002.
116. Zheng L., Hua Q., Li X. et al. Investigation on the properties of Ta doped Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> as solid oxide fuel cell interconnects // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 42350-42356.
117. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. *Материаловедение*. - М.: Машиностроение. 1990. 528 с.
118. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Щербаков Э.Д., Панич Г.Г. *Силицирование металлов и сплавов*. Минск: Наука и техника, 1972. 280 с.
119. Гельд, П.В. *Силициды переходных металлов четвёртого периода* / П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. – Москва: Металлургия, 1971. – 582 с.
120. Бурнышев И.Н. О формировании диффузионных покрытий при силицировании титановых сплавов в высокоактивных порошковых средах. // *Химическая физика и мезоскопия*. 2008. Т. 10. №1. С. 48 – 55.
121. Гладшевский, Е.И. *Кристаллохимия силицидов и германидов* / Е.И. Гладшевский, Ф.А. Сидоренко. – Москва: Металлургия, 1971. – 296 с.
122. Самсонов, Г.В. *Силициды* / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – Москва: Металлургия, 1979. – 272 с.
123. Engström, I. Thermal expansion studies of the group IV-VII transition-metal disilicides / I. Engström, B. Lönnberg // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – № 63 (9). – P. 4476-4484.
124. C. Colinet R. Viennois, J.-C. Tedenac. First principles study of the structural stability of intermetallic compounds in the Si–Zr system // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2012. V. 36. P. 118–126.

125. Chen H.M., Zheng F., Liu H.S., Liu L.B., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of B-Zr and Si-Zr binary systems // *J. Alloys Compounds*. 2009. V. 468. № 1-2. P. 209–216.
126. Yeh C.L., Wang H.J. A comparative study on combustion synthesis of Ta-Si compounds // *Intermetallics*. 2007. V. 15. P. 1277-1284.
127. Drouelle I., Servant C. Thermodynamic assessment of the Si-Ta system / *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V. 551. P. 293-299.
128. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В., Калашник О.Н. и др. Структура и фазовый состав монооксида кремния. // *Известия вузов. Электроника*. 2011. № 4 (90). С. 3-8.
129. Кожевников Г.Н., Водопьянов А.Г. Низшие окислы кремния и алюминия в электрометаллургии. М., Наука. 1977. 145 с.
130. Scientific Group Thermodata Europe. Thermodynamic Properties of Inorganic Materials: Pure Substances. Part 4. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. 2001. V. 19A4.
131. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
132. Tombs N., Welch A. Thermodynamic properties of silicon monoxide // *J. Iron and Steel Inst.* 1952. V. 172. P. 62-65.
133. Kubaschewski O., Chart T.G. Silicon monoxide pressures due to the reaction between solid silicon and silica // *J. Chem. Thermodyn.* 1974. V. 14. № 5. P. 467-476.
134. Ferguson F.T., Nuth J.A. Vapor Pressure of Silicon Monoxide // *J. Chem. Eng. Data*. 2008. V. 53. P. 2824-2832.
135. Ferguson F.T., Nuth J.A. Vapor Pressure and Evaporation Coefficient of Silicon Monoxide over a Mixture of Silicon and Silica // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. V. 57. P. 721–728.
136. Bao S., Tangstad M., Tang K., Ringdalen E.. Production of SiO gas in the silicon process // *Efficient technologies in ferroalloy industry: Proceedings of the Thirteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIII*. (June 9-12, 2013,

Almaty, Kazakhstan). -Karaganda, Publisher: P. Dipner, 2013. Two volumes. -1090 p. P. 273.

137. Wieder T., Schubert U. Structure and Reactivity of Solid SiO (Chapter 18). Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems. Edited by Jutzi P., Schubert U. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. P. 242-251.

138. Hoch M., Johnston L.H. Formation, stability and crystal structure of solid silicon monoxide. // J. Amer. Chem. Soc. 1953 V. 75. №. 21. P. 5224–5225.

139. Васютинский Н.А., Милько В.И., Рысьева Ю.И. Кристаллическая решетка монооксида кремния, полученной в плазменном реакторе // Неорганические материалы. – 1965. – Т. 1, № 6. – С. 835–837.

140. Benyon J. Silicon monoxide: fact or fiction // Vacuum. 1970. V. 20. № 7. P. 293.

141. Pultz W.W., Hertl W. SiO<sub>2</sub> + SiC reaction at elevated temperatures// J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 87. P. 2499.

142. Hohl A., Wieder T., van Aken P.A., et al. An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO) // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 320. № 1-3. P. 255-280.

143. Schulmeister K., Mader W. TEM investigation on the structure of amorphous silicon monoxide // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 320. № 1-3. P. 143-150.

144. Füglein E., Schubert U. Formation of Mg<sub>2</sub>Si from solid silicon monoxide, and solid-state comproportionation between Mg<sub>2</sub>Si and SiO // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 865–866.

145. Biehl E., Schubert U., Kubel F. Reduction of solid silicon monoxide by elemental metals // New J. Chem. 2001. V. 25. P. 994-998.

146. Han S., Feng X., Lua Z.H. et al. Transparent-cathode for top-emission organic light-emitting diodes // Applied Physics Letters. 2003. V. 82. № 16. P. 2715-2717.

147. Han S., Grozea D., Huang C. et al. Al:SiO thin films for organic light-emitting diodes // Journal of Applied Physics. 2004. V. 96. № 1. P. 709-714.

148. Shimizu M., Usui H., Fujiwara K., et al. Electrochemical behavior of SiO as an anode material for Na-ion battery // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 640. P. 440-443.
149. Ding X., Zhao H., Liang D., He P. Enhanced electrochemical performance of silicon monoxide anode materials prompted by germanium // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. V. 267. P. 124611.
150. Hwa Y., Park C.-M., Sohn H.-J. Modified SiO as a high performance anode for Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2013. V. 222. P. 129-134.
151. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В. Получение высокочистого кремния для солнечных элементов // *Неорганические материалы*. – 2003. – Т. 39, № 7. – С. 775–785.
152. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В. Новые технологии получения поликристаллического кремния для солнечной энергетики // *Изв. вузов. Электроника*. – 2008. – № 3. – С. 10–17.
153. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний – материал нанoeлектроники. – М.: Техносфера, 2007. – 352 с.
154. Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V. Preparation of Biomorphic SiC // *Inorganic Materials*. 2013. V. 49. № 10. P. 984-987.
155. Pascaud O., Derre A. Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation – Part II: Silicon Monoxide/Carbon Reaction // *Chemical Vapor Deposition*. 2000. V. 6. № 1. P. 41-50.
156. Komarov S.V., Kuznetsov D.V., Levina V.V., Hirasawa M. Formation of SiO and Related Si-Based Materials Through Carbothermic Reduction of Silica-Containing Slag // *Materials Transactions*. 2005. V. 46. №. 4. P. 827-834.
157. Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V. Preparation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> through reduction of titanium dioxide with silicon carbide // *Inorganic Materials*. 2016. V. 52. № 2. P. 134-140.
158. Istomin P., Nadutkin A., Grass V. Fabrication of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based composites from titania-silica raw material // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. V. 162. P. 216-221.

159. Черепнин Н.В. Вакуумные свойства материалов для электронных приборов. М.: Советское радио, 1966. 350 с.
160. Нестеров А.В. Высоковакуумный нераспыляемый газопоглотитель // Краткие сообщения ОИЯИ. 1999. № 1. С. 72-77.
161. Kraus W., Nolze G. Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301-303.
162. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements.// CALPHAD. 1991, V. 15, № 4, P. 317-425.
163. Chase M.W. NIST-JANAF thermodynamic tables.// J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. 1998.
164. Guillermet A.F. Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system.// J. Alloys Compnd. 1995. V. 217. P. 69-89.
165. Chen H.M., Xiang Y., Wang S., Zheng F., Liu L.B., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of the C-Si-Zr system.// J. Alloys Compnd. 2009. V. 474. P. 76-80.
166. Frisk K., Guillermet A.F. Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system.// J. Alloys Compnd. 1996. V. 238. P. 167-179.
167. Guo Z., Yuan W., Sun Y., Cai Z., Qiao Z. Thermodynamic assessment of the Si-Ta and Si-W systems.// J. Phase Equilibria Diffusion. 2009. V. 30. № 5. P. 564-570.
168. ГОСТ 2409-2014 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. Введ. 1.09. 2015. М.: Стандартинформ, 2014. 8 с.
169. Wittmer D.E., Temuri M.Z. Thermochemical studies in selected metal-carbon-oxygen systems.// J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. P. 973-982.
170. Goldstein J.I., Choi S.K., Van Loo F.J.J. et al. Solid-state Reactions and Phase Relations in the Ti-Si-O System at 1373 K// J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 2. P. 313-322.



171. Hillel R., Berthet M.P., Bouix J., Roche A. Titanium-base coating on plane silica substrates // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. P. 3191-3198.
172. Thom A.J., Young V.G., Akinc M. Lattice trends in  $Ti_5Si_3Z_x$  ( $Z=B, C, N, O$  and  $0 < x < 1$ ) // *Journal of Alloys and Compounds.* 2000. V. 296. P. 59-66.
173. Williams J.J., Kramer M.J., Akinc M. Effects of interstitial additions on the structure of  $Ti_5Si_3$  // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. №. 8. P. 1773-1779.
174. Williams J.J., Ye Y.Y., Kramer M.J. et al. Theoretical calculations and experimental measurements of the structure of  $Ti_5Si_3$  with interstitial additions // *Intermetallics.* 2000. V. 8. P. 937-943.
175. Andersson S., Colleen B., Kylenstierna U., Magneli A. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system // *Acta Chem. Scand.* 1957. V. 11. № 10. P. 1641-1652.
176. Holmberg B. Disorder and order in solid solutions of oxygen in  $\alpha$ -titanium // *Acta Chem. Scand.* 1962. V. 16. № 5. P. 1245-1250.
177. Makarov E.S., Kuznetsov L.M. The crystal structure and chemical character of lower oxides of titanium  $TiO_{0 \rightarrow 0.48}$  // *Journal of Structural Chemistry.* 1960. V. 1. P. 156-162.
178. Корнилов И.И. Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение. М.: Наука, 1975. 310 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### Листинг термодинамических расчетов реакций силицирования TaC и ZrC газом SiO.

-->

R:8.31441\$  
d:0.00000001\$  
u:1-d\$

#### //Thermodynamic data

Sources:

- [1] Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements.// CALPHAD. 1991, v.15, iss.4, p.317-425.  
[2] Chase M.W. NIST-JANAF thermodynamic tables.// J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. 1998.  
[3] Frisk K., Guillermet A.F. Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system.// J. Alloys Compnd. - 1996. - V. 238. - P. 167-179.  
[4] Guo Z., Yuan W., Sun Y., Cai Z., Qiao Z. Thermodynamic assessment of the Si-Ta and Si-W systems.// J. Phase Equilibria Diffusion. - 2009. - V. 30. - Iss. 5. - P. 564-570.  
[5] Guillermet A.F. Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system.// J. Alloys Compnd. - 1995. - V. 217. - P. 69-89.  
[6] Chen H.M., Xiang Y., Wang S., Zheng F., Liu L.B., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of the C-Si-Zr system.// J. Alloys Compnd. - 2009. - V. 474. - P. 76-80. //

#### //Ta

G\_Ta\_BCC(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental tantalum in a BCC unit cell A2 (beta-Ta). [1]  
G\_Ta\_liquid(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental tantalum in a melt state [1]  
G\_Ta\_FCC(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental tantalum in a FCC unit cell A1. [1]  
G\_Ta\_HCP(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental tantalum in a HCP unit cell A3. [1]  
G\_Ta\_gas(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental tantalum in a gas state. [2]  
G\_Ta(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental tantalum in a standard state. //

-->

G\_Ta\_BCC\_1(T):=-7285.889+119.139857\*T-23.7592624\*T\*log(T)-2.623033\*(10^-3)\*T^2+0.170109\*(10^-6)\*T^3-3293/T\$  
G\_Ta\_BCC\_2(T):=-22389.955+243.88676\*T-41.137088\*T\*log(T)+6.167572\*(10^-3)\*T^2-0.655136\*(10^-6)\*T^3+2429586/T\$  
G\_Ta\_BCC\_3(T):=229382.886-722.59722\*T+78.5244752\*T\*log(T)-17.983376\*(10^-3)\*T^2+0.195033\*(10^-6)\*T^3-93813648/T\$  
G\_Ta\_BCC\_4(T):=-1042384.014+2985.491246\*T-362.1591318\*T\*log(T)+43.117795\*(10^-3)\*T^2-1.055148\*(10^-6)\*T^3+554714342/T\$  
G\_Ta\_BCC(T):= if T > 298.15 then if T < 1300 then G\_Ta\_BCC\_1(T) elseif T < 2500 then G\_Ta\_BCC\_2(T) elseif T < 3290 then G\_Ta\_BCC\_3(T) elseif T < 6000 then G\_Ta\_BCC\_4(T)\$

-->

```

G_Ta_liquid_1(T):=21875.086+111.561128*T-23.7592624*T*log(T)-2.623033*(10^
3)*T^2+0.170109*(10^-6)*T^3-3293/T$
G_Ta_liquid_2(T):=43884.339-61.981795*T+0.0279523*T*log(T)-12.330066*(10^
3)*T^2+0.614599*(10^-6)*T^3-3523338/T$
G_Ta_liquid_3(T):=-6314.543+258.110873*T-41.84*T*log(T)$
G_Ta_liquid(T):= if T > 298.15 then if T < 1000 then G_Ta_liquid_1(T) elseif T < 3290 then
G_Ta_liquid_2(T) elseif T < 6000 then G_Ta_liquid_3(T)$
-->
G_Ta_FCC(T):=G_Ta_BCC(T)+16000+1.7*T$
-->
G_Ta_HCP(T):=G_Ta_BCC(T)+12000+2.4*T$
-->
HF_Ta_gas:781990$
F_Ta_gas(T):=(5147.287068367004)/T+(78.92937143519521)+(15.22905538836494)*log(T)+(0.007
754628076781955)*T+(-5.236181503942561*10^-7)*T^2$
G_Ta_gas(T):= if T > 500 then if T < 3000 then HF_Ta_gas-T*F_Ta_gas(T)$
-->
G_Ta(T):= if T > 298.15 then if T < 3290 then G_Ta_BCC(T) elseif T < 5778 then G_Ta_liquid(T)$

//Si
G_Si_diamond(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental
silicon in the graphite lattice. [1]
G_Si_liquid(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental
silicon in a melt state. [1]
G_Si_HCP(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental
silicon in a HCP unit cell (alpha-Ti). [1]
G_Si_BCC(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental
silicon in a BCC unit cell (beta-Ti). [1]
G_Si_gas(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental
silicon in a gas state. [2]
G_Si(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental silicon in
a standard state. //

-->
G_Si_diamond_1(T):=-8162.609+137.236859*T-22.8317533*T*log(T)-1.912904*(10^-3)*T^2-
0.003552*(10^-6)*T^3+176667/T$
G_Si_diamond_2(T):=-9457.642+167.281367*T-27.196*T*log(T)-4.2037*(10^30)*T^-9$
G_Si_diamond(T):= if T > 298 then if T < 1687 then G_Si_diamond_1(T) elseif T < 3600 then
G_Si_diamond_2(T)$
-->
G_Si_liquid_1(T):=42533.751+107.13742*T-22.8317533*T*log(T)-1.912904*(10^-3)*T^2-
0.003552*(10^-6)*T^3+176667/T+2.0931*(10^-21)*T^7$
G_Si_liquid_2(T):=40370.523+137.722298*T-27.196*T*log(T)$
G_Si_liquid(T):= if T > 298 then if T < 1687 then G_Si_liquid_1(T) elseif T < 3600 then
G_Si_liquid_2(T)$
-->
G_Si_HCP(T):=G_Si_diamond(T)+49200-20.8*T$
G_Si_BCC(T):=G_Si_diamond(T)+47000-22.5*T$
-->
HF_Si_gas:450000$
F_Si_gas(T):=6295.824101209641/T+23.57128873467445+21.66140770446509*log(T)+-
7.157884256230318*10^-4*T+1.2788250502993037*10^-7*T^2$

```

```

G_Si_gas(T):=HF_Si_gas-T*F_Si_gas(T)$
-->
G_Si(T):= if T < 1687 then G_Si_diamond(T) elseif T < 3501.5 then G_Si_liquid(T) else
G_Si_gas(T)$

//TaCx
G_TaCx(T,x) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for
nonstoichiometric tantalum carbide in a NaCl lattice. [1, 3] //

-->
G_TaCx_Ta_C(T):=-163843.55+266.903*T-44.9575*T*log(T)-3.6198*(10^-3)*T^2+594677/T-
2.3107*(10^9)/T^3+1.1924*(10^13)/T^5-3.5156*(10^16)/T^7$
G_TaCx_Ta_Va(T):=G_Ta_FCC(T)$
L_TaCx_Ta_Va_C(T):=-60408.46+4.173*T$
G_TaCx(T,x):=(1-x)*G_TaCx_Ta_Va(T)+x*G_TaCx_Ta_C(T)+R*T*((1-x)*log(1-
x)+x*log(x))+x*(1-x)*L_TaCx_Ta_Va_C(T)$

//TaSi2
G_TaSi2(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for TaSi2. [1,
4] //

-->
G_TaSi2(T):=-41100*3-3.0*3*T+G_Ta_BCC(T)+2*G_Si_diamond(T)$

//Ta5Si3 (alpha)
G_Ta5Si3_a(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for alpha-
Ta5Si3. [1, 4] //

-->
G_Ta5Si3_a(T):=-52262.4*8-0.82*8*T+5*G_Ta_BCC(T)+3*G_Si_diamond(T)$

//CO (gas)
G_CO(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for CO (gas).
[1, 2] //

-->
HF_CO:-110530$
F_CO(T):=7889.779570579529/T+25.64033271372318+25.27975081559271*log(T)+0.00508413268
38054*T+-3.9009965491221266*10^-7*T^2$
G_CO(T):=HF_CO-T*F_CO(T)$

//SiO (gas)
G_SiO(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for SiO (gas).
[1, 2] //

-->
HF_SiO:-100420$
F_SiO(T):=9586.018815040588/T+8.510455347597599+29.85126080550253*log(T)+0.0038810056
094007*T+-3.3913467445412238*10^-7*T^2$
G_SiO(T):=HF_SiO-T*F_SiO(T)$

//Zr

```

G\_Zr\_BCC(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental zirconium in a BCC unit cell A2 (beta-Zr). [1]  
 G\_Zr\_HCP(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental zirconium in a HCP unit cell A3 (alpha-Zr). [1]  
 G\_Zr\_liquid(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental zirconium in a melt state. [1]  
 G\_Zr\_FCC(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental zirconium in a FCC unit cell A1. [1]  
 G\_Zr\_gas(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental zirconium in a gas state. [2]  
 G\_Zr(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for elemental zirconium in a standard state. //

-->

G\_Zr\_HCP\_1(T):=-7827.595+125.64905\*T-24.1618\*T\*log(T)-4.37791\*(10^-3)\*T^2+34971/T\$

G\_Zr\_HCP\_2(T):=-26085.921+262.724183\*T-42.144\*T\*log(T)-1.342895\*(10^31)/T^9\$

G\_Zr\_HCP(T):= if T > 298.15 then if T < 2128.00 then G\_Zr\_HCP\_1(T) elseif T < 4000 then G\_Zr\_HCP\_2(T)\$

-->

G\_Zr\_BCC\_1(T):=-525.539+124.9457\*T-25.607406\*T\*log(T)-3.40084\*(10^-4)\*T^2-9.7289735\*(10^-9)\*T^3-7.6142894\*(10^-11)\*T^4+25233/T\$

G\_Zr\_BCC\_2(T):=-30705.955+264.284163\*T-42.144\*T\*log(T)+1.276058\*(10^32)/T^9\$

G\_Zr\_BCC(T):= if T > 298.15 then if T < 2128.00 then G\_Zr\_BCC\_1(T) elseif T < 4000 then G\_Zr\_BCC\_2(T)\$

-->

G\_Zr\_liquid\_1(T):=18147.69-9.080812\*T+1.6275\*(10^-22)\*T^7\$

G\_Zr\_liquid\_2(T):=17804.661-8.911574\*T+1.342895\*(10^31)/T^9\$

G\_Zr\_liquid(T):= G\_Zr\_HCP(T)+if T > 298.15 then if T < 2128.00 then G\_Zr\_liquid\_1(T) elseif T < 4000 then G\_Zr\_liquid\_2(T)\$

-->

G\_Zr\_FCC(T):=G\_Zr\_HCP(T)+7600-0.9\*T\$

-->

HF\_Zr\_gas:610000\$

F\_Zr\_gas(T):=(7441.464468240738)/T+(3.608276106417179)+(26.79049090109766)\*log(T)+(-0.0012756556052409)\*T+(3.080358394469407\*10^-7)\*T^2\$

G\_Zr\_gas(T):= if T > 500 then if T < 3000 then HF\_Zr\_gas-T\*F\_Zr\_gas(T)\$

-->

G\_Zr(T):= if T > 298.15 then if T < 1139.00 then G\_Zr\_HCP(T) elseif T < 2127.86 then G\_Zr\_BCC(T) elseif T < 4000 then G\_Zr\_liquid(T)\$

G\_Zr\_BCC(T) elseif T < 4000 then G\_Zr\_liquid(T)\$

//ZrCx

G\_ZrCx(T,x) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for nonstoichiometric zirconium carbide in a NaCl lattice. [1, 5] //

-->

G\_ZrCx\_Zr\_C(T):=-224784.9+297.0288\*T-48.14055\*T\*log(T)-1.372273\*(10^-3)\*T^2-1.015994\*(10^-7)\*T^3+517213.0/T-8.30054316\*(10^8)/T^3\$

G\_ZrCx\_Zr\_Va(T):=G\_Zr\_FCC(T)\$

L\_ZrCx\_Zr\_Va\_C\_0(T):=-41870.20-35.70271\*T+6.042424\*T\*log(T)-1.326472\*(10^-3)\*T^2\$

L\_ZrCx\_Zr\_Va\_C\_1(T):=-81870.20-35.70271\*T+6.042424\*T\*log(T)-1.326472\*(10^-3)\*T^2\$

G\_ZrCx(T,x):=(1-x)\*G\_ZrCx\_Zr\_Va(T)+x\*(G\_ZrCx\_Zr\_C(T)+R\*T\*((1-x)\*log(1-x)+x\*log(x))+x\*(1-x)\*(L\_ZrCx\_Zr\_Va\_C\_0(T)+L\_ZrCx\_Zr\_Va\_C\_1(T)\*(x-(1-x))))\$

//ZrSi (alpha)

G\_ZrSi\_a(T) - temperature dependence of G-HSER (in a CALPHAD terminology) for alpha-ZrSi.  
[1, 6] //

-->

G\_ZrSi\_a(T):=-199090+263.3889\*T-45.18631\*T\*log(T)-0.004393865\*T^2+5.49699\*(10^-11)\*T^3+148517.5/T\$

//Reactions of siliciding TaC and ZrC with SiO gas

TaC + SiO = 1/7\*Ta5Si3+2/7\*TaSi2 + CO (Reaction 4.2)

ZrC + SiO = ZrSi + CO (Reaction 4.1) //

-->

G4\_2(T):=G\_Ta5Si3\_a(T)/7+2/7\*G\_TaSi2(T)+G\_CO(T)-G\_TaCx(T,u)-G\_SiO(T)\$

G4\_5(T):=G\_ZrSi\_a(T)+G\_CO(T)-G\_ZrCx(T,u)-G\_SiO(T)\$

-->

lgK4\_2(T):=-G4\_2(T)/(log(10)\*R\*T)\$

lgK4\_5(T):=-G4\_5(T)/(log(10)\*R\*T)\$

-->

K4\_2(T):=10^(lgK4\_2(T))\$

K4\_5(T):=10^(lgK4\_5(T))\$

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Расчет параметров кристаллической решетки фаз  $\alpha$ -Ti и  $Ti_5Si_3$  в образцах титана после силицирования газом SiO. В качестве внутреннего стандарта использовали кристаллический кремний с параметром решетки  $a = 0.5431$  нм. В расчете использовались дифракционные пики, соответствующие плоскостям (101) и (110) фазы  $\alpha$ -Ti; (300) и (211) фазы  $Ti_5Si_3$ ; (220) и (311) кремния.

Формула расчета параметров для гексагональной пространственной группы:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

### I. Фаза $\alpha$ -Ti.

Преобразуем и упростим формулу для нахождения параметра  $a$  для фазы  $\alpha$ -Ti, учитывая, что:

$$h = 1, k = 1, l = 0 \text{ для } d(110)Ti$$

Получаем:

$$\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{1 + 1 + 1}{a^2} + \frac{0}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{3}{a^2}$$

$$\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{4}{a^2}$$

$$a^2 = d_{110}^2 \cdot 4$$

$$a = \sqrt{d_{110}^2 \cdot 4}$$

$$a = 2 \cdot d_{110}$$

Аналогично преобразуем формулу для нахождения параметра  $c$ , учитывая, что:

$$h = 1, k = 0, l = 1 \text{ для } d(101)Ti$$

Получаем:

$$\frac{1}{d_{101}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{d_{101}^2} - \frac{4}{3a^2}$$

$$c^2 = \frac{1}{\frac{1}{d_{101}^2} - \frac{4}{3a^2}}$$

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{101}^2} - \frac{4}{3a^2}}}$$

### 1) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы $\alpha$ -Ti образца ТП1.

Для этого будем использовать рефлексы дифракционных пиков.

$2\theta_{(220)\text{Si}}$  – положение рефлекса внутреннего стандарта Si из справочных данных.

$2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}}$  – положение рефлекса внутреннего стандарта Si из эксперимента.

$2\theta_{\text{эксп.}(101)\text{Ti}}$  и  $2\theta_{\text{эксп.}(110)\text{Ti}}$  – положения рефлексов  $\alpha$ -Ti из эксперимента.

$2\theta_{\text{корр.}}$  – корректировочное смещение дифракционных пиков.

$$2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.302^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} = 47.3414^\circ$$

$$2\theta_{\text{корр.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} - 2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.3414^\circ - 47.302^\circ = 0.0394^\circ$$

$$2\theta_{(101)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(101)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{корр.}} = 39.9649^\circ - 0.0394^\circ = 39.9255^\circ$$

$$d_{(101)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)} = \frac{1.540598}{2 \sin\left(\frac{39.9255}{2}\right)} = 2.2562 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.122^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} = 56.1656^\circ$$

$$2\theta_{\text{корр.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} - 2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.1656^\circ - 56.122^\circ = 0.0436^\circ$$

$$2\theta_{(110)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(110)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{корр.}} = 62.7500^\circ - 0.0436^\circ = 62.7064^\circ$$

$$d_{(110)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)} = \frac{1.540598}{2 \sin\left(\frac{62.7064}{2}\right)} = 1.4804 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = 2 \cdot d_{110} = 2 \cdot 1.4804 = 2.9608 \text{ \AA} = 0.2961 \text{ нм}$$



Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{101}^2} - \frac{4}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.2562^2} - \frac{4}{3 \cdot 2.9608^2}}} = 4.7485 \text{ \AA} = 0.4749 \text{ нм}$$

### 2) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы $\alpha$ -Ti образца ТПЗ.

$$2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.302^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} = 47.3572^\circ$$

$$2\theta_{\text{корр.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} - 2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.3572^\circ - 47.302^\circ = 0.0552^\circ$$

$$2\theta_{(101)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(101)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{корр.}} = 39.7869^\circ - 0.0552^\circ = 39.7317^\circ$$

$$d_{(101)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{39.7317}{2})} = 2.2668 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.122^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} = 56.1810^\circ$$

$$2\theta_{\text{корр.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} - 2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.1810^\circ - 56.122^\circ = 0.059^\circ$$

$$2\theta_{(110)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(110)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{корр.}} = 62.700^\circ - 0.059^\circ = 62.641^\circ$$

$$d_{(110)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{62.641}{2})} = 1.4818 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = 2 \cdot d_{110} = 2 \cdot 1.4818 = 2.9636 \text{ \AA} = 0.2964 \text{ нм}$$

Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{101}^2} - \frac{4}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.2668^2} - \frac{4}{3 \cdot 2.9636^2}}} = 4.8334 \text{ \AA} = 0.4833 \text{ нм}$$

### 3) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы $\alpha$ -Ti образца ТП4.

$$2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.302^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} = 47.3607^\circ$$

$$2\theta_{\text{корр.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} - 2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.3607^\circ - 47.302^\circ = 0.0587^\circ$$

$$2\theta_{(101)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(101)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{корр.}} = 39.8429^\circ - 0.0587^\circ = 39.7842^\circ$$

$$d_{(101)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{39.7842}{2})} = 2.2639 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.122^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} = 56.1776^\circ$$

$$2\theta_{\text{кorr.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} - 2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.1776^\circ - 56.122^\circ = 0.0556^\circ$$

$$2\theta_{(110)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(110)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{кorr.}} = 62.5721^\circ - 0.0556^\circ = 62.5165^\circ$$

$$d_{(110)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{62.5165}{2})} = 1.4845 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = 2 \cdot d_{110} = 2 \cdot 1.4845 = 2.969 \text{ \AA} = 0.2969 \text{ нм}$$

Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{101}^2} - \frac{4}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.2639^2} - \frac{4}{3 \cdot 2.969^2}}} = 4.7752 \text{ \AA} = 0.4775 \text{ нм}$$

#### 4) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы $\alpha$ -Ti образца ТП5.

$$2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.302^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} = 47.3529^\circ$$

$$2\theta_{\text{кorr.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} - 2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.3529^\circ - 47.302^\circ = 0.0509^\circ$$

$$2\theta_{(101)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(101)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{кorr.}} = 39.7779^\circ - 0.0509^\circ = 39.727^\circ$$

$$d_{(101)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{39.727}{2})} = 2.267 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.122^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} = 56.1799^\circ$$

$$2\theta_{\text{кorr.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} - 2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.1799^\circ - 56.122^\circ = 0.0579^\circ$$

$$2\theta_{(110)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(110)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{кorr.}} = 62.6666^\circ - 0.0579^\circ = 62.6087^\circ$$

$$d_{(110)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{62.6087}{2})} = 1.4825 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = 2 \cdot d_{110} = 2 \cdot 1.4825 = 2.965 \text{ \AA} = 0.2965 \text{ нм}$$

Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{101}^2} - \frac{4}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.267^2} - \frac{4}{3 \cdot 2.965^2}}} = 4.8273 \text{ \AA} = 0.4827 \text{ нм}$$

5) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы  $\alpha$ -Ti образца ТПб.

$$2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.302^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} = 47.2724^\circ$$

$$2\theta_{\text{корр.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} - 2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.2724^\circ - 47.302^\circ = -0.0296^\circ$$

$$2\theta_{(101)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(101)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{корр.}} = 39.6836^\circ - (-0.0296^\circ) = 39.7132^\circ$$

$$d_{(101)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)} = \frac{1.540598}{2 \sin\left(\frac{39.7132}{2}\right)} = 2.2678 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.122^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} = 56.1033^\circ$$

$$2\theta_{\text{корр.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(311)\text{Si}} - 2\theta_{(311)\text{Si}} = 56.1033^\circ - 56.122^\circ = -0.0187^\circ$$

$$2\theta_{(110)\text{Ti}} = 2\theta_{\text{эксп.}(110)\text{Ti}} - 2\theta_{\text{корр.}} = 62.4875^\circ - (-0.0187^\circ) = 62.5062^\circ$$

$$d_{(110)\text{Ti}} = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)} = \frac{1.540598}{2 \sin\left(\frac{62.5062}{2}\right)} = 1.4847 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = 2 \cdot d_{110} = 2 \cdot 1.4847 = 2.9694 \text{ \AA} = 0.2969 \text{ нм}$$

Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{101}^2} - \frac{4}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.267^2} - \frac{4}{3 \cdot 2.9694^2}}} = 4.8099 \text{ \AA} = 0.481 \text{ нм}$$

## II. Фаза $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ .

Проведем расчет для фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Преобразуем и упростим формулу для нахождения параметра  $a$  для фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , учитывая, что:

$$h = 3, k = 0, l = 0 \text{ для } d(300) \text{ Ti}_5\text{Si}_3.$$

Получаем:

$$\frac{1}{d_{300}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{9 + 0 + 0}{a^2} + \frac{0}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{300}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{9}{a^2}$$

$$\frac{1}{d_{300}^2} = \frac{12}{a^2}$$

$$a^2 = d_{300}^2 \cdot 12$$

$$a = \sqrt{d_{300}^2 \cdot 12}$$

$$a = \sqrt{d_{300}^2 \cdot 12}$$

$$a = d_{300} \cdot \sqrt{12}$$

Аналогично преобразуем формулу для нахождения параметра  $c$ , учитывая, что:

$$h = 2, k = 1, l = 1 \text{ для } d(211) \text{ Ti}_5\text{Si}_3$$

Получаем:

$$\frac{1}{d_{211}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{4 + 2 + 1}{a^2} + \frac{1}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{211}^2} = \frac{28}{3a^2} + \frac{1}{c^2}$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}$$

$$c^2 = \frac{1}{\frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}}$$

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}}}$$

1) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  образца ТП1. Для этого будем использовать рефлексы дифракционных пиков.

$2\theta_{(220)\text{Si}}$  – положение рефлекса внутреннего стандарта Si из справочных данных.

$2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}}$  – положение рефлекса внутреннего стандарта Si из эксперимента.

$2\theta_{\text{эксп.}(300)\text{Ti}_5\text{Si}_3}$  и  $2\theta_{\text{эксп.}(211)\text{Ti}_5\text{Si}_3}$  – положения рефлексов  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  из эксперимента.

$2\theta_{\text{корр.}}$  – корректировочное смещение дифракционных пиков.

$$2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.302^\circ$$

$$2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} = 47.3414^\circ$$

$$2\theta_{\text{корр.}} = 2\theta_{\text{эксп.}(220)\text{Si}} - 2\theta_{(220)\text{Si}} = 47.3414^\circ - 47.302^\circ = 0.0394^\circ$$

$$2\theta_{(300)\text{Ti}_5\text{Si}_3} = 2\theta_{\text{эксп.}(300)\text{Ti}_5\text{Si}_3} - 2\theta_{\text{корр.}} = 42.0594^\circ - 0.0394^\circ = 42.02^\circ$$

$$d_{(300)\text{Ti}_5\text{Si}_3} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{42.02}{2})} = 2.1485 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(211)\text{Ti}_5\text{Si}_3} = 2\theta_{\text{эксп.}(211)\text{Ti}_5\text{Si}_3} - 2\theta_{\text{корр.}} = 40.9787^\circ - 0.0394^\circ = 40.9393^\circ$$

$$d_{(211)\text{Ti}_5\text{Si}_3} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{40.9393}{2})} = 2.2027 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = d_{300} \cdot \sqrt{12} = 2.1485 \cdot \sqrt{12} = 7.4426 \text{ \AA} = 0.7443 \text{ нм}$$

Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.2027^2} - \frac{28}{3 \cdot 7.4426^2}}} = 5.1564 \text{ \AA} = 0.5156 \text{ нм}$$

## 2) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ образца

ТПЗ.

$$2\theta_{\text{корр.}} = 0.0552^\circ$$

$$2\theta_{(300)\text{Ti}_5\text{Si}_3} = 2\theta_{\text{эксп.}(300)\text{Ti}_5\text{Si}_3} - 2\theta_{\text{корр.}} = 42.1282^\circ - 0.0552^\circ = 42.073^\circ$$

$$d_{(300)\text{Ti}_5\text{Si}_3} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{42.073}{2})} = 2.1459 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(211)\text{Ti}_5\text{Si}_3} = 2\theta_{\text{эксп.}(211)\text{Ti}_5\text{Si}_3} - 2\theta_{\text{корр.}} = 41.0356^\circ - 0.0552^\circ = 40.9804^\circ$$

$$d_{(211)\text{Ti}_5\text{Si}_3} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{40.9804}{2})} = 2.2006 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = d_{300} \cdot \sqrt{12} = 2.1459 \cdot \sqrt{12} = 7.4336 \text{ \AA} = 0.7434 \text{ нм}$$

Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.2006^2} - \frac{28}{3 \cdot 7.4336^2}}} = 5.1574 \text{ \AA} = 0.5157 \text{ нм}$$

3) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы  $Ti_5Si_3$  образца

ТП4.

$$2\theta_{\text{корр.}} = 0.0587^\circ$$

$$2\theta_{(300)}Ti_5Si_3 = 2\theta_{\text{эксп.}(300)}Ti_5Si_3 - 2\theta_{\text{корр.}} = 42.0875^\circ - 0.0587^\circ = 42.0288^\circ$$

$$d_{(300)}Ti_5Si_3 = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{42.0288}{2})} = 2.1481 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(211)}Ti_5Si_3 = 2\theta_{\text{эксп.}(211)}Ti_5Si_3 - 2\theta_{\text{корр.}} = 41.0037^\circ - 0.0587^\circ = 40.945^\circ$$

$$d_{(211)}Ti_5Si_3 = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{40.945}{2})} = 2.2024 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = d_{300} \cdot \sqrt{12} = 2.1481 \cdot \sqrt{12} = 7.4412 \text{ \AA} = 0.7441 \text{ нм}$$

Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.2024^2} - \frac{28}{3 \cdot 7.4412^2}}} = 5.1569 \text{ \AA} = 0.5157 \text{ нм}$$

4) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы  $Ti_5Si_3$  образца

ТП5.

$$2\theta_{\text{корр.}} = 0.0509^\circ$$

$$2\theta_{(300)}Ti_5Si_3 = 2\theta_{\text{эксп.}(300)}Ti_5Si_3 - 2\theta_{\text{корр.}} = 42.1638^\circ - 0.0509^\circ = 42.1129^\circ$$

$$d_{(300)}Ti_5Si_3 = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{42.1129}{2})} = 2.1439 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(211)}Ti_5Si_3 = 2\theta_{\text{эксп.}(211)}Ti_5Si_3 - 2\theta_{\text{корр.}} = 41.0635^\circ - 0.0509^\circ = 41.0126^\circ$$

$$d_{(211)}Ti_5Si_3 = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{41.0126}{2})} = 2.1989 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = d_{300} \cdot \sqrt{12} = 2.1439 \cdot \sqrt{12} = 7.4267 \text{ \AA} = 0.7427 \text{ нм}$$

Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.1989^2} - \frac{28}{3 \cdot 7.4267^2}}} = 5.1570 \text{ \AA} = 0.5157 \text{ нм}$$

5) Расчет параметров кристаллической решетки для фазы  $Ti_5Si_3$  образца

ТП6.

$$2\theta_{\text{корр.}} = -0.0296^\circ$$

$$2\theta_{(300)Ti_5Si_3} = 2\theta_{\text{эксп.}(300)Ti_5Si_3} - 2\theta_{\text{корр.}} = 42.0411^\circ - (-0.0296^\circ) = 42.0707^\circ$$

$$d_{(300)Ti_5Si_3} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{42.0707}{2})} = 2.146 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(211)Ti_5Si_3} = 2\theta_{\text{эксп.}(211)Ti_5Si_3} - 2\theta_{\text{корр.}} = 40.9413^\circ - (-0.0296^\circ) = 40.9709^\circ$$

$$d_{(211)Ti_5Si_3} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{40.9709}{2})} = 2.201 \text{ \AA}$$

Находим параметр  $a$ :

$$a = d_{300} \cdot \sqrt{12} = 2.146 \cdot \sqrt{12} = 7.434 \text{ \AA} = 0.7434 \text{ нм}$$

Находим параметр  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2.201^2} - \frac{28}{3 \cdot 7.434^2}}} = 5.1613 \text{ \AA} = 0.5161 \text{ нм}$$

Объемы элементарных ячеек фаз  $\alpha$ -Ti и  $Ti_5Si_3$  вычисляли по формуле для гексагональной сингонии:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c,$$

где  $a$  и  $c$  – параметры кристаллической решетки, рассчитанные выше.